

大学等との共同研究に関する  
平成13年度研究概要報告

(核燃料サイクル公募型研究及び先行基礎工学研究を除く)

2002年7月

核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

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

2002

大学等との共同研究に関する平成13年度研究概要報告  
(核燃料サイクル公募型研究及び先行基礎工学研究を除く)

報告者 テーマ一覧参照  
編集 技術展開部 技術協力課

要 旨

機構は、機構が取り組む研究開発プロジェクトに関する基礎・基盤的研究を大学及び研究機関(以下「大学等」という。)との研究協力を図り進めている。

本報告書は、平成13年度に実施した大学等との共同研究10件の実施結果についてその概要をまとめたものである。

なお、本報告書には、核燃料サイクル公募型研究及び先行基礎工学研究により進めている大学等との共同研究については除いている。

— 目 次 —

1. 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究テーマ一覧	i
2. 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告	
(1) 核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究-II	1
(2) ナトリウム液滴の燃焼挙動に関する研究	7
(3) FBR プラントにおけるき裂進展評価手法の高度化に関する研究(Phase II)	12
(4) 蒸発器ヘリカルコイル内気液二相流の多次元解析	15
(5) 流動鉛ピスマス共晶合金腐食試験技術に関する共同研究	19
(6) ルテニウムの高レベル放射性廃液からの分離及び 融体中の挙動に関する共同研究	25
(7) 高出力ミリ波セラミックス焼結法による制御棒材の改良と長寿命化	31
(8) 高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明に向けた疲労試験装置の開発	34
(9) 酸素濃度制御下 LBE 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究	38
(10) 極低酸素ポテンシャル下 LBE 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究	44

## 1. 大学等との共同研究に関する平成13年度研究テーマ一覧

# 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究テーマ一覧

・・・平成 13 年度で終了した研究テーマ

No.	研究テーマ	機構側担当箇所	機構側研究者	大学側研究者 所属機関・氏名	契約期間
1	核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究-II	大洗 システム部 再処理 Gr	紙谷 正仁	京都大学 原子炉実験所 助教授 山名 元 助手 藤井 俊行	平成 12 年度 ～ 平成 14 年度
2	ナトリウム液滴の燃焼挙動に関する研究	大洗 技開部 熱化学 Gr	大野 修司	東邦大学 理学部 物理学科 教授 佐藤 研二	平成 12 年度 ～ 平成 13 年度 終了
3	FBR プラントにおけるき裂進展評価手法の高度化に関する研究 (Phase II)	敦賀 国際センター 機器開発 Gr	橋本 貴司	福井大学 工学部 機械工学科 助教授 飯井 俊行	平成 13 年度 ～ 平成 15 年度
4	蒸発器ヘリカルコイル内気液二相流の多次元解析	敦賀 国際センター システム評価 Gr	吉川 信司 遠藤 昭 戸田 信一	福井大学 工学部 機械工学科 教授 山本 富士夫 助教授 村井 祐一	平成 12 年度 ～ 平成 14 年度
5	流動鉛ピスマス共晶合金腐食試験技術に関する共同研究	大洗 技開部 材料研 Gr	古川 智弘	東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 関本 博 助教授 高橋 実	平成 13 年度 ～ 平成 14 年度
6	ルテニウムの高レベル放射性廃液からの分離及び融体中の挙動に関する共同研究	東海 再処理センター 環境保全部 処理第三課	小高 亮	京都大学 理研 科学研究科 教授 岩瀬 正則	平成 13 年度 ～ 平成 13 年度 終了
7	高出力ミリ波セラミックス焼結法による制御棒材の改良と長寿命化	敦賀 国際センター 炉心技術開発 Gr	北野 彰洋	福井大学 遠赤外線領域開発研究センター 教授 出原 敏孝 助教授 小川 勇 助教授 光藤 誠太郎	平成 12 年度 ～ 平成 14 年度
8	高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明に向けた疲労試験装置の開発	敦賀 国際センター 機器開発 Gr	橋本 貴司	福井大学 工学部 機械工学科 教授 服部 修次 助手 伊藤 隆基	平成 13 年度 ～ 平成 13 年度 終了
9	酸素濃度制御下 LBE 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究	大洗 技開部 材料研 Gr	古川 智弘	関西大学 工学部 材料工学科 教授 大石 敏雄 専任講師 市井 一男	平成 13 年度 ～ 平成 15 年度
10	極低酸素ポテンシャル下 LBE 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究	大洗 技開部 材料研 Gr	古川 智弘	名古屋大学 難処理人工物研究センター 教授 藤沢 敏治 助手 佐野 浩行	平成 14 年度 ～ 平成 15 年度

## 2. 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告

大学等との共同研究に関する平成13年度概要報告書

研究協力テーマ	核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大 学 側</td> <td colspan="3">京都大学 原子炉実験所 助教授 山名 元, 助手 藤井 俊行</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="3">大洗工学センター システム技術開発部 再処理システムGr 副主研 紙谷 正仁</td> </tr> </table>			大 学 側	京都大学 原子炉実験所 助教授 山名 元, 助手 藤井 俊行			機 構 側	大洗工学センター システム技術開発部 再処理システムGr 副主研 紙谷 正仁		
大 学 側	京都大学 原子炉実験所 助教授 山名 元, 助手 藤井 俊行										
機 構 側	大洗工学センター システム技術開発部 再処理システムGr 副主研 紙谷 正仁										
研究実施場所	京都大学 原子炉実験所										
通算研究期間 (予定)	平成12年7月～ 平成15年3月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成13年8月～ 平成14年3月								
協 力 形 態	<input type="checkbox"/> 客員研究員 <input type="checkbox"/> 研究生の受入れ <input checked="" type="checkbox"/> 共同研究										
<p>【研究目的】</p> <p>核燃料のリサイクルシステム内における核種の移行に関し、特にこれまでデータが少なかった放射能は低い収率の大きい核種について、その移行率のデータを収集することにより、より根拠のはっきりした精度の高い設計に資することを目的に、本件を実施する。</p>											
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>本件では、放射能は低い収率の大きい核種（Pd、Mo、Te等）に関し、原子炉による放射化分析が可能であるという利点を活かし、リサイクルプロセス内におけるそれら核種の移行率を評価するための試験を実施し、移行率の代表値となるデータ集の作成を行う。また、これらの試験に際しては、オフガス系への移行率や廃棄物への移行率に関しても、併せて測定、評価を行う。</p>											
<p>【使用主要施設】</p> <p>京都大学 研究用原子炉（KUR） 圧気輸送管ステーション Pn-2（京大炉・ホットラボトリ）</p>											



【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 12 年度は、天然ウランを中性子照射して得られた FP をトレーサとして有効に利用し、TRUEX、PUREX 条件下における FP の抽出実験を実施した。またステンレス等の再処理機器構造材を用いて、FP を含む硝酸溶液への浸漬実験を実施した。

平成 13 年度は溶解工程でのテルル、ルテニウム、セシウム、ヨウ素のオフガス移行に関する知見を得た。

【研究成果（当該年度）】

**137Cs を用いた飛沫移行量の測定**

実験において観測された単位時間当たりの飛沫の移行量の結果を、表 1 に示す。

Run1-8 までの結果、いずれも  $^{137}\text{Cs}$  の移行は観察されず、Run1-8 の条件での飛沫移行量は検出限界量以下であったと考えられる。検出下限値は、 $\gamma$  スペクトルにおける 661keV 光電ピーク領域のバックグラウンドの統計誤差に相当する値である。サンプル採取時間を長くとした、Run9 においてだけ、有意な量の  $^{137}\text{Cs}$  が検出された。Run9 の結果より得られた移行量は、 $(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-11}$  l/min である。 $^{137}\text{Cs}$  は 30℃、3M 硝酸条件下ではほとんど揮発しないので、この値は、バブリングによる蒸発原液からの液滴の飛散によるものであると考えられる。以上の結果より、本実験条件での飛沫移行量は非常に小さく、揮発実験における「ミスト混入による寄与分」は無視できるほど小さいことを確認した。

なお、Run7-9 においては、トラップ後段に孔径 0.20  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターを設置しているが、いずれのフィルターにおいても放射能の検出は認められなかった。

表 1  $^{137}\text{Cs}$  の移行量

Run No.	温度(℃)	流速(l/h)	フィルター, トラップ	移行量(l/min)
1	30	2.9	PTFE 0.20 $\mu\text{m}$	$< 8.1 \times 10^{-11}$
2	30	2.9	PTFE 0.20 $\mu\text{m}$	$< 6.5 \times 10^{-11}$
3	30	3.2	PTFE 0.20 $\mu\text{m}$	$< 7.1 \times 10^{-11}$
4	30	6.5	PTFE 0.20 $\mu\text{m}$	$< 6.7 \times 10^{-11}$
5	30	11.3	PTFE 0.20 $\mu\text{m}$	$< 6.8 \times 10^{-11}$
6	30	11.3	PTFE 0.45 $\mu\text{m}$	$< 6.7 \times 10^{-11}$
7	90	3.2	コールドトラップ	$< 7.9 \times 10^{-11}$
8	90	11.3	コールドトラップ	$< 6.3 \times 10^{-11}$
9	30	11.3	石英ウール	$(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-11}$

実験結果（別添 1、2 を参照）より得られた知見は以下の通りである。

## Te, Ru, Cs, I の揮発率の測定

$^{121}\text{Te}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{131}\text{I}$  の揮発率の測定/評価結果を表 2 に示す。

表 2  $^{121}\text{Te}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の揮発率

Run No.	$^{121}\text{Te} (\times 10^{-5})$	$^{103}\text{Ru} (\times 10^{-4})$	$^{131}\text{I} (\times 10^{-2})$	$^{137}\text{Cs} (\times 10^{-6})$
AVG10 - 12	$3.2 \pm 6.0$	$11 \pm 5.5$	$120 \pm 59$	$15 \pm 7.9$
13	$1.5 \pm 1.4$	$3.2 \pm 2.1$	NR	$5.3 \pm 2.5$
14	$3.6 \pm 2.0$	$6.3 \pm 3.7$	$28 \pm 19$	$1.0 \pm 0.5$
15	$1.6 \pm 1.6$	$8.1 \pm 1.1$	NR	$31 \pm 2.3$
16	$7.7 \pm 2.6$	$810 \pm 100$	NR	$48 \pm 5.2$
17	$26 \pm 20$	$3800 \pm 400$	$5.7 \pm 6.0$	$34 \pm 24$
18	$4.0 \pm 27$	$280 \pm 120$	NR	$20 \pm 42$

注 : AVG10-12 は, Run10-12 の平均の結果を示す。

NR : Not Recognized(検出限界未満)

また, 結果を図示したものを図 1 に示す。横軸には Run No.と蒸発原液の硝酸濃度を記載した。

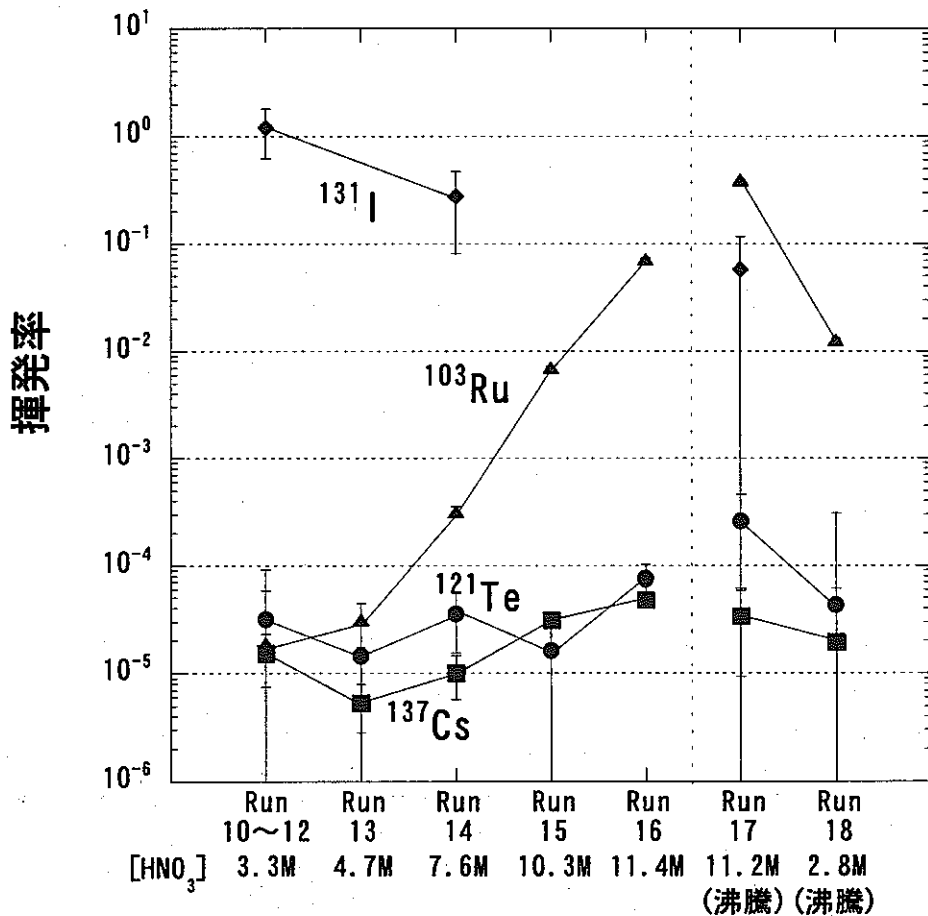


図 1  $^{121}\text{Te}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の揮発率

## Iの揮発性

硝酸溶液中ではIは次の平衡状態にある。



Iの揮発性化学種は $I_2$ である。Iは、溶液の酸化性が高いほど酸化されて $IO_3^-$ イオンになるため、硝酸濃度の増加に伴い、Iは揮発性を失うと考えられる。図1におけるRun(AVG10-12)とRun14の結果は、この傾向を顕著に示している。

## Ruの揮発性

Ruは $RuO_4$ となることで揮発性を持つ。硝酸溶液中でRuは、ニトロシルルテニウムが $NO_3^-$ および $NO_2^-$ を配位した錯体として溶存しており、これら錯体は $RuNO(NO_3)_x(NO_2)_y(OH)_z(H_2O)_{5-x-y-z}^{3-x-y-z}$ と表すことができる。硝酸溶液中の主たる溶存種としては、 $RuNO(NO_3)_3$ が解離した $RuNO^{3+}$ が広く知られている。Ruの揮発性が硝酸濃度の増加に伴って増加したのは、3価のニトロシルルテニウム錯体が、 $HNO_3$ によって酸化されて、8価の $RuO_4$ になったためと考えられる。 $RuO_4$ は非常に高い揮発性を有した化合物である。高酸性度領域で高温(90℃～沸点)での条件である本実験では、 $RuO_4$ を生成する為の充分高い酸化還元電位が得られると考えられる。

蒸発原液の硝酸濃度が増すにつれてRuの揮発率が増加したことは、 $RuO_4$ の生成量が増加したことに寄ると考えられる。Run16の移行率はRun(AVG10-12)の移行率の約4000倍大きな値を示したが、Ruの揮発挙動が、 $HNO_3$ の濃度増加による酸化性の増加に大きく影響されたことが分かる。

Ruの揮発率は運転温度にも強い影響を受ける。 $RuO_4$ の沸点は100.8℃であるため、硝酸溶液の沸騰条件下では $RuO_4$ の蒸気圧は1気圧に近くなると考えられ、蒸発原液を沸騰させたRun17, 18ではより高い移行率が得られたことは妥当である。

## Csの揮発性

Csは準揮発性の元素であるが、その酸化物の揮発性は沸点付近のような低い温度ではあまり高くない。したがって、Csの揮発は、か焼されるような高温の条件下で認められるものであり、硝酸溶液からの揮発性は通常考慮されない。本研究ではしかしながら、蒸発原液の硝酸濃度が増加するにつれ、少ないながらも揮発率の増加を確認した。移行の際の化学形が酸化物であるのか、硝酸塩であるのか、その他の化学形であるのかは、本研究では不明である。今後の研究が期待される。

## Teの揮発性

図2より $^{121}Te$ の移行率は $^{137}Cs$ と同程度であった。しかしながら、本研究で用いた放射性Teの $\gamma$ 線強度を考慮すると、揮発率 $=2 \times 10^{-5}$ 程度が検出限界である。明らかな移行が確認できるのは、最も酸性度の高い条件のRun16, 17のみであった。

Teは、高い揮発性を持つ $SeO_3$ との化学的な類似性から推測すると、 $TeO_3$ として揮発性を有すると考えられる。本実験系の酸性度領域では、低い酸化還元電位条件下では $HTeO_2^+$ 、 $Te^{4+}$ として溶存し、高い酸化還元電位条件下では6価の $H_2TeO_4$ として溶存することがわかる。よって、Teの揮発率が高硝酸濃度条件下で確認されたのは、硝酸溶液中でTeが6価に酸化されて $H_2TeO_4$ となり、これが $TeO_3$ となったためと推測される。

本実験の硝酸濃度条件下においてTeが6価の $H_2TeO_4$ に酸化された状態にあることは確かであるが、これが $TeO_3$ に変化する反応の平衡条件や反応速度についてはまったく情報がない。硝酸濃度の増加に伴って揮発率がわずかながら増したという実験結果は、 $H_2TeO_4$ の

TeO<sub>3</sub> への変換（脱水反応）の平衡反応あるいはその反応速度が、硝酸濃度の増加によって TeO<sub>3</sub> の生成に好ましい側にシフトしたものである可能性が高い。

TeO<sub>3</sub> の蒸気圧のデータの報告値はないが、Te は Se と同族元素であるため、TeO<sub>3</sub> の蒸気圧は SeO<sub>3</sub> と近い値であるのではないかと考えられる。一方、図 2 の Te の揮発率の低さを考慮すると、TeO<sub>3</sub> の蒸気圧が SeO<sub>3</sub> の蒸気圧よりもはるかに低い可能性も否定できない。いずれにせよ、Te の硝酸溶液からの揮発性は低く、溶解プロセス中でのオフガス移行の影響は大変小さいことがわかる。

### 多量の塩の共存条件における <sup>121</sup>Te の揮発実験

再処理工程では硝酸溶液中に 2M 程度の溶質(U)が含まれるため、準揮発性放射性核種の活量は HNO<sub>3</sub> のみの実験系とは大きく異なる。そこで、高濃度の溶質（塩）を含んだ系の <sup>121</sup>Te の揮発率を研究した。多量の UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を共存させることが実験的に困難であるため、溶質としては、代替として硝酸亜鉛 (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) を用いた。Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は、活量係数のイオン強度依存性に関して、UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と似た傾向をもつ塩として、活量計算のための固有のパラメーターが UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> とほぼ等しいという観点から、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を選定した。

表 3 に Zn 共存条件での <sup>121</sup>Te, <sup>103</sup>Ru, <sup>131</sup>I, <sup>137</sup>Cs の揮発率を示す。

表 3 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 共存条件での <sup>121</sup>Te, <sup>103</sup>Ru, <sup>131</sup>I, <sup>137</sup>Cs の揮発率

Run No.	<sup>121</sup> Te (×10 <sup>-4</sup> )	<sup>103</sup> Ru (×10 <sup>-3</sup> )	<sup>131</sup> I	<sup>137</sup> Cs (×10 <sup>-5</sup> )
19	NR	5.6 ± 3.7	NR	0.16 ± 2.8
20	1.6 ± 1.2	1.0 ± 3.9	NR	NR
21	NR	NR	NR	NR
22	1.3 ± 2.9	6.0 ± 4.1	0.30 ± 1.0	NR

また、図 2 に Zn 共存系(Run19-22)と非共存系(Run10-18)の結果を図示する。横軸は蒸発原液中での酸性度とする。

図 2 では、Zn 共存系における <sup>121</sup>Te, <sup>103</sup>Ru の揮発率は、Zn 非共存系における揮発率の 10 倍程度大きな値を示した。このことは、多量の Zn が共存することにより、各核種の活量係数が増大していることを示唆する。高濃度の塩が混在する場合、各核種の活量係数はその塩の活量変化に近い値、傾向をあらわす。従って各核種の活量係数が増大している可能性は高いと考えられる。

溶解プロセスを模擬した核種のオフガス移行を研究する際には、高濃度溶質共存条件下での揮発挙動を詳細に研究する必要がある。純粋な HNO<sub>3</sub> のみを用いた実験によって得られた揮発率を、実際の溶解プロセスに転用した場合、核種の移行率を過小評価する可能性がある。

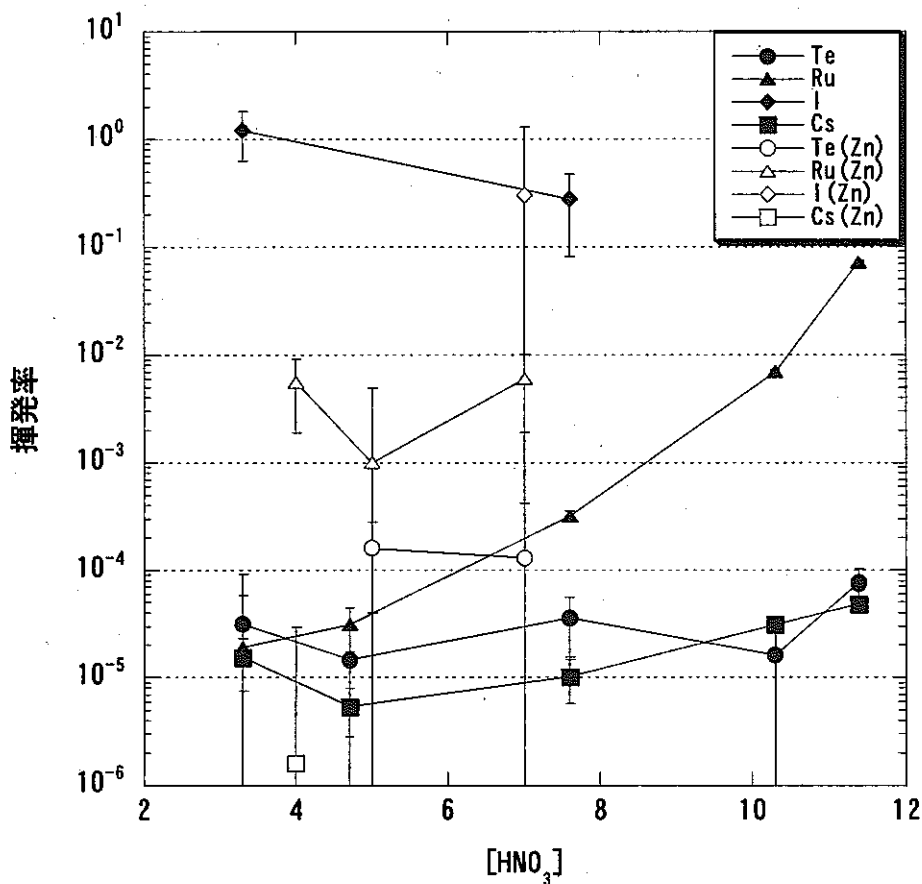


図2 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 共存条件での <sup>121</sup>Te, <sup>103</sup>Ru, <sup>131</sup>I, <sup>137</sup>Cs の揮発率

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 14 年度は溶解工程（40℃程度）における各核種の挙動評価を実施する予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

Toshiyuki FUJII, Hajimu YAMANA, Koichi TAKAMIYA, Masayuki WATANABE  
and Hirotake MORIYAMA

“Adsorption of Fission Products on a Metal Surface in Nitric Acid Solutions.  
Radiochemical Study Using a Multitracer.”

*J. Radioanal. Nucl. Chem.*, submitted.

## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	ナトリウム液滴の燃焼挙動に関する研究										
研究者所属、氏名	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">大 学 側</td> <td colspan="3">東邦大学 理学部 物理学科 教授 佐藤 研二</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td colspan="3">大洗工学センター 要素技術開発部 熱化学安全試験グループ 副主研 大野 修司, 堂田 哲広, SL 宮原 信哉</td> </tr> </table>			大 学 側	東邦大学 理学部 物理学科 教授 佐藤 研二			機 構 側	大洗工学センター 要素技術開発部 熱化学安全試験グループ 副主研 大野 修司, 堂田 哲広, SL 宮原 信哉		
大 学 側	東邦大学 理学部 物理学科 教授 佐藤 研二										
機 構 側	大洗工学センター 要素技術開発部 熱化学安全試験グループ 副主研 大野 修司, 堂田 哲広, SL 宮原 信哉										
研究実施場所	東邦大学 理学部 物理学科 機構 大洗工学センター 高速炉安全性第3試験室										
通算研究期間 (予定)	平成 12 年 6 月 ~ 平成 14 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 13 年 7 月 ~ 平成 14 年 3 月								
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>ナトリウム液滴燃焼挙動の現象論的解明に向けて、液滴の着火挙動、着火後の燃焼挙動、落下挙動及び燃焼に伴う落下挙動の変化を把握することを目的とする。</p>											
<p><b>【研究内容（概要）】</b></p> <p>(1) 静止ナトリウム液滴燃焼実験（東邦大学実施分） ナトリウムの静止液滴を対象に、気流速度や液滴初期温度を変えた条件で燃焼させる実験を実施し、液滴の着火挙動及び着火後の燃焼挙動を調べる。</p> <p>(2) ナトリウム液滴落下燃焼実験（機構実施分） 落下距離、液滴直径、液滴初期温度等を変えた条件で単一液滴を落下燃焼させる実験を実施し、燃焼速度や燃焼によって生じる落下速度の変化などの挙動を調べる。</p>											
<p><b>【使用主要施設】</b></p> <p>東邦大学 静止液滴燃焼基礎実験装置 機構 大洗工学センター高速炉安全性第3試験室 落下液滴燃焼実験装置</p>											

【進捗状況（当該年度までの概要）】

(1) 静止ナトリウム液滴燃焼実験（東邦大学実施分）

平成 12 年度は、静止ナトリウム液滴の着火時及び燃焼過程での液滴温度や火炎温度を計測する方法を検討し、計測システムの考案・製作及び機能確認試験を実施した。

平成 13 年度は、微細熱電対を用いた温度計測システムの性能向上とノイズ対策、ナトリウム液滴生成系の改善を行った後に、ナトリウム静止液滴が着火燃焼する時の高速映像と温度の同時記録を実施した。

(2) ナトリウム液滴落下燃焼実験（機構実施分）

平成 12 年度は、最大落下距離約 8m の大型試験装置の準備及びナトリウム供給方法の改善を行った後に、落下高さを変えた実験を 2 回実施した。

平成 13 年度は、落下高さを変え、初期液滴温度を変えた実験を 3 回実施した。実験結果から課題を抽出し、測定方法の改善、測定装置の改造及び性能試験を実施した。

【研究成果（当該年度）】

(1) 静止ナトリウム液滴燃焼実験（東邦大学実施分）

- ・パルスモーター、専用制御装置、遅延装置を組み合わせ、熱電対の移動開始遅れ時間（液滴周囲ガラス管取り外しによる空気への暴露開始からの時間；0.1s 毎）、移動速度（例：40～100mm/s）、移動距離をほぼ任意に設定できるシステムを構築し、その動作を確認した。
- ・不活性雰囲気中でノズル先端に懸垂させた未酸化のナトリウム液滴に対して、高温接点を含む素線部分を水平に張った R 型微細熱電対（素線径 20 $\mu$ m、シリカコーティング実施）を液滴内部に挿入し温度測定ができることを確認した。また、電解コンデンサの熱電対回路への並列取り付けがノイズ低減に効果のあることがわかった。
- ・ナトリウム液滴生成系の保護用ヘリウムガスラインのシール性を高めて周囲空気からヘリウム流中への酸素の拡散・巻き込みを抑制するための改善を行った結果、液滴成長中に形成される酸化被膜が従来にくらべ格段に少なくなり、良好な着火燃焼現象を安定に実現できるようになった。
- ・着火燃焼現象の温度測定では、原因が特定できないノイズの発生、空気への暴露直後の急速な酸化被膜生成による熱電対の液滴内部への挿入の困難等の問題が生じたが、液滴表面または表面近傍の気相中の温度の時間変化を高速ビデオ映像と対応する形で記録できた。液滴上部での測定結果例を図 1.1 に示す（初期液滴温度 315 $^{\circ}$ C、液滴直径 3.5 mm、空気流速約 20cm/s）。横軸はガラス管の動き始めからの時間を示す。熱電対は液滴から約 20mm 離れた位置から 0.6s で液滴表面付近に到達しているが、この時刻の表面は酸化膜で覆われている。温度は時間とともに増加しやがてより急激な温度上昇に移行する。急上昇途中で液滴表面酸化膜の溶融が始まり、2.5s 付近で気相で発光が始まる。上昇中の温度はナトリウムの沸点（約 880 $^{\circ}$ C）を大きく超えており、この時点で測定された温度は表面近傍の気相での値を示していると考えられる。温度の変化率の最大値は約 2000K/s であり大きな温度上昇速度の部分が存在することがわかる。1300 $^{\circ}$ C 付近から細かい温度変動が記録され、その直後に熱電対素線が溶融断線し以降の測定が不能となっている。

現段階では、ノイズ除去の課題がまだ完全に解決しておらず、また熱電対表面のコーティングの効果と影響についても検討の余地があるが、時間応答性の良い測定結果が得られており、着火から燃焼に至る場での温度測定の基本的な手法は確立されたものと考えられる。

(2) ナトリウム液滴落下燃焼実験（機構実施分）

落下液滴燃焼実験装置を用いて、液滴生成ノズル外径 1mm、ナトリウム液滴初期温度 350 $^{\circ}$ C 及び 500 $^{\circ}$ C の条件で落下液滴燃焼実験を計 3 回（350 $^{\circ}$ C 2 回、500 $^{\circ}$ C 1 回）実施した。液滴初期温度 350 $^{\circ}$ C 実験は、実験開始後まもなくノズルが閉塞して液滴が生成されなくなったため中断した。液滴初期温度 500 $^{\circ}$ C 実験では、液滴の落下距離を 0.4m、0.5m、0.6m、0.7m、0.8m、0.9m、1m、2m、4m、6m、8m と変化させて落下時間と燃焼量の測定を行った。

### 落下速度評価

落下開始時刻と液滴回収時刻をビデオカメラを用いて測定し、その時間差を落下時間とした。測定結果を図 2.1 に示す。液滴の落下運動を剛体球の落下運動と仮定した計算値（パラメータである初期液滴質量、初期液滴温度、反応生成物割合を変化させた）は、測定値に比べ、約 12%短い落下時間を示した。この結果を受け、次年度は落下時間測定用スリットレーザ式粒子通過検出計、液滴抗力の評価に関わる液滴形状撮影用高速度カメラを導入する。本年度は、導入に向けて粒子通過検出計の設置及び液滴形状撮影用高速度カメラの性能試験を実施した。図 2.2 に、高速度カメラの性能試験として実施した際に撮影した写真（ビスとナットを組み合わせたものを自由落下させ、約 8m 落下した時に撮影）を示す。

### 燃焼量評価

液滴を任意の落下距離で流動パラフィンの入った容器に回収し、原子吸光分析によって回収液滴に含まれるナトリウム量を測定した。図 2.3 に落下時間に対する回収ナトリウム量を示す。燃焼量（＝初期液滴質量－回収 Na 量）の評価に、初期液滴質量として過去の実験での平均値 51.04mg を用いると、落下開始から 0.5 秒程度までは液滴質量が増減し、測定に必要な精度が得られていない。これらを改善するためには、液滴初期質量（又は初期径）測定及び回収 Na 量測定の精度向上が必要である。初期液滴径測定装置のライティング調整を行い、性能試験（4mmΦ、6mmΦ、8mmΦ の SUS 球の落下試験）で、最大 0.5%（4mmΦ）最小 0.07%（8mmΦ）の相対誤差で測定できる事を確認した。図 2.4 に SUS 球の径測定画面を示す。液滴回収装置は、これまで液体の流動パラフィンに落下ナトリウム液滴を回収していたが、回収時に液滴が分裂及び発火することによって測定がばらつくことが考えられるため、アルゴンガスを流動パラフィンに吹き込むことによって液面上にクッションの役割をする泡層を形成させる方法を試み、性能試験によって 5cm 厚の細かな泡層の形成、また、回収容器内をアルゴンガスによって不活性化できる事を確認した（図 2.5）。

### 着火遅れ時間の測定法の考案

着火遅れ時間を高速度カメラで測定する方法を検討し、4mmΦ の SUS 球を用いた模擬実験によって、液滴生成ノズルから着火予想地点まで SUS 球を認識できることを確認した。図 2.6 に落下する SUS 球を着火予想地点（落下距離約 70cm）で撮影した画像を示す。

### 【今後の予定（翌年度以降の概要）】又は【成果の反映状況】

平成 14 年度は、これまでに開発・改良・整備してきた実験技術を活用し、静止液滴が着火燃焼する際の温度挙動測定データ、落下液滴を対象とした燃焼量・落下時間・着火遅れ時間の測定データを取得する予定である。

### 【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

#### 平成 11 年度

- (1) 佐藤、静止ナトリウム液滴燃焼基礎実験（Ⅱ）、JNC TJ9400 99-011、1999 年 10 月
- (2) 大野他、ナトリウム液滴落下燃焼実験（2）－ASSCOPS の液滴燃焼モデルの評価－、JNC TN9400 99-079、1999 年 10 月
- (3) 佐藤他、静止ナトリウム液滴の自発着火過程の観察、第 37 回燃焼シンポジウム D332、1999 年 12 月
- (4) 大野他、ナトリウム液滴の落下燃焼挙動に関する実験研究（第 2 報）、第 37 回燃焼シンポジウム D333、1999 年 12 月

#### 平成 12 年度

なし

#### 平成 13 年度

平成 14 年度前半に得られた成果と合わせ、第 40 回燃焼シンポジウムに発表予定。



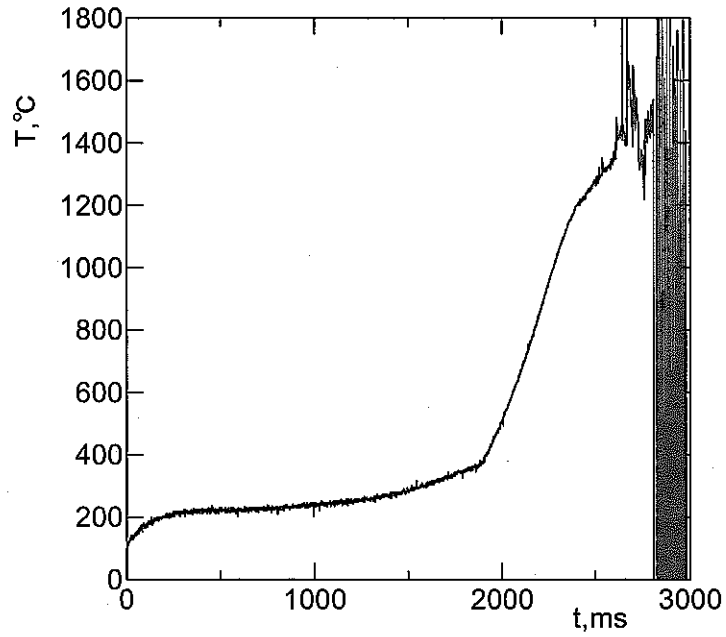


図 1.1 ナトリウム静止液滴が空気中で着火燃焼する際の温度測定結果例

- ・ 熱電対位置 : 液滴表面または液滴近傍気相
- ・ 熱電対データ収録周期 : 1.14ms
- ・ 600ms 付近 : 熱電対が液滴表面付近に到達して静止
- ・ 2200ms 付近 : 液滴表面酸化膜の溶融が開始
- ・ 2500ms 付近 : 気相で発光が開始

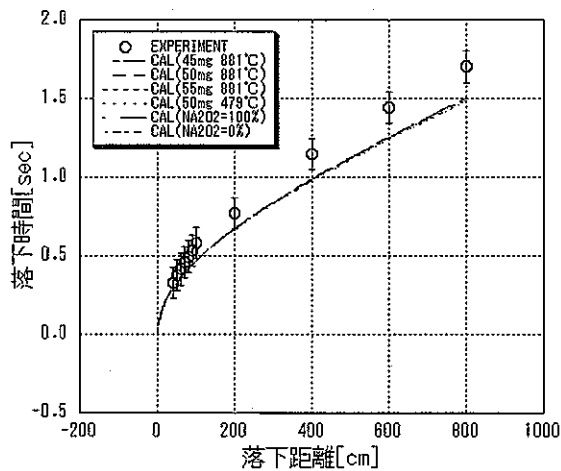


図 2.1 液滴の落下運動

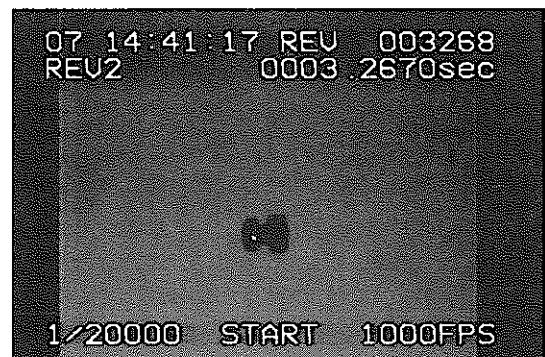


図 2.2 落下物の高速度カメラによる撮影 (ビスとナット)

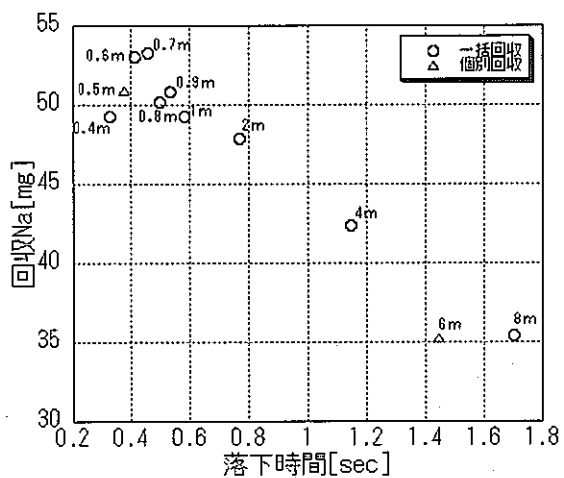


図 2.3 回収ナトリウム量

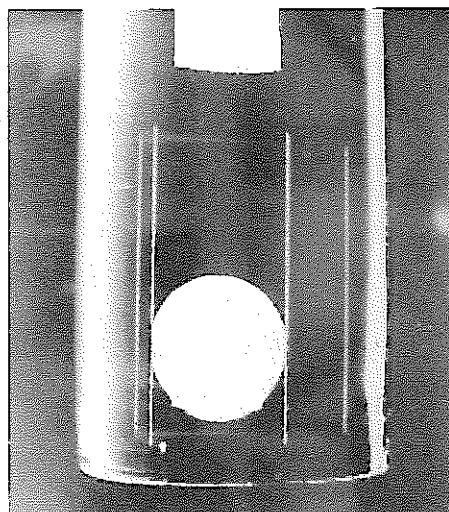


図 2.4 初期径測定

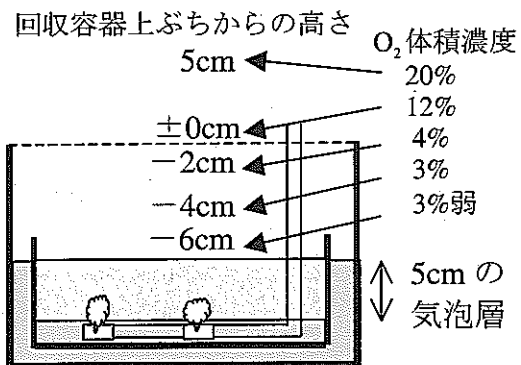


図 2.5 泡状パラフィンの液滴回収装置



図 2.6 着火遅れ時間測定

## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	FBR プラントにおけるき裂進展評価手法の高度化に関する研究 (Phase II)						
研究者所属、氏名	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">大 学 側</td> <td>福井大学 工学部 機械工学科 助教授 飯井 俊行</td> </tr> <tr> <td>機 構 側</td> <td>敦賀本部 国際技術センター プラント機器技術開発Gr GL 渡士 克己, 土井 基尾, 研究員 橋本 貴司</td> </tr> </table>			大 学 側	福井大学 工学部 機械工学科 助教授 飯井 俊行	機 構 側	敦賀本部 国際技術センター プラント機器技術開発Gr GL 渡士 克己, 土井 基尾, 研究員 橋本 貴司
大 学 側	福井大学 工学部 機械工学科 助教授 飯井 俊行						
機 構 側	敦賀本部 国際技術センター プラント機器技術開発Gr GL 渡士 克己, 土井 基尾, 研究員 橋本 貴司						
研究実施場所	福井大学 工学部 機械工学科 材料工学実験室						
通算研究期間 (予定)	平成 13 年 6 月 ~ 平成 16 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 13 年 6 月 ~ 平成 14 年 3 月				
<p><b>【研究目的】</b></p> <p>FBR プラント維持基準のための基盤技術整備として各種三次元き裂の健全性評価方法の調査研究及び熱応力下疲労き裂進展挙動の評価を実施し、き裂進展評価手法の高度化を進めること。</p>							
<p><b>【研究内容 (概要)】</b></p> <p>原子力機器は、き裂の発生を防止することを目的とした技術基準により設計・維持されている。しかしながら、現実には機器設計荷重と実働荷重、特に熱応力の違いによりき裂が発生し破損に至ったケースが何度となく存在する。また、最近の動向として、軽水炉については検査・評価・補修から構成されるプラント維持基準のうちき裂進展評価を含む評価部分が日本機械学会より JSME S NA1-2000「発電用原子力設備規格維持規格」が発行された。今後 FBR のプラント維持基準を立案していく場合にもき裂進展評価手法を早急に確立する必要があるが、それには軽水炉において負荷形態として考慮されていないクリープ疲労を加味したき裂進展挙動の基礎データが不可欠であると考え、平成 12 年度に共同研究「FBR プラントにおけるき裂進展評価手法の高度化に関する研究」を実施した。</p> <p>Phase II では、平成 12 年度の共同研究で得られた成果をもとに、三年間の予定で FBR プラントの維持規格立案に向け具体的展開を図るべく、クリープ域にて想定すべきき裂の健全性評価手法の調査・開発および熱応力下疲労き裂進展挙動の評価（特に評価不要欠陥選定の基礎となる低荷重域のき裂進展データ取得）を実施し、き裂進展評価手法の高度化を進める。</p>							
<p><b>【使用主要施設】</b></p> <p>福井大学 大容量高速疲労き裂進展試験システム</p>							

### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

13年度は12年度の共同研究で得られた成果をもとに、クリープ域にて想定すべきき裂の健全性評価手法の調査・検討および熱応力下疲労き裂進展挙動の評価（特に評価不要欠陥選定の基礎となる低荷重域のき裂進展データ取得）を実施し、き裂進展評価手法の高度化を進めた。

### 【研究成果（当該年度）】

具体的な成果は以下の通り。

#### (1) 亀甲状欠陥の強度評価手法の開発

本年度はまず亀甲状欠陥の定義を明らかにし、そしてこれを複数欠陥としてモデル化する方針を定めた。そしてこの方針のもとに、円筒内表面の軸・周方向複数き裂の既存K値解の調査を行った。そして円筒内表面軸方向複数き裂についてはK値解が存在するものの周方向複数き裂についてはK値解を見つけえなかった。モデル化した亀甲状き裂が軸方向複数き裂、周方向複数き裂各々が独立に存在する場合と同じと考えてよいことを破面調査により確認した後、現状にて解が存在しない周方向複数き裂の各種荷重条件下K値解を求める方針とした。

#### (2) クリープ疲労き裂進展評価手法の高度化

本年度はクリープ・疲労き裂進展評価手法に絞った調査を開始し、手始めに機構作成の「高速増殖大型炉機器・配管に対する欠陥評価指針の検討（その1）」を維持規格にしていく場合の問題点について検討した。その結果、今後安全率の設定・簡易評価法の適用限界の設定・亀甲状欠陥のモデル化および評価方法・簡易評価法の基本となるK値解の整備について検討する必要がある、との結果を得た。

#### (3) 熱応力下疲労き裂進展挙動の評価

熱応力対策が十分に施されたFBRプラントを念頭におき、熱応力下疲労き裂進展挙動を精度よく推定するため、低荷重域の疲労き裂進展データを取得した。本年度は第一段階として炭素鋼(S55C, HT60, SS400)、ステンレス鋼(SUS304)についてデータを得た。き裂閉口が生じない結果、疲労き裂進展抵抗の上限値に近いデータが得られることを期待し、ASTM E647に準じ $K_{max}$  = 一定試験法により実験を行った。

得られたデータをJSME軽水炉プラント維持規格の評価線図(大気中)と比較した結果、今回のデータはこの線図の上限にほぼ対応していることが確認できた。また、SUS304材については機構の高温データとも比較を行い、機構データを低 $\Delta J$ 側へ外挿しき裂進展評価に使用することが安全側の評価であると判断した(図1)。機構データは図に斜線部として示している。

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

本年度の成果を踏まえ、平成14年度および15年度に次の内容について研究を継続して実施する。

- (1) 亀甲状欠陥の強度評価手法の開発  
 亀甲状き裂が軸方向複数き裂，周方向複数き裂各々が独立に存在する場合と同じと考えてよいことを破面調査により確認し，その後現状にて解が存在しない周方向複数き裂の各種荷重条件下K値解を求める。
- (2) クリープ疲労き裂進展評価手法の高度化  
 機構作成の「欠陥評価指針の検討」についての検討に引き続き英国等のクリープ疲労き裂進展評価手法の調査検討を行い，き裂進展評価手法の高度化を進める。
- (3) 熱応力下疲労き裂進展挙動の評価  
 引き続き試験鋼種を増やし，FBRプラント維持規格作成のための基礎データを蓄積する。

【レポート，学会誌・国際会議への発表論文等】

JNC TY4400（登録準備中）

「FBRプラントにおけるき裂進展評価手法の高度化に関する研究（Phase II）」平成13年度

別添資料

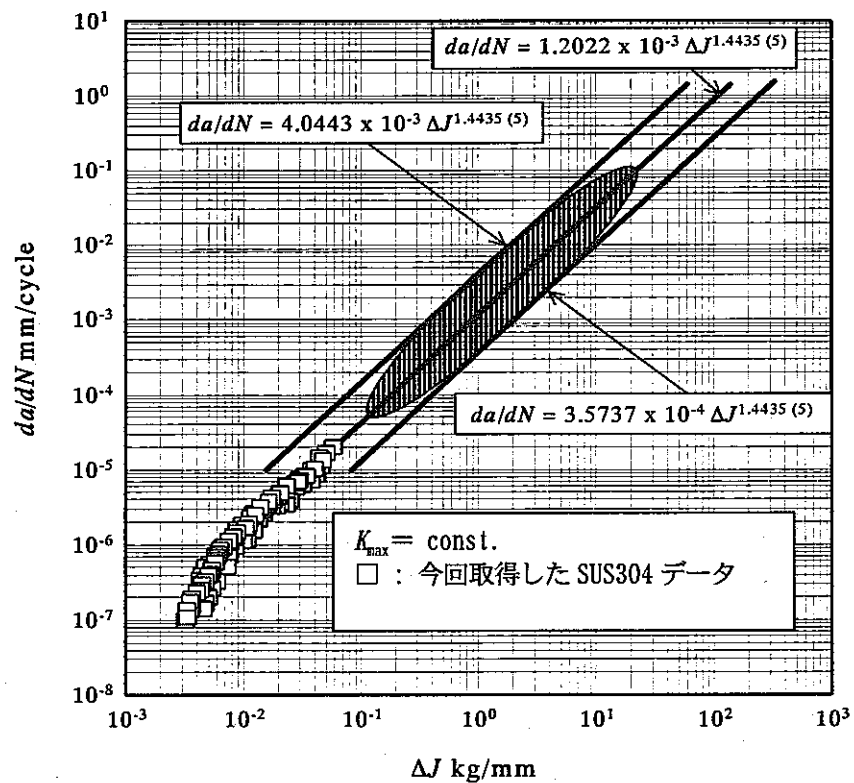


図1 SUS304鋼の疲労き裂進展抵抗の機構データ(550, 650℃)との比較

大学等との共同研究に関する平成13年度研究概要報告書

研究テーマ	蒸発器ヘリカルコイル内気液二相流の多次元解析										
研究者所属、氏名	<table border="1"> <tr> <td>大学側</td> <td colspan="3">福井大学 工学部 機械工学科 助教授 村井 祐一, 教授 山本 富士夫, 博士研究員 石川 正明, 修士課程2年 漁野 嘉昭</td> </tr> <tr> <td>機構側</td> <td colspan="3">敦賀本部 国際技術センター システム評価 Gr 研究員 戸田 信一, 次長 遠藤 昭, GL 玉山 清志</td> </tr> </table>			大学側	福井大学 工学部 機械工学科 助教授 村井 祐一, 教授 山本 富士夫, 博士研究員 石川 正明, 修士課程2年 漁野 嘉昭			機構側	敦賀本部 国際技術センター システム評価 Gr 研究員 戸田 信一, 次長 遠藤 昭, GL 玉山 清志		
大学側	福井大学 工学部 機械工学科 助教授 村井 祐一, 教授 山本 富士夫, 博士研究員 石川 正明, 修士課程2年 漁野 嘉昭										
機構側	敦賀本部 国際技術センター システム評価 Gr 研究員 戸田 信一, 次長 遠藤 昭, GL 玉山 清志										
研究実施場所	福井大学 工学部 機械工学科 環境エネルギー学実験室 機構 敦賀本部 国際技術センター 研究棟										
通算研究期間 (予定)	平成12年11月 ~ 平成15年3月	当該年度 研究期間	平成13年7月 ~ 平成14年3月								
<p><b>【研究目的】</b>          高速増殖原型炉「もんじゅ」では、蒸発器と過熱器においてヘリカルコイル形伝熱管が利用される。ヘリカルコイル形伝熱管は、U形伝熱管に比べ構造的にコンパクトで、かつ、流動の急曲折部をもたないため流体力振動の発生要因が少ないという利点を持つ。一方、ヘリカルコイル形では、その経路によって内部二相流に対する定常的な遠心力の大きさに分布がある。また、複数の伝熱ループが曲率半径と距離の異なる経路を通り、それらが同じ圧力差で駆動される点で、並列流路管での動特性に位相差を生じうる。これらの現象については、伝熱および圧力損失の多次元的特性を考慮した詳細な解析を進め、より高い性能安定性を保証するよう検討しなければならない。本研究では、ヘリカルコイル内二相流の可視化・画像解析システムを構築し、これらの問題を解決することを目的とする。</p>											
<p><b>【研究内容(概要)】</b>          平成12年10月から平成15年3月までを本課題の研究期間とし、大枠として、平成12年度は可視化モデル実験装置の製作、平成13年度は画像解析による内部二相流動構造の計測、平成14年度は並列ループの流動特性の計測という流れで研究を進めている。具体的なサブテーマは以下のとおりである。</p> <p>平成12年度</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>①ヘリカルコイル可視化モデルの製作と流動可視化実験</li> <li>②3次元カラーグラデーションPTV(粒子追跡型画像処理流速計)の開発</li> <li>③ステレオ画像処理による流路内3次元ボイド率分布の計測手法の開発</li> </ul> <p>平成13年度</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>①ヘリカルコイル内部ボイド率分布構造の3次元画像計測</li> <li>②遠心力作用環境における気泡流動構造の3次元高精細数値シミュレーション</li> <li>③曲率半径の異なる複数のヘリカル流路(並列ループ)に対する可視化モデルの製作</li> </ul> <p>平成14年度</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>①並列ループ型ヘリカルコイルの内部気液二相流の画像解析</li> <li>②並列ループ型ヘリカルコイルにおける圧力損失特性の計測</li> <li>③蒸発過程を含むヘリカルコイル内二相流の可視化モデルの検討</li> <li>④3ヶ年研究のまとめ</li> </ul>											
<p><b>【使用主要施設】</b>          福井大学 透明アクリルヘリカルコイル内部二相流可視化モデル(自作)、          気液二相流可視化画像解析システム一式</p>											

【進捗状況（等該年度までの概要）】

平成12年度は、透明ヘリカルコイル流路を製作し、水-空気系における二相流流動可視化実験を実施した。平成13年度は、気相・液相体積流量をパラメータとした二相流の流動様式マップを作成した。また、流動様式マップの広い領域を占めるスラグ流について、2次元ならびに3次元画像処理により界面構造を計測し、ヘリカルコイル特有の遠心加速度の影響について新しい知見を得た。

【研究成果（当該年度）】

平成13年度は、以下の3項目の研究を実施した。

- ①ヘリカルコイル内部ボイド率分布構造の3次元画像計測
- ②遠心力作用環境における気泡流動構造の3次元高精細数値シミュレーション
- ③曲率半径の異なる複数のヘリカル流路（並列ループ）に対する可視化モデルの製作

具体的方法および成果

①ヘリカルコイル内部ボイド率分布構造の3次元画像計測

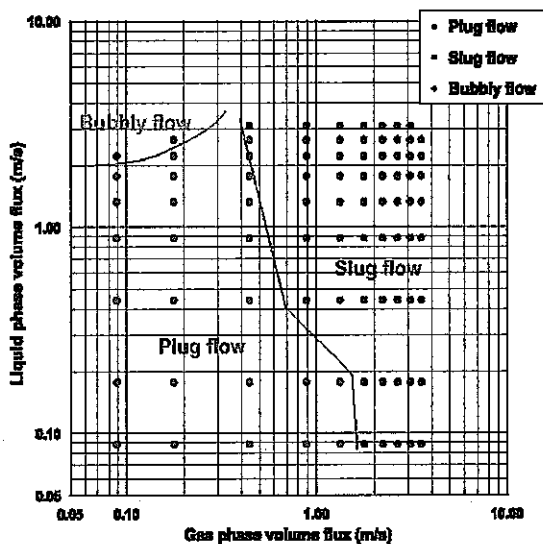
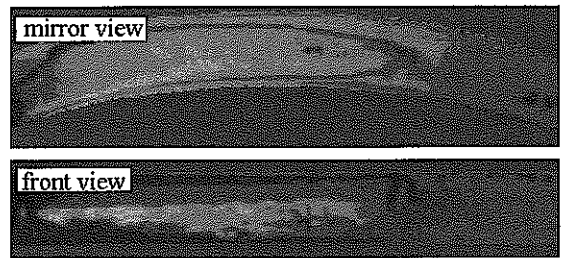


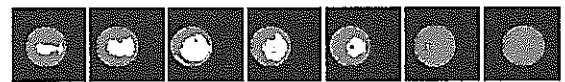
図1. 流動様式マップ



(a) raw image from experiment



(b) cross section phase distribution by Ohts algorithm

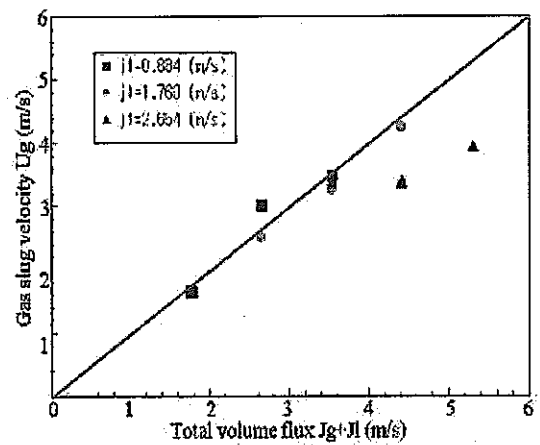
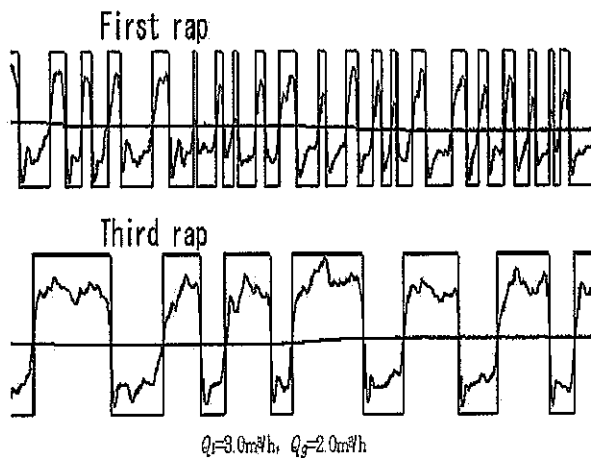


(c) cross section phase distribution by correlation method

図2. 気液界面の3次元構造

気液各相の体積流量をパラメータとして、可視化モデルにおいて観測されるヘリカル管路内の気液二相流の流動様式マップを作成した(図1)。流動様式は主として気泡流、プラグ流、スラグ流の3種類で、水平管の二相流動特性のマンディン線図に類似する。異なる点は、気泡流とプラグ流の境界にボイド率依存性があることであるが、これについてはさらにデータを詳細にみなければならない。

図2は、ヘリカル管内のスラグ流の界面構造を、ステレオ画像計測によって計測した例である。液相を半透明色着色し、ミラーを用いて2方向からの可視化画像を記録、CTに類似したアルゴリズムにより各断面の相分布を推定することに成功した。この手法では、推定されたボイド率分布を二値化することで気液界面が割り出されるが、そのしきい値の決定方法によって大きく結果が異なる。これについて検討した結果、統計学に基づく一般的なしきい値決定法(図2(b))よりも、投影画像との相関係数が最大となるようなしきい値決定法(図2(c))を採用することで、現実的な推定を可能とした。また、通常のCTでは静止物体について少なくとも36方向からの投影画像を入力するが、本実験では、瞬間画像についてわずか2方向である。このような情報密度の不足では、本来、複雑な界面構造を復元しえない。本研究では、2つの投影画像を補間し、仮想的に36方向からの投影画像を作成することで、同図のような結果を得た。これは本共同研究が生んだステレオ画像処理技術の重要な成果の一つであろう。



(a) スラグ流における可視化画像の輝度波形 (b) スラグ流における気塊速度と体積平均流速の関係

図3 スラグ流における流動特性の画像計測結果

取得された時系列の画像から管路中央に設定された検査領域の輝度分布の時間波形をサンプリングし、スラグ流における周期、スラグ幅、スラグ移流速度などを計測した。図3(a)は、輝度変化の波形とその2値化波形である。液相フラックスのほうが大きい場合、第1周目(first rap)より第3周目(third rap)のほうでスラグ幅が広くなり、流路内で気塊が合体していることが確認された。すなわちスラグ流の周期等は流路初期の構造だけで決まらない(水平管では流路初期の構造が支配的)。また、図3(b)に示すように、スラグ流における気塊の移流速度は、全体の平均流速に等しいまたはそれ以下であり、鉛直管や水平管の特性とは異なる。このことは、図2でも確認されるように、彎曲する流路の内側に偏って気塊が移流することによる、ヘリカル管路としての固有の性質である可能性と考えられる。

## ②遠心力作用環境における気泡流動構造の3次元高精細数値シミュレーション

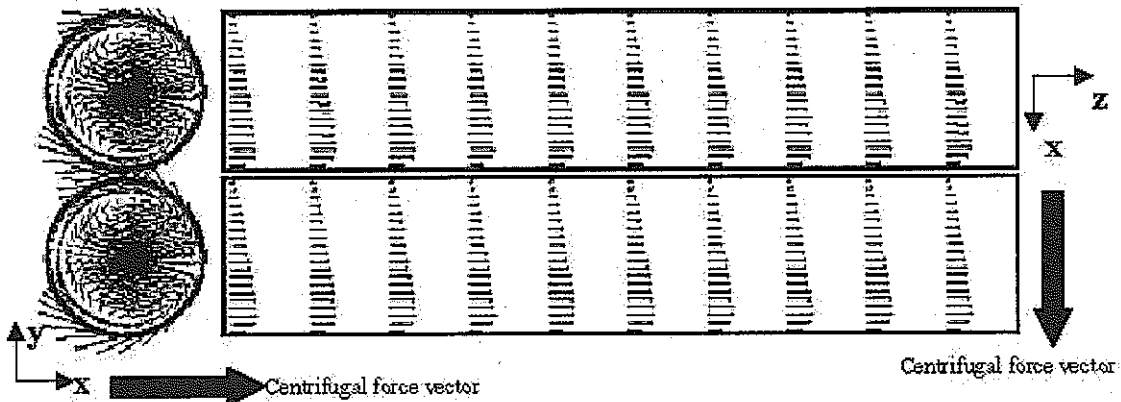


図4. 数値解析によるヘリカル管内気泡流の二次流れの構造(ヘリカル管内の液相流速分布)

気泡流の条件について、Euler-Lagrangeモデルを円筒座標系に変換し、ヘリカル管路内の遠心加速度による二次流れの構造を予測した。図4に示すように、ボイド率の小さい場合には管断面内で二次流れが生じ、気泡の分布を偏らせることが確認された。

また、主流方向速度分布は遠心加速度によりヘリカル流路の外側にピークをもち、内側の流速は小さくなる。このことは、図3で言及したような、気塊の流速が平均速度と同じまたはそれより小さくなるという実験的事実を説明するものである。また、図5に示されるように、ヘリカル管内壁の壁面せん断応力は内側で小さく、外側で大きいという偏りがある。このことは、スラグ流時に気塊がせん断応力をうけずに内側を安定に移流することを示唆する。



### ③曲率半径の異なる複数のヘリカル流路（並列ループ）に対する可視化モデルの製作

「もんじゅ」蒸発器では曲率半径の異なる 14 層の伝熱管群が上下の圧力ヘッダーに接続する構成となっている。これは、複数の伝熱ループが曲率半径と距離の異なる経路を通り、それらが同じ圧力差で駆動される点で、並列流路管での動特性に位相差を生じうる。これらの現象については、伝熱および圧力損失の多次元特性を考慮した詳細な解析を進め、より高い性能安定性を保証するよう検討しなければならない。ここでは、まず圧力損失特性に着目し伝熱効果を分離した気液二相流並列流路可視化モデルを製作し、実験によりその動特性等を把握する。今年度は並列管ループの製作にあたり、現状の単管ループからの拡張性検討、および必要部品類の調達を実施した。

図 6 は次年度実施の並列ループ実験用の透明流路モデルである。

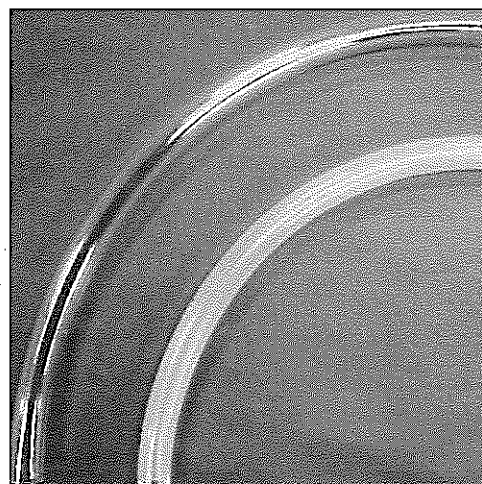
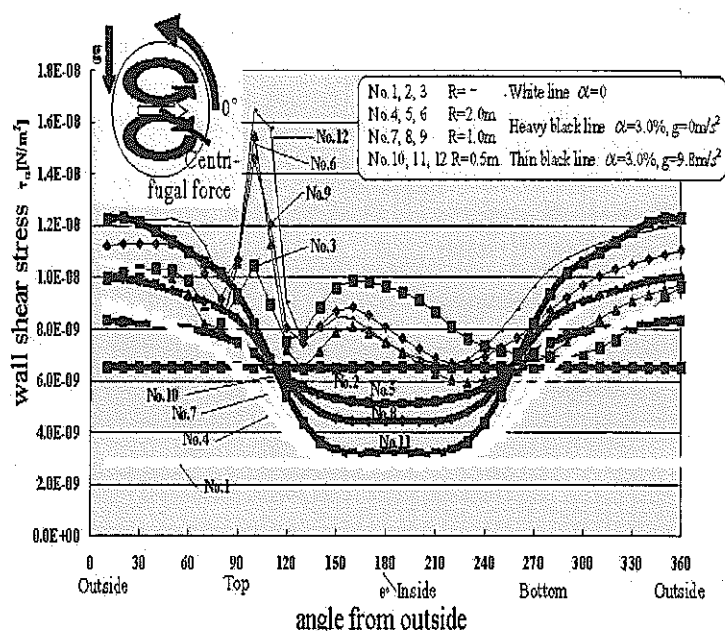


図 5. 数値解析によるヘリカル管内気泡流の二次流れの構造（ヘリカル管内壁の壁面せん断応力分布）

図 6. 製作した並列ループ用流路モデル（H14 年度に実験）

#### 【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成 14 年度は、①並列ループ型ヘリカルコイルの内部気液二相流の画像解析、②並列ループ型ヘリカルコイルにおける圧力損失特性の計測、③蒸発過程を含むヘリカルコイル内二相流の可視化モデルの検討を実施する予定である。

③については現状では合理的実験方法を検討している最中であるが、次フェーズ以降の方向性も含めてサイクル機構と福井大学での打ち合わせを密にするとともに、伝熱工学の専門家を含めて議論を開始した。

#### 【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

- 1) Y.Murai, Y.Matsumoto, F.Yamamoto, Three-Dimensional Measurement of Void Fraction in a Bubble Plume using Statistic Stereoscopic Image Processing, Experiments in Fluids, Vol.30, No.1, pp.11-21 (2001.1)
- 2) 大岩浩司, 村井祐一, 石川正明, 山本富士夫, ヘリカルコイル管内気泡流の数値解析, 第 15 回数値流体力学シンポジウム講演論文集, アブストラクト集 pp. 104-104, CD-ROM 版 pdfNo. C14-4 (2001. 12)
- 3) 村井祐一, 山本富士夫, 石川正明, 漁野嘉昭, 蒸発器ヘリカルコイル内気液二相流の多次元解析, FUNTEC フォーラム-2002 共同研究成果発表会, No.2(2002.2)
- 4) 村井祐一, 山本富士夫, 石川正明, 戸田信一, 玉山清志, 蒸発器ヘリカルコイル内気液二相流の多次元解析, 第 3 回敦賀国際エネルギーフォーラム共同研究パネル展示, No.1(2002.4)
- 5) 石川正明, 漁野嘉昭, 酒井康丞, 村井祐一, 山本富士夫, 戸田信一, 玉山清志, ヘリカルコイル管内気液二相流の可視化・画像計測, 第 30 回可視化情報シンポジウム(アブストラクト採択済み)
- 6) 村井祐一, 石川正明, 漁野嘉昭, 戸田信一, 玉山清志, 山本富士夫, リカル管内スラグ流の界面構造のステレオ画像計測, 日本機械学会 2002 年度年次大会講演会(アブストラクト申込済み)

## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	流動鉛ビスマス共晶合金中腐食試験技術に関する研究		
研究者所属、氏名			
大 学 側	東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 関本 博, 助教授 高橋 実		
機 構 側	大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr GL 青砥 紀身, 副主研 古川 智弘		
研究実施場所	東京工業大学 原子炉工学研究所 機構 大洗工学センター		
通算研究期間 (予定)	平成 13 年 9 月 ~ 平成 15 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 13 年 9 月 ~ 平成 14 年 3 月
【研究目的】			
<p>中小型高速増殖炉の冷却材と、ナトリウム冷却型高速増殖炉における 2 次系簡素化を達成する新型蒸気発生器中間熱媒体として、鉛ビスマス共晶合金（以下、鉛ビスマス）の利用が検討されている。これらのプラントの成立性を評価するためには、鉛ビスマス中における高温材料の腐食特性を把握する必要がある。これまでに腐食抑制方策として鉛ビスマス中の酸素濃度を適切に制御し、材料表面に酸化物の保護皮膜を形成させる方法が有望と考えられている。しかし、この方法は開発段階にあるため、今後鉛ビスマス中材料腐食試験を実施していく上で、試験技術全般にわたる課題を整理し、解決していく必要がある。</p> <p>本研究では、(1)流動鉛ビスマス中の鉄鋼材料の腐食試験および流体力学試験に関する基礎技術開発およびその確立に資する技術的知見の整理、(2)材料試験後の処理（洗浄、分析）に関する基礎技術開発およびその確立に資する技術知見の整理の 2 点を目的と研究を行う。</p>			
【研究内容（概要）】			
上記研究目的を解決するために、以下の 6 項目にわたる研究内容を 2 年計画で進めていく。			
【平成 13 年度】			
<ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発 <ul style="list-style-type: none"> <li>－初起動時課題、酸素濃度を除く各種計測・制御システムの課題</li> </ul> </li> <li>(2) 鉄鋼材料腐食試験方法の開発 <ul style="list-style-type: none"> <li>－実際の試験方法の提案と課題整理、試験後処理技術提案と課題整理、具体的試験結果</li> </ul> </li> <li>(3) 酸素濃度制御技術の開発 <ul style="list-style-type: none"> <li>－制御方法の提案と課題整理</li> </ul> </li> </ul>			
【平成 14 年度】			
<ul style="list-style-type: none"> <li>(4) 高温、高流速鉛ビスマス流動試験装置の提案 <ul style="list-style-type: none"> <li>－課題整理含む</li> </ul> </li> <li>(5) 鉄鋼材料流動鉛ビスマス中腐食試験方法の提案</li> <li>(6) 酸素制御技術の提案</li> </ul>			
【使用主要施設】			
<p>東京工業大学 原子炉工学研究所： Pb-Bi 材料腐食装置、各種材料分析装置  機構 大洗工学センター： 各種材料分析装置</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

（本研究は平成 13 年度より着手）

平成 13 年度は、東京工業大学原子炉工学研究所が実施する Pb-Bi 材料腐食装置を用いた材料腐食実験を通じて、(1)流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発、(2)鉄鋼材料腐食試験方法の開発、および(3)酸素濃度制御技術の開発の観点から、課題整理とその解決策に関する検討を進めた。

(1)については、鉛ビスマス材料腐食試験装置の設計手法・製作・運転性能と電磁流量計に関する課題について検討した。(2)については、試験片の挿入、腐食試験後の試験片の洗浄方法、SEM, EDX による試験片表面・断面の観察と元素分析方法を確立し、鋼材の腐食試験結果を得た。ここで試験片の洗浄方法として付着する鉛ビスマスをナトリウム中で溶解させる方法を試みた。また、グリセリンによる洗浄についても検討した。(3)については、アルゴン、水素、水蒸気の混合ガスを膨張タンク内の鉛ビスマス中に吹き込むことにより、鉛ビスマス中の酸素濃度を制御する方法が適しているとの結論に達し、吹き込み試験を実施して  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$  固体電解質酸素濃度計により酸素濃度を測定した。その結果、循環ループ内の鉛ビスマス量に比べてガス吹き込みによる酸素濃度制御効果が小さいため、ガス吹き込みから 145 時間以降で制御（計算）値と実測値がほぼ一致することが確認された。

## 【研究成果（当該年度）】

### (1) 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発

ナトリウム流動技術は高速増殖炉での使用実績があるが、鉛ビスマス流動技術は確立されていない。そこで、東京工業大学原子炉工学研究所に鉛ビスマス材料腐食試験装置 (Fig.1, Fig.2) を設置し、流動試験を行った。この装置は、最高温度  $550^{\circ}\text{C}$  の高温部（加熱器からテスト部 (Fig.4) を経て冷却器まで）で材料腐食が生じ、最高温度  $400^{\circ}\text{C}$  の低温部（冷却器出口から膨張タンク、電磁ポンプ、電磁流量計、加熱器入口まで）で腐食により溶解した金属が析出することにより、腐食試験が定常状態で実現できるように設計した。その主要諸元を Table 1 に示す。

ダンプタンク (Fig.3) は、①鉛ビスマスの熱膨張・収縮の吸収、②不純物除去（デミスター）、③空冷によるコールドトラップ、④水素注入による鉛ビスマス中酸化物還元、の機能を有し、これが鉛ビスマス循環ループの特徴の一つである。高温部の構造材料に鉛ビスマス耐腐食材料として 9Cr-1Mo 鋼を用い、低温部の構造材料には  $400^{\circ}\text{C}$  までの温度で腐食量が許容でき製作性・コストの面で優れる SUS316 を用いた。循環系の圧力・温度 (Fig.5) の評価値は設計要件を満たし、鉄の溶解腐食速度・析出速度の評価値も 5 年間の腐食試験に対して許容範囲内にある。これまでに、およそ 1000 時間連続運転の鋼材腐食試験を 2 回、電磁流量計試験、酸素計・酸素濃度制御試験を 2 回実施し、循環系の流動性能は良好であることが確認された。

電磁流量計 (Fig.7) は、SUS316 製円管 (ID16.1mmφ、3.2mm) に先端を Pt で被覆した SUS316 製電極棒を挿入し、磁束密度  $B=0.18\text{T}$  の水平横磁場を印加している。電磁流量計校正試験（流速  $0.491\text{m/s}$ ）を実施し、Fig.8 に示すように出力電圧が理論予測値（図中実線、接触抵抗を“0”と仮定）より大幅に低く、鉛ビスマス温度の増加と共に増加することがわかった。流量計の校正では不純物をループに混入させないため温度  $250^{\circ}\text{C}$  以下の鉛ビスマスをダンプタンクから膨張タンクに送る必要があり、流量計は  $400^{\circ}\text{C}$  に昇温して使用するため、この大きな出力電圧の温度依存性には問題がある。管内面の接触抵抗に換算すると Fig.9 の結果が得られ、電極部における接触抵抗変化が大きいことに起因するものであり、電極材質の選定を必要とすることがわかった。そこで、電極部の接触抵抗が小さい構造として、チューブ電極型と MI ケーブル型の 2 種類の電磁流量計を試作し、試験を行うこととした。

### (2) 鉄鋼材料腐食試験方法の開発

鉛ビスマスの鉄鋼材料腐食試験を実施した。Mo 製試験片ホルダー (Fig.10) に 5 種類の鋼材試験片（厚さ 2mm、幅 15mm、長さ 55mm）を挟み込み、試験片の上下に高さ 2mm、幅 13mm の矩形流路を形成させ、テスト部 (Fig.4) に挿入して、鉛ビスマスを温度  $550^{\circ}\text{C}$ 、流速  $2\text{m/s}$  で 959 時間流した。このとき低温部を  $400^{\circ}\text{C}$  に設定し、鉛ビスマス中の酸素濃度は鉛ビスマスのループへの充填温度の酸素溶解度に等しいとみなした。試験後に試験片ホルダーと試験片を鉛ビスマス洗浄容器 (Fig.11) 内の  $200^{\circ}\text{C}$  のナトリウムに浸漬することにより、試験片表面に付着した鉛ビスマスを除去した。最後にエタノール中でナトリウムを除去（洗浄）した。

この試験片の腐食試験前後の重量変化から腐食量を求めた結果、Fig.12 のように低 Cr 鋼 (SCM420) と SUS316 で腐食量が大きく、Cr を多く含有する SUS430, SUS405, STBA26 の腐食量が小さいことがわかった。表面の元素分析により、Fig.13 のように Cr が増加し、Ni が減少することがわかった。また、断面の SEM 観察と元素分析の結果、Fig.14 に示すように SUS316 のみ腐食層が存在することがわかった。以上により鉄鋼の腐食試験法が確立されたが、鉛ビスマス中の酸素濃度の制御方法と表面酸化膜を残す試験片の洗浄方法に課題が残された。

### (3) 酸素濃度制御技術の開発 (制御方法の提案と課題整理)

鉛ビスマス中の材料の腐食を抑制するための鉛ビスマス中の酸素濃度範囲及びその制御方法について検討した。Fig.15 において、水素と水蒸気分圧比  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  を 0.001~0.01 の範囲のアルゴン、水素、水蒸気の混合ガスを、400°C の鉛ビスマス中に吹き込むことにより、Pb と Fe の酸化物標準生成自由エネルギー  $\Delta G^0$  の中間に鉛ビスマス中の酸素ポテンシャル (酸素溶解度  $C_s$  および酸素濃度  $C$  における  $\Delta G_{PbO} = \Delta G^0 + RT \ln(C/C_s)$ ) を制御することができる。これにより、試験片表面に酸化物の保護皮膜を形成させることができ、腐食を抑制可能である。しかも鉛酸化物の生成を防ぐことができる。そこで、Fig.16 に示す混合ガス吹き込み系を設け、膨張タンク (Fig.17) の鉛ビスマス中混合ガスを吹き込んだ。この酸素濃度は  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  固体電解質酸素センサー (Fig.18) を用いて測定した。酸素濃度の制御値と実測値の関係を Fig.19 に示す。この結果から、吹き込みから 145 時間以降で制御値と実測値がほぼ一致し、鉛ビスマスの酸素濃度がほぼ平衡に達することがわかった。

その後、混合ガスを吹き込みながら腐食試験を行ったところ試験片にエロージョンが生じた。この原因として、混合ガスの  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  を高く与えすぎたために、酸化皮膜が形成されなかったためと考えられる。この結果から、今後ガス吹き込み条件とエロージョンの関係を解明していくことが必要であることがわかった。

### 【今後の予定 (翌年度以降の概要)】 又は 【成果の反映状況】

平成 14 年度は、研究内容欄に記載したとおり、

- (1) 高温、高流速鉛ビスマス流動試験装置の提案 (課題整理含む)
- (2) 鉄鋼材料流動鉛ビスマス中腐食試験方法の提案
- (3) 酸素制御技術の提案

の 3 点について研究を進める。また、東京工業大学が実施する鉛ビスマス中材料腐食試験を通じて、酸素濃度制御技術をはじめとする平成 13 年度研究内容に該当する部分で新たな知見等が得られれば補完していくことを予定している。

### 【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

- (1) 高橋実、石川幸太郎、鈴木正、関本博、羽田晃治、日本原子力学会 2002 年春の年会、予稿集 N12 (2002) .
- (2) 石川幸太郎、高橋実、鈴木正、関本博、羽田晃治、日本原子力学会 2002 年春の年会、予稿集 N13 (2002) .
- (3) M.Takahashi and H.Sekimoto, Proceedings of 3<sup>rd</sup> Workshop on the Materials Tech. For Spallation Neutron Source, March 14-15, (2002).
- (4) M.Takahashi, T.Suzuki and H.Sekimoto, Transaction of American Nuclear Society, 85, 300 (2001); 2001 Winter Meeting, Reno, Nevada, Nov. 11-15, (2001).
- (5) M.Takahashi,, H.Sekimoto, K.Ishikawa, N.Sawada, T.Suzuki, K.Hata, S.Yoshida, S.Qiu, T.Yano and M.Imai, Proceedings of 10th International Conference on Nuclear Engineering, April 14-18, ICONE10-22226 (2002) .

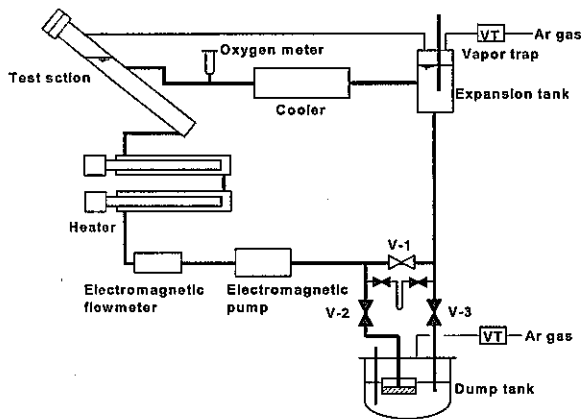


Fig. 1 鉛ビスマス腐食試験ループ系統図

Table 1 鉛ビスマス腐食試験ループの主要諸元

高温部最高使用温度	550 °C
低温部最高使用温度	400 °C
高温部構造材	9Cr-1Mo 鋼
低温部構造材	SUS316 鋼
設計圧力	-0.098~0.294 MPa
最大流量	$1 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /sec
試験部最大流速	2 m/sec
加熱器・冷却器最大出力	22kW

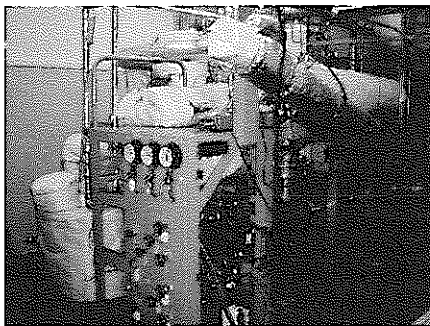


Fig. 2 鉛ビスマス腐食試験ループ

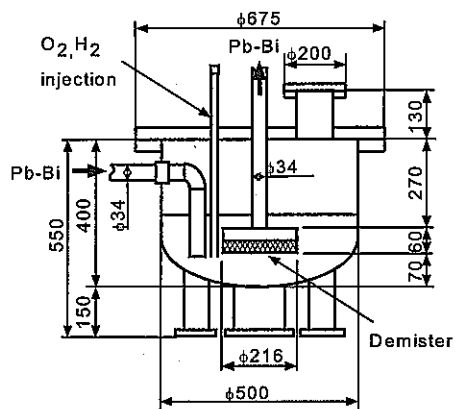


Fig. 3 ダンプタンク

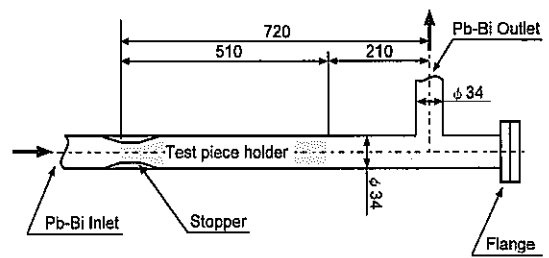


Fig. 4 テスト部

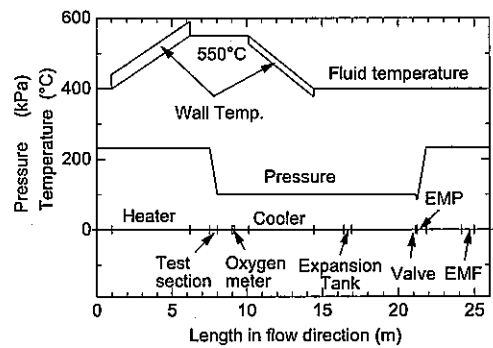


Fig. 5 循環系各部の圧力・温度分布の計算結果

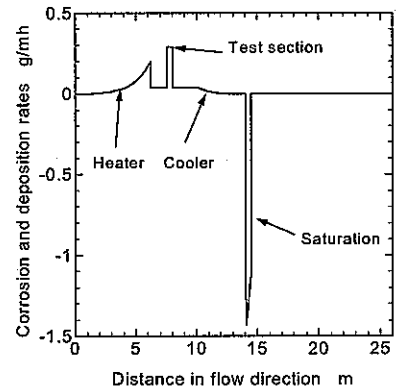


Fig. 6 循環ループの鉄の腐食速度と析出速度

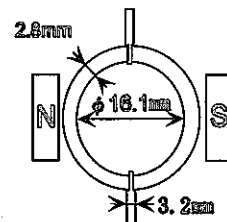


Fig. 7 電磁流量計断面

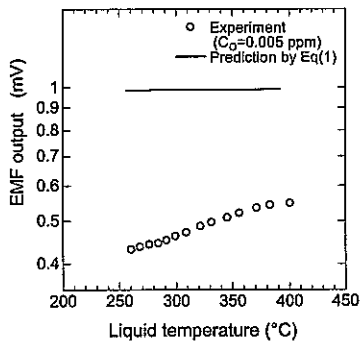


Fig. 8 電磁流量計の起電力  $U_m$  の鉛ビスマス温度依存

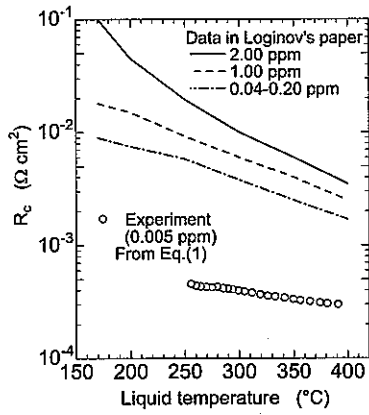


Fig. 9  $U_m$  の実測値と (1) 式から管内面の接触抵抗  $R_c$

を計算した結果

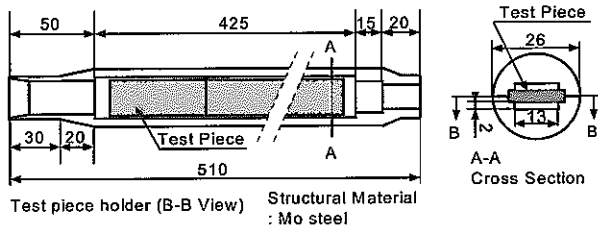


Fig. 10 試験片ホルダー

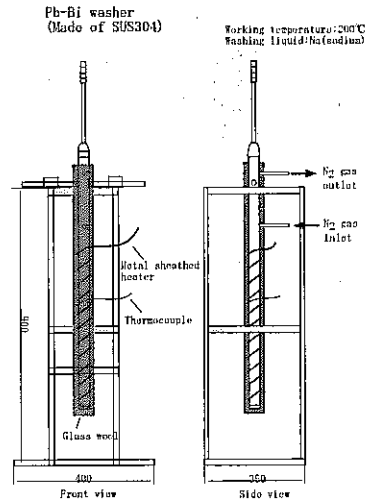


Fig. 11 鉛ビスマス洗浄装置全体図

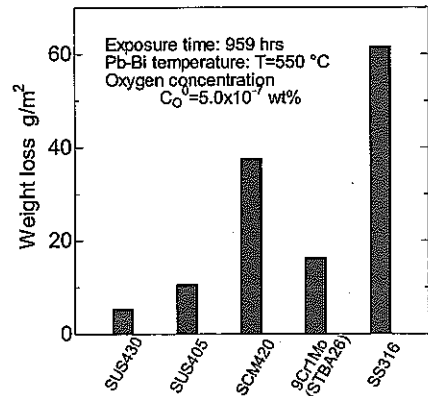


Fig. 12 腐食試験後の重量変化

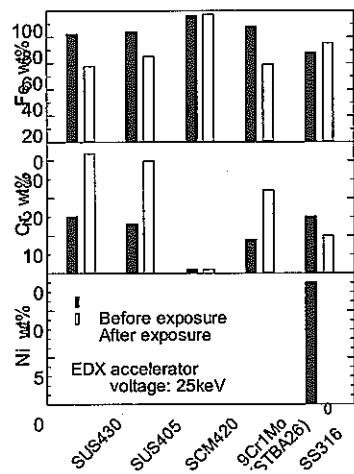


Fig. 13 腐食試験後の表面の元素分析結果

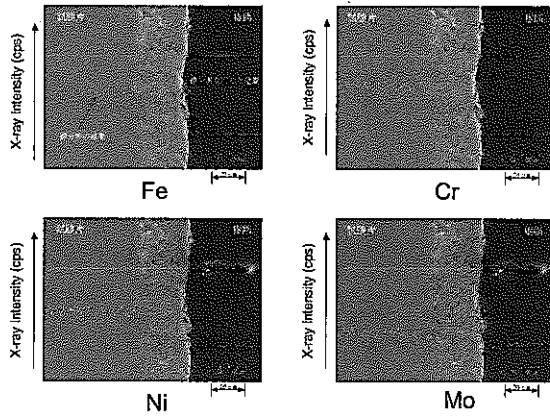


Fig. 14 腐食試験後の SUS316 断面 SEM 観察と元素分析結果

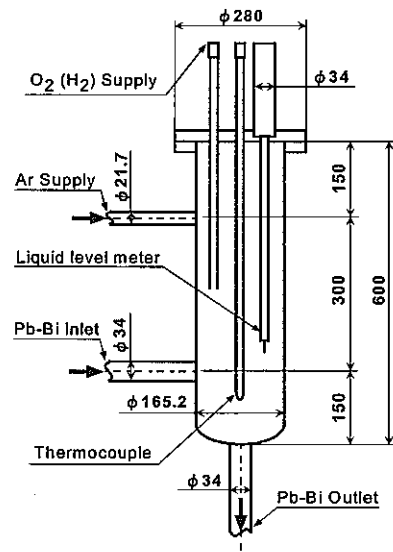


Fig. 17 膨張タンク

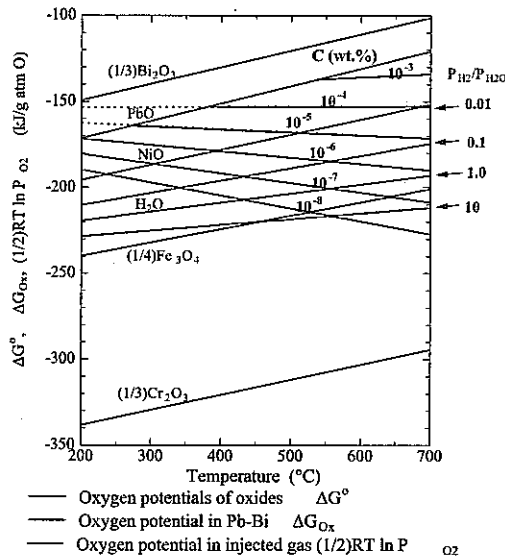


Fig. 15 金属酸化物, H<sub>2</sub>O の標準生成自由エネルギー, 鉛ビスマス中の酸素ポテンシャルおよび H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスの酸素ポテンシャル

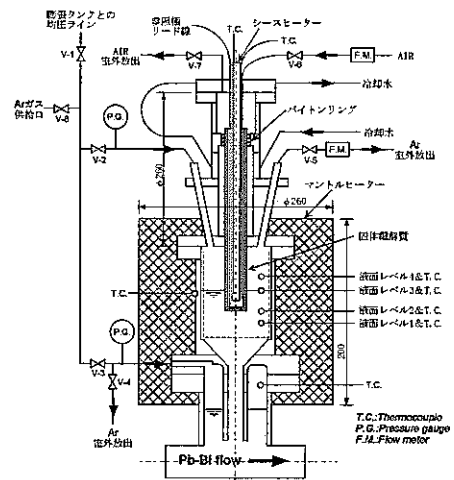


Fig. 18 酸素濃度計詳細図

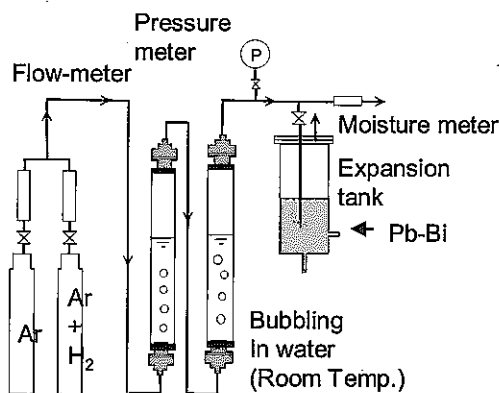


Fig. 16 酸素濃度制御系配管模式図

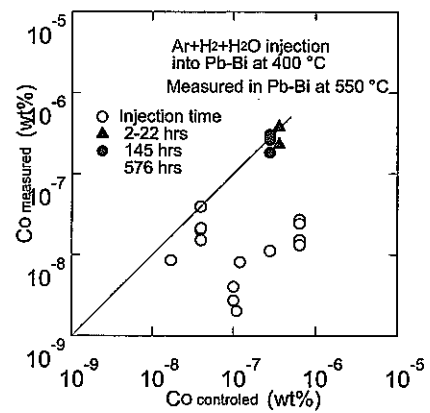


Fig. 19 酸素濃度の測定結果

大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究協力テーマ	ルテニウムの高レベル放射性廃液からの分離及び融体中の挙動に関する共同研究		
研究者所属、氏名			
大学側	京都大学 大学院エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻 教授 岩瀬 正則, 助手 長谷川 将克		
機構側	東海事業所 再処理センター 環境保全部 処理第三課 課長 吉岡 正弘, TL 遠藤 昇, 研究員 小高 亮		
研究協力実施場所	京都大学 大学院エネルギー科学研究科		
通算研究期間(予定)	平成 13 年 8 月 ~ 平成 14 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 13 年 8 月 ~ 平成 14 年 3 月
<p>【研究目的】</p> <p>機構におけるガラス固化技術開発施設のガラス溶融炉の運転において、廃液中の白金族元素（特にルテニウム）が炉底部に堆積する課題が確認されている。白金族元素は、溶融ガラス中への固溶限度が小さいために溶け込みにくい上、溶融ガラスの約 3 倍の比重を有することからガラス溶融炉の炉底部に堆積し易い元素である。さらに、炉底に堆積したルテニウム (<math>RuO_2</math>) は、酸化物ながら非常に高い電気伝導性を有することから、直接通電加熱の電流が炉底部を廻り込む結果、溶融能力の低下及び流下ノズルの閉塞を引き起こす可能性がある。本研究においては、溶融ガラスに含まれる酸化ルテニウムを分離、回収することを考え、そのための基礎的研究を実施した。</p>			
<p>【研究内容（概要）】</p> <p>本研究では、高模擬ガラス（高レベル放射性廃液の模擬廃液中にガラス原料成分を添加し、溶融したたもの）中に含まれる酸化ルテニウムをスズによって還元して金属ルテニウムとして分離、回収することを考え、そのプロセスを構築する際に必要とされる溶融した高模擬ガラスと液体スズとの物理化学的性質に関する基礎的知見を得るための調査を行った。</p>			
<p>【使用主要設備】</p> <p>島津 X 線回折装置 XRD-6000</p> <p>ホットサーモカップル測定装置（共栄理化器）</p> <p>横型 SiC 抵抗炉</p>			



#### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

高模擬ガラスと液体スズとの物理化学的性質に関する基礎的知見を得るため、以下の項目について実験を実施した。

- ・ 高模擬ガラスの粉末 X 線回折
- ・ 高模擬ガラスの軟化温度測定
- ・ 高模擬ガラスの昇温実験
- ・ スズの昇温実験
- ・ スズを添加した高模擬ガラスの昇温実験
- ・ 高模擬ガラス及びスズを添加した高模擬ガラスの昇温時の温度変化測定
- ・ 酸化ルテニウムのスズによる還元

#### 【研究成果（当該年度）】

- ・ 高模擬ガラスの粉末 X 線回折

粉末 X 線回折を行った結果、高模擬ガラスは結晶構造を持たないガラス状であること、また、高模擬ガラス中の酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) は、正方晶の結晶構造を持つことが分かった。図-1 に粉末 X 線回折結果を示す。

- ・ 高模擬ガラスの軟化温度測定

高模擬ガラスの軟化温度は  $720^\circ\text{C}$  ( $993\text{K}$ ) と測定された。図-2 に軟化温度測定結果を示す。

- ・ 高模擬ガラスの昇温試験

高模擬ガラスは  $1150^\circ\text{C}$  において 2min. 以上加熱されれば、液体状に溶融することが分かった。また、溶融したガラスは CB 燃焼ボート内に広がっており、十分な濡れ性を示すことが分かった。図-3 に加熱前と加熱後の状態を示す。

- ・ スズの昇温試験

スズは  $1150^\circ\text{C}$  において融解するが、液滴状になっており CB 燃焼ボート全体には広がらないことが観察された。図-4 に加熱前と加熱後の状態を示す。

- ・ スズを添加した高模擬ガラスの昇温試験

スズを添加した高模擬ガラスを  $1150^\circ\text{C}$  で加熱した場合、高模擬ガラスは完全に液状になり、またスズも融解して液体となることが観察された。スズは液滴状になっているものの、高模擬ガラスとの界面は十分に得られており、分離は極めて容易であった。これは、高模擬ガラス中に含まれる酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) をスズ ( $\text{Sn}$ ) によって還元するプロセスにおいて、ガラス相とメタル相の分離が容易であり、また余剰のスズを回収できることを示唆している。

・高模擬ガラス及びスズを添加した高模擬ガラスの昇温時の温度変化測定

高模擬ガラス及びスズを添加した高模擬ガラス中に熱電対を挿入し、昇温時の温度変化を測定した。高模擬ガラスが炉内温度 1150°C に到達するのは、炉へ投入後約 300sec. であった。また、軟化温度 720°C に到達するのは、約 72sec. 後であり、これは高模擬ガラスの昇温試験の結果と良く整合していた。

スズを添加した高模擬ガラスが炉内温度 1150°C に到達するのは、炉へ投入後約 320sec. であり、高模擬ガラスのみの場合に比べ温度上昇に若干の遅れが認められた。これは、スズを添加したことにより、試料全体の熱容量が増加したためである。

・酸化ルテニウムのスズによる還元

高模擬ガラスに粒状スズ (Sn) を添加し、加熱した試料を粉碎後、粉末 X 線回折を行った結果、酸化ルテニウム (RuO<sub>2</sub>) の結晶構造を示すピークは測定されなかった。これより、高模擬ガラス中に含まれる酸化ルテニウム (RuO<sub>2</sub>) をスズ (Sn) によって還元し、金属ルテニウム (Ru) として分離、回収するプロセスが可能であることが確認された。

【今後の予定 (翌年度以降の概要)】又は【成果の反映状況】

今回の研究において高模擬ガラス中に含まれる酸化ルテニウムをスズにより還元し、金属ルテニウムとして分離、回収するプロセスが可能であることを確認した。

今後の研究においては、上記結果を反映し、更に効果を向上させるためのプロセス構築を目的とした基礎的研究を実施していく予定である。

【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

なし

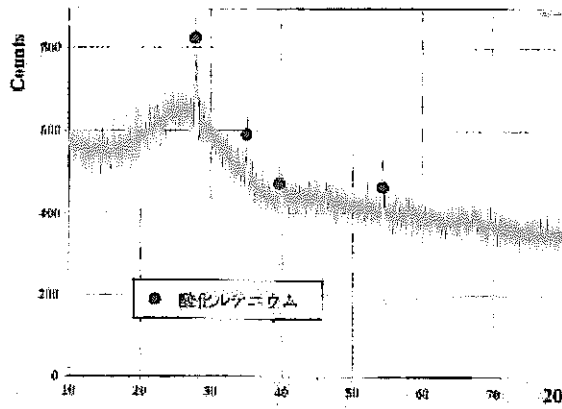


図-1 高模擬ガラスの粉末X線回折結果

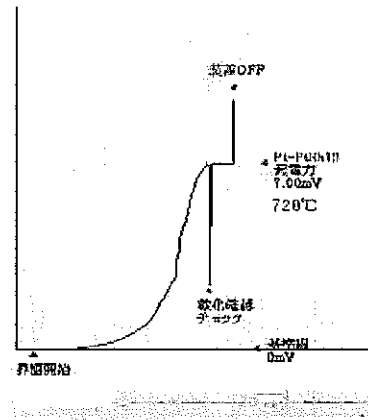
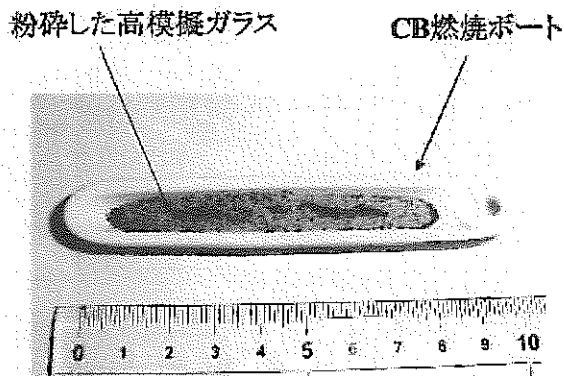
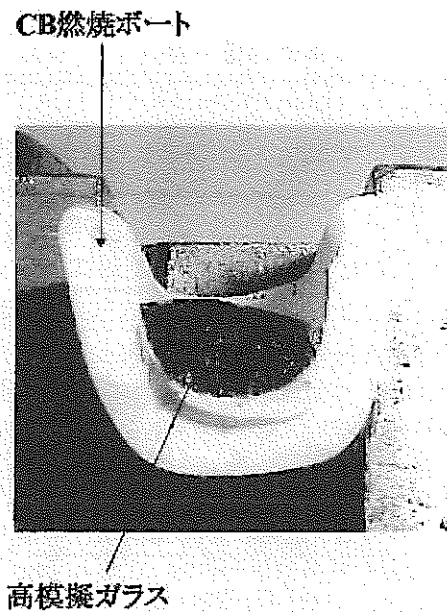


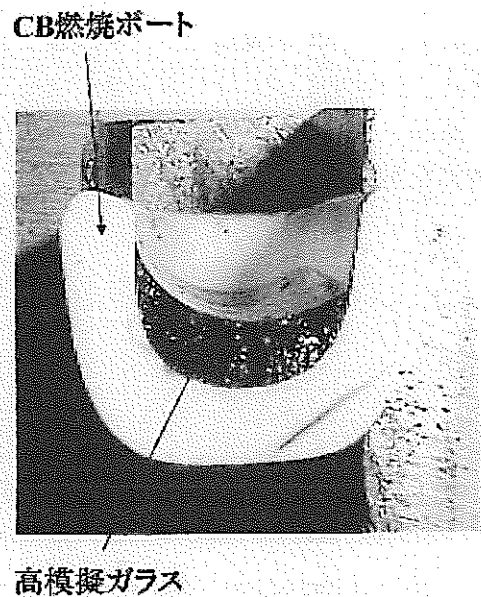
図-2 高模擬ガラスの軟化温度測定結果



(a) 加熱前

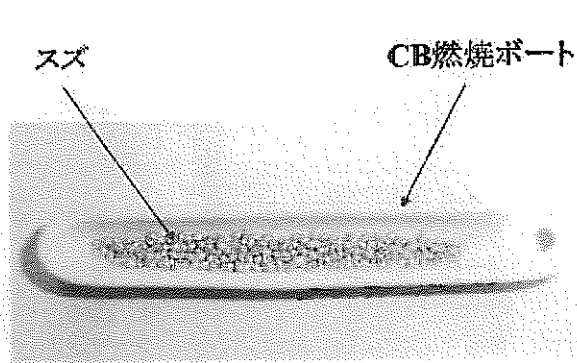


(b) 1150°C-1min.

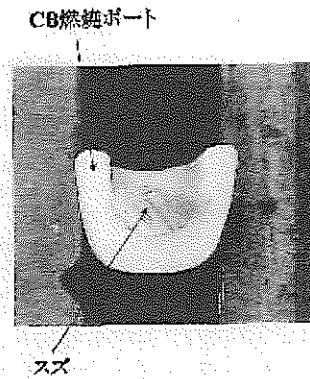


(c) 1150°C-2min.

図-3 高模擬ガラスの昇温試験結果  
(a)加熱前 (b)(c)加熱後断面

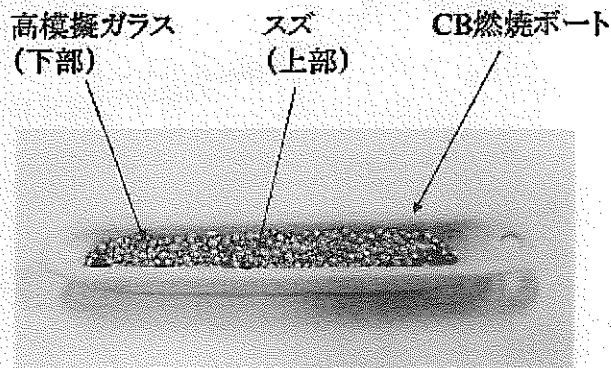


(a) 加熱前

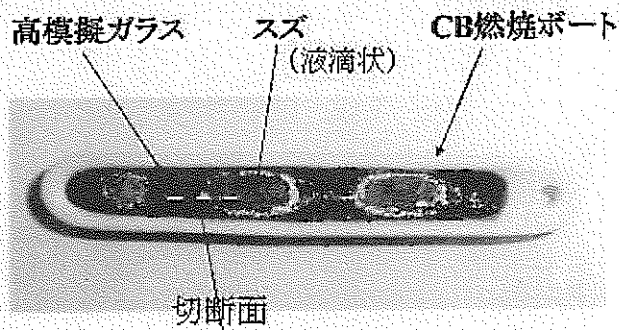


(b) 加熱後断面

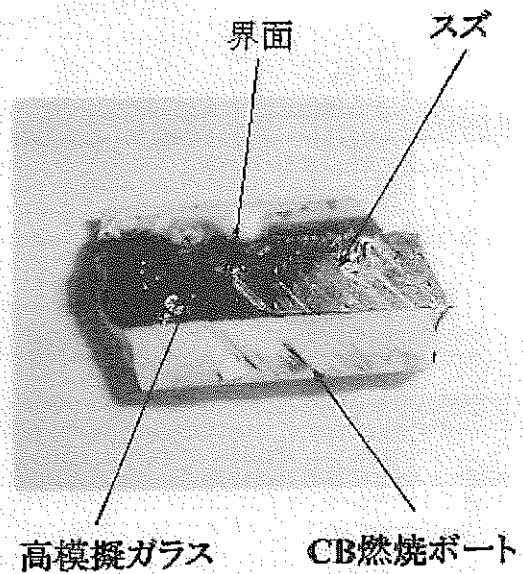
図-4 スズの昇温試験結果



(a) 加熱前



(b) 加熱後



(c) 加熱後断面

図-5 スズを添加した高模擬ガラスの昇温試験結果

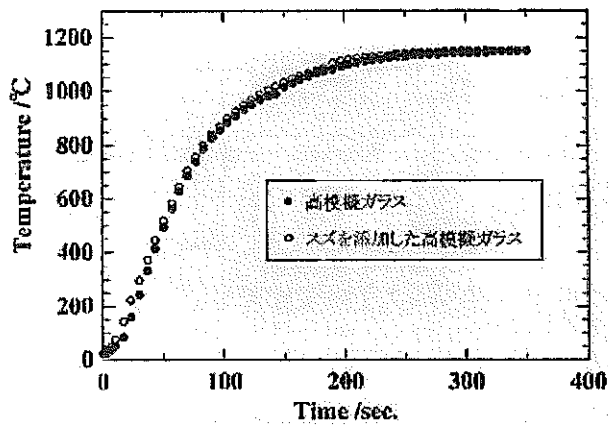


図-6 高模擬ガラス及びスズを添加した高模擬ガラスの昇温時の温度変化

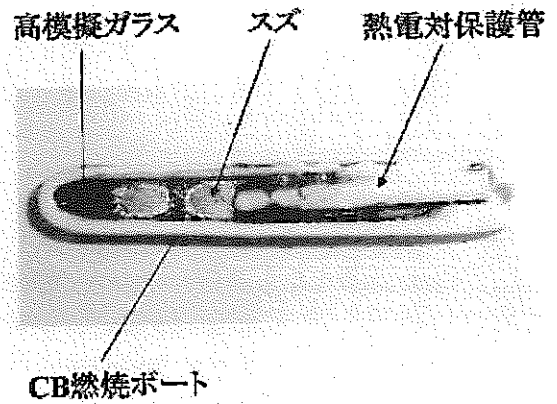
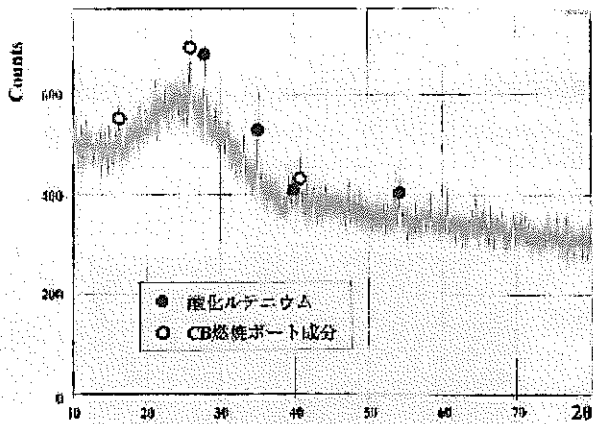
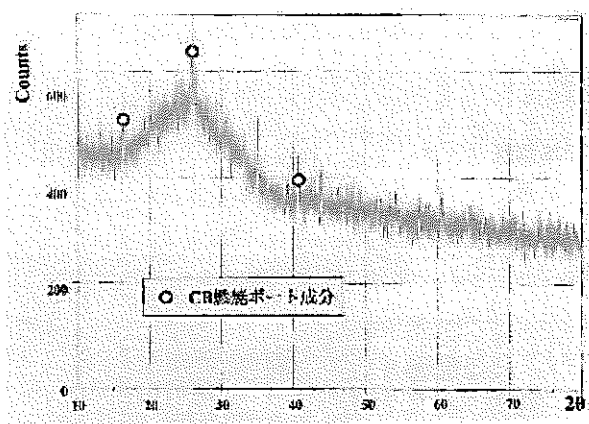


図-7 スズを添加した高模擬ガラスの加熱後の状態



(a) 高模擬ガラス



(b) スズ還元後高模擬ガラス

図-8 粉末X線回折結果  
(酸化ルテニウムのスズによる還元)

## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	高出力ミリ波セラミック焼結法による制御棒材の改良と長寿命化						
研究者所属、氏名	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;">大 学 側</td> <td>福井大学 遠赤外領域開発研究センター 教授 出原 敏孝, 助教授 光藤 誠太郎, 修士2年 星月 久昇 福井大学 工学部 助教授 小川 勇</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">機 構 側</td> <td>敦賀本部 国際技術開発センター 技術主席 柴原 格 敦賀本部 国際技術開発センター 炉心技術開発 Gr GL 西 裕士, 研究員 北野 彰洋</td> </tr> </table>			大 学 側	福井大学 遠赤外領域開発研究センター 教授 出原 敏孝, 助教授 光藤 誠太郎, 修士2年 星月 久昇 福井大学 工学部 助教授 小川 勇	機 構 側	敦賀本部 国際技術開発センター 技術主席 柴原 格 敦賀本部 国際技術開発センター 炉心技術開発 Gr GL 西 裕士, 研究員 北野 彰洋
大 学 側	福井大学 遠赤外領域開発研究センター 教授 出原 敏孝, 助教授 光藤 誠太郎, 修士2年 星月 久昇 福井大学 工学部 助教授 小川 勇						
機 構 側	敦賀本部 国際技術開発センター 技術主席 柴原 格 敦賀本部 国際技術開発センター 炉心技術開発 Gr GL 西 裕士, 研究員 北野 彰洋						
研究実施場所	福井大学 遠赤外領域開発研究センター ジャイロトロン開発実験室						
通算研究期間 (予定)	平成 12 年 11 月 ~ 平成 15 年 3 月	当 該 年 度 研 究 期 間	平成 13 年 12 月 ~ 平成 14 年 3 月				
【研究目的】							
<p>制御棒材を形成する B<sub>4</sub>C ペレットは、高温、中性子照射等過酷な条件下におかれるため、損傷、変形が生じ、これが制御棒の寿命を短くしている。制御棒の長寿命化のために、現在、シュラウド管による固定の方法により成果をあげている。しかし、別の観点から、B<sub>4</sub>C ペレット自体の改良による長寿命化の方策をさぐることも重要であり、本研究では、新たな高出力ミリ波セラミック焼結法の技術を応用して、B<sub>4</sub>C ペレットの高密度化・高強度化を達成することにより、制御棒の長寿命化を図る。</p>							
【研究内容 (概要)】							
<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 「もんじゅ」の制御棒に用いられている現状の B<sub>4</sub>C ペレットに高出力ミリ波照射を行い、ペレット表面の改質を促して高強度化することにより、ペレットの高温、中性子照射による損傷、変形を抑制する。</li> <li>2) B<sub>4</sub>C 粉末を高出力ミリ波によって焼結することにより、高密度・高強度・緻密構造をもつ B<sub>4</sub>C ペレットを焼結する。焼結の諸条件(ミリ波パワー、焼結速度、加圧条件、等)の最適化を図り、制御棒の長寿命化を達成する。</li> </ol>							
【使用主要施設】							
<p>福井大学 (・遠赤外領域開発研究センター・ジャイロトロン開発実験室内) ジャイロトロンセラミック焼結装置</p>							

【進捗状況（当該年度までの概要）】

平成 13 年度は、以下の研究を実施した。

- 1) 昨年度に引き続き、ロシア科学アカデミー・応用物理学研究所へ研究者を派遣し、現状の B<sub>4</sub>C ペレットに高出力ミリ波ジャイロトロン出力を照射して表面の改質試験を行った。
- 2) 改質後のペレットの機械的強度試験を行った。
- 3) ミリ波による表面改質を完了したペレットの顕微鏡によるグレイン形状測定、による評価を行った。

【研究成果（当該年度）】

- 1) 昨年度に引き続き、現状の B<sub>4</sub>C ペレットに、ミリ波ジャイロトロン出力を照射して表面の改質の試験を行った。  
ミリ波照射条件は、ジャイロトロン周波数 30 GHz, 最高出力 6.0 kW, 最高到達温度 1800 °C 以上であった。(焼結炉内の保温材が溶解したため、正確な最高温度の測定ができなかった。2000 °C を超えたものと思われる。)
- 2) ミリ波照射の結果、表面のスムーズ化と粒界の緻密化が観測された。
- 3) 超微小押し込み硬さ(ナノインデンテーション)試験を再焼結前後に行い、ペレットの表面の塑性変形硬さの比較を行った。得られた結果を表 1、図 1 に示す。再焼結により、塑性変形硬さの減少が認められた。
- 4) 高純度アルミナをジャイロトロン・セラミック焼結装置によって焼結し、スクラッチ試験(引っ掻き試験)を行った。その結果、粒界の緻密さを反映して、脆性破壊に対する強度の増大が認められた。

これらの結果を総合的に検討すると、ジャイロトロン・セラミック焼結によって、従来の焼結では得られない塑性の少ない、脆性破壊に強い素材の開発に期待がもてる。

- 5) 本年度当初に福井大学に納入された新たなジャイロトロン・セラミック焼結装置(ミリ波ジャイロトロン出力周波数 30 GHz, 最高出力 3 kW)は、高電圧電源の不調のため、稼働しなかったが、電源の修理が完了して、平成 14 年度の研究に使用する準備が整った。

表 1 荷重と微小硬さ

Load, mN	Nano hardness, GPa	
	再焼結後	再焼結なし
9.8	117	172
49	76.5	81.8
98	58.4	82.3
290	26.9	51.1
980	38.9	43.7

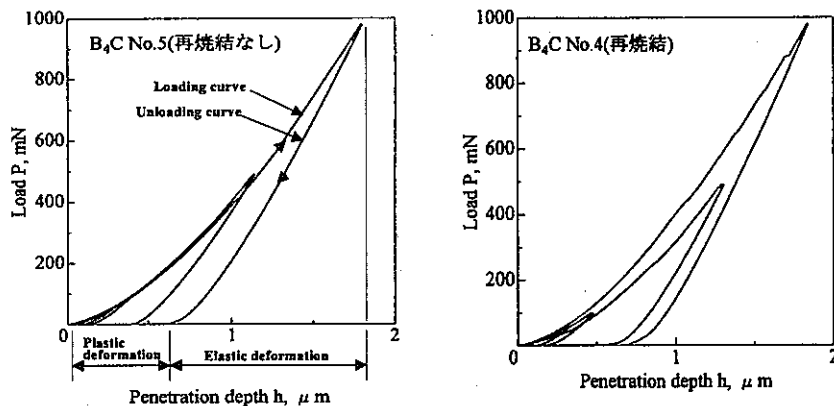


図1 押し込み荷重と押し込み深さの関係

【今後の予定（翌年度以降の概要）】

平成14年度

- 1) 福井大学遠赤外領域開発研究センターで新たに購入したジャイロトロン・セラミック焼結装置(ミリ波ジャイロトロン出力周波数 30 GHz, 最高出力 3 kW)を用いて現有の B<sub>4</sub>C ペレットの表面改質を, 様々な焼結条件のもとで行う。  
再焼結したペレットの密度測定, 強度測定, 顕微鏡によるグレイン形状測定, 等による評価を行う。
- 2) 高出力ミリ波照射による B<sub>4</sub>C 粉末からのペレット焼結を行う。
- 3) 焼結したペレットの評価を行い, 原子炉内での強度試験を行うことを検討する。

【レポート, 学会誌・国際会議への発表論文等】

- 1) Int. Conf. on Infrared and Millimeter Wave にて, 論文発表。
- 2) 2nd International Workshop on Far-Infrared Technologies にて論文発表。
- 3) Int. J. Infrared and Millimeter Waves に論文発表。



## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明に向けた疲労試験装置の開発		
研究者所属、氏名			
大学側	福井大学 工学部 機械工学科 教授 服部 修次, 助手 伊藤 隆基		
機構側	敦賀本部 国際技術センター プラント機器技術開発 Gr GL 渡士 克己, 研究員 橋本 貴司		
研究実施場所	福井大学 工学部機械工学科		
通算研究期間 (予定)	平成 13 年 12 月 ~ 平成 14 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 13 年 12 月 ~ 平成 14 年 3 月
【研究目的】			
<p>高速増殖炉用材料について超長寿命疲労強度特性を解明するため、ギガサイクルオーダの疲労試験を短期間で行うことのできる超音波振動式疲労試験装置を開発する。その装置を用いて、平成 14 年度以降の先行基礎工学研究「高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明」の中で試験を行うことによって、適切な寿命予測のための材料強度情報や設計・保守点検時の基礎資料を提供し、構造物の安全性、健全性、信頼性を著しく向上させることを目的とする。すなわち、高速増殖炉構造材の超長寿命疲労強度特性を明らかにするとともに、環境・応力振幅が疲労強度に与える影響について検討を進める。さらに、構造材の長寿命疲労特性を踏まえた寿命予測法の策定を行う。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>金属材料の疲労特性については、多くの鉄鋼材料に関して <math>N=10^5 \sim 10^6</math> 程度の応力繰返し数で S-N 曲線が水平に折れ曲がり、明瞭な疲労限度が現れるが、高強度鋼や表面処理材に関しては、S-N 曲線が <math>N=10^5 \sim 10^6</math> 付近で一旦水平に折れ曲がって見掛けの疲労限度が現れた後、<math>N=10^7</math> 付近から S-N 曲線が再び低下する 2 段折れ曲がり現象が現れる（図 1 参照）。<math>N=10^7</math> 付近から S-N 曲線が低下する試験片の破面には、フィッシュアイが観察されるため内部起点型破壊であることが分かっているが、き裂発生メカニズムについては殆ど明らかになっていない。このことは、従来の高サイクル疲労の結果を <math>10^7</math> 以上の超高サイクル疲労へと外挿することが非常に危険であることを意味している。</p> <p>一方、高速増殖炉の中で、高サイクル疲労の発生が予想される箇所は、熱疲労を受ける炉心出口部、DNB 振動を受ける蒸発器伝熱管などである。当該箇所については、速度効果・クリープ効果を加味した低サイクル疲労やサーマルトライピングを模擬した各種平均応力下の引張圧縮疲労試験を通じて十分設計対応がなされているが、さらに超長寿命疲労強度特性を明らかにすることで高速増殖炉の構造物の安全性、健全性、信頼性を著しく向上させることができる。</p> <p>そのため、本共同研究では、高速増殖炉構造材の超長寿命疲労強度特性の解明に向け、ギガサイクルオーダの疲労試験を短期間で行うことのできる超音波振動式疲労試験装置を開発する。それによって、平成 14 年度以降の先行基礎工学研究「高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明」において高速増殖炉用材料を対象とした超長寿命疲労試験を行い、適切な寿命予測法を提案する。</p>			
【使用主要施設】			
福井大学 超音波振動式疲労試験装置 (20kHz), 電気油圧サーボ式疲労試験装置 (20Hz), 走査型電子顕微鏡, 各種計測装置			

#### 【進捗状況（当該年度までの概要）】

超長寿命領域（ギガサイクル）での試験実施を可能とする超音波振動式超長寿命疲労試験装置を開発した。本試験装置の開発により、高速増殖炉用材料を対象としたギガサイクルオーダの加速疲労試験が可能となった。

#### 【研究成果（当該年度）】

超長寿命領域（ギガサイクル）での試験実施を可能とする超音波振動式超長寿命疲労試験装置を開発した。本試験装置の開発により、高速増殖炉用材料を対象としたギガサイクルオーダの加速疲労試験が可能となった。

図2および図3に超音波振動式疲労試験装置の概略とその写真を示す。本試験装置は、超音波発生装置、計測装置、高周波誘導加熱装置とそれらを計測制御するコンピュータおよびプログラムで構成されている。

本試験装置に採用した超音波発生装置は、周波数 20kHz、出力 1kW の発振器アンプを用いている。アンプから発生した 20kHz の高周波電気振動は、コンバータでその電気振動と同じ周波数を持つ機械振動へ変換され、さらにブースタで2倍、ホーンで2.5倍に増幅され、ホーン先端に取り付けた試験片を大きい振幅で振動させる。

計測装置は、試験片端面の変位を計測するためのダイヤルゲージ、ブースタに生じるひずみを計測するための動ひずみ計および温度計測制御のための温度調節器がある。ダイヤルゲージにより計測され試験片端面の変位振幅から、試験片に負荷される最大応力（最大ひずみ）を有限要素法解析や計算式で求めることができる。

また、本試験で用いる試験片は、試験片自身も超音波スタックの一部であることから、試験片が 20±0.5 kHz で共振するように設計する必要がある。

常温下での試験は、試験中の内部発熱による試験片温度上昇を考慮し、一定間隔の振動休止時間を挿入するとともに、補助的に試験片の冷却も行うものとする。

本試験装置を用いて、高速増殖炉熱交換器材料である STAB24(2.25Cr-1Mo 鋼)について予備試験を行った結果、本試験装置は、超長寿命疲労の加速試験を実施するための十分な性能があることが確かめられた。ただし、本装置で得られた試験データと従来の試験装置で実施した疲労寿命データとの連続性や互換性および超長寿命疲労試験を効率的に行う上での最適試験条件などについて、様々な条件下で実施したデータを基にさらに検討を行う必要がある。

#### 【今後の予定（翌年度以降の概要）】 又は 【成果の反映状況】

本研究で得られた研究成果は、平成 14 年度から 16 年度にかけて実施される先行基礎工学研究「高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明」に反映する。

平成 14 年度は、開発した超長寿命疲労試験装置を用いて、常温単一環境条件下で原子炉用材料 (2.25Cr-1Mo 鋼) を対象とした超長寿命疲労試験を実施する。得られた試験結果から、開発した試験装置の超長寿命試験データの有効性を確認する。併せて、超長寿命疲労の破壊メカニズムの研究を金属物性学的アプローチまたは破壊力学的アプローチから行う予定である。

平成 15 年度は、高温下での超長寿命疲労試験を行い、高速増殖炉用材料の寿命特性を明らかにする。また、環境・応力振幅が疲労強度に与える影響について検討を進め、構造材の長寿命疲労特性を踏まえた寿命予測法の策定を行う。

平成 16 年度は、高温高圧(腐食)環境下での超長寿命疲労試験を行い、得られた結果の分析・解析を通じて、高速増殖炉用材料の寿命特性を明らかにする。

#### 【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

JNC TY4400(登録準備中)

「高温環境下の超長寿命疲労強度特性の解明に向けた疲労試験装置の開発 平成 13 年度」

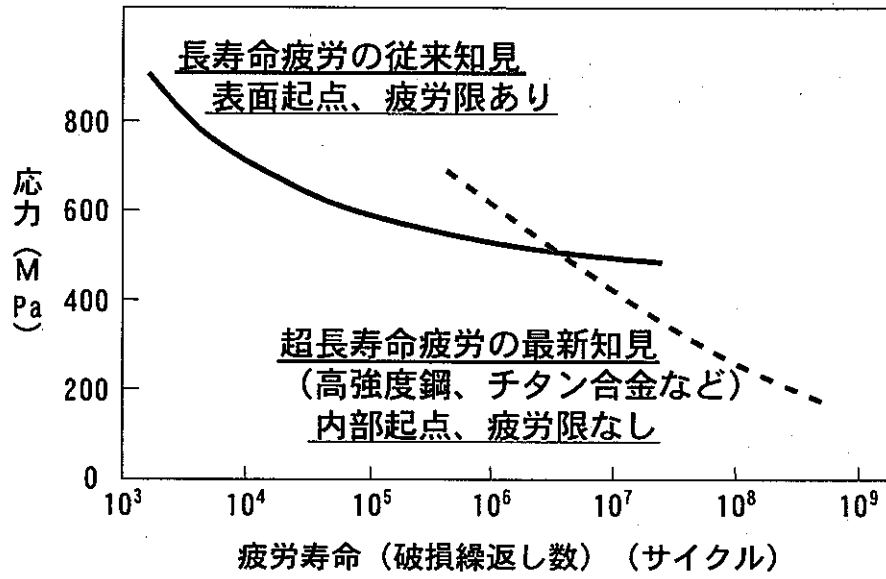


図1 高強度材料の超寿命疲労の S-N 曲線

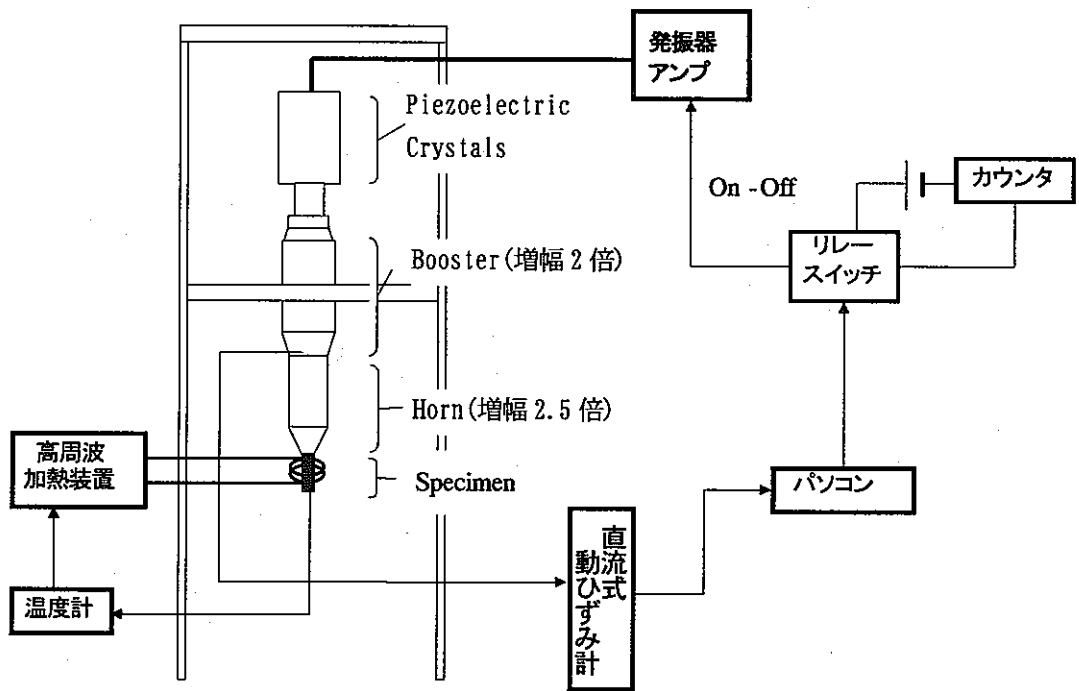


図2 高温環境下での超長寿命疲労試験装置の概略

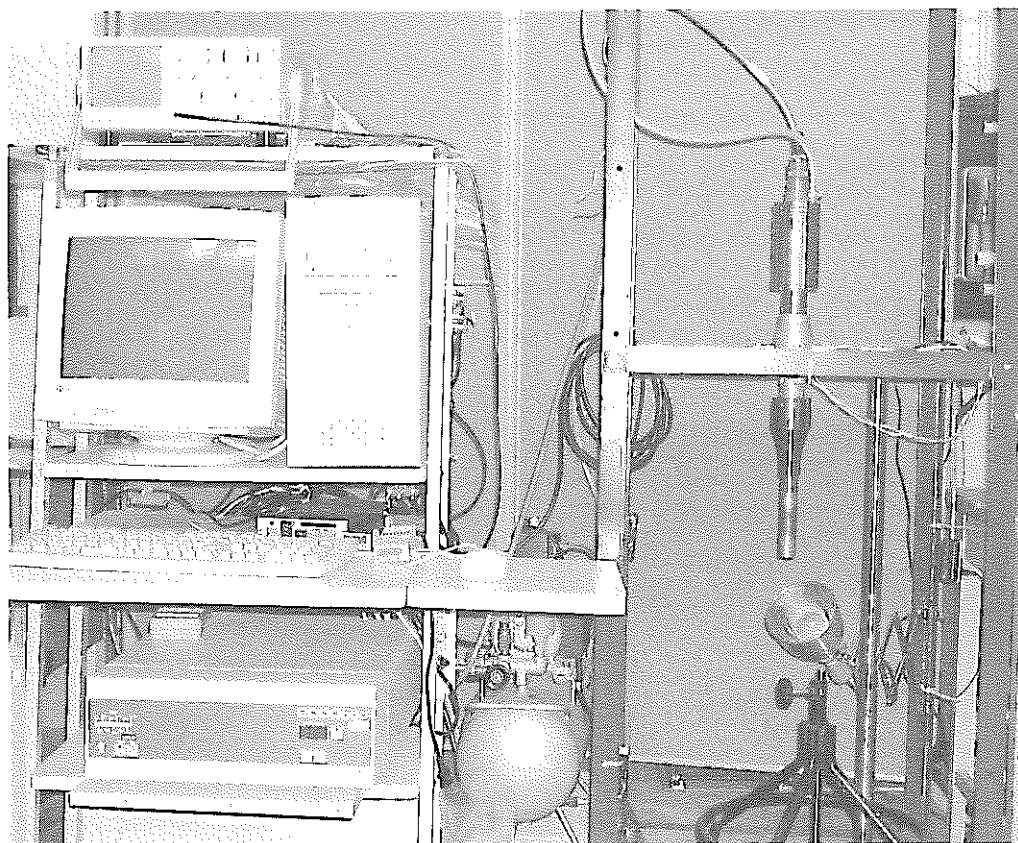


図3 試験装置の概略写真

## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	酸素濃度制御下 LBE 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究										
研究者所属、氏名	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">大学側</td> <td colspan="3">関西大学 工学部 材料工学科 教授 大石 敏雄, 専任講師 市井 一男</td> </tr> <tr> <td>機構側</td> <td colspan="3">大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr GL 青砥 紀身, 副主研 古川 智弘</td> </tr> </table>			大学側	関西大学 工学部 材料工学科 教授 大石 敏雄, 専任講師 市井 一男			機構側	大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr GL 青砥 紀身, 副主研 古川 智弘		
大学側	関西大学 工学部 材料工学科 教授 大石 敏雄, 専任講師 市井 一男										
機構側	大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr GL 青砥 紀身, 副主研 古川 智弘										
研究実施場所	関西大学 工学部 機構 大洗工学センター										
通算研究期間 (予定)	平成 13 年 10 月 ~ 平成 16 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 13 年 10 月 ~ 平成 14 年 3 月								
【研究目的】											
<p>中小型炉の冷却材やナトリウム冷却炉における 2 次系簡素化を達成する新型蒸気発生器中間熱媒体として鉛ピスマス共晶合金（以下、LBE）の利用が検討されている。これらプラントの成立性を左右する課題のひとつとして LBE 中の高温材料腐食問題が挙げられている。この材料腐食評価を行っていくには、LBE 中における鉄鋼材料の主要金属元素やガス成分の溶解度が基礎データとして必要となる。これまでにロシアの研究機関により鉄鋼材料元素の溶解度データが報告されているが、それは溶解度式のための提示にとどまっており、データの信頼性について確認できない状況にある。そこで本研究では、LBE 中铁鋼材料の腐食機構解明に資することを目的に、腐食量に影響するとされている酸素濃度制御下 LBE 中における鉄鋼材料金属元素やガス成分等の溶解度データを取得していくことを目的とした。</p>											
【研究内容（概要）】											
<p>上記研究目的を解決するために、以下の 5 項目にわたる研究内容を 3 年計画で進めていく。</p> <p>【平成 13 年度】</p> <p>(1) Pb、Bi および LBE 中各種元素の溶解度に関する知見の整理 (2) 酸素濃度制御 LBE 中溶解度評価試験手法の検討</p> <p>【平成 14 年度】</p> <p>(3) 酸素濃度制御下 LBE 中铁鋼主要元素 (Fe、Cr および Ni) の溶解度特性評価試験</p> <p>【平成 15 年度】</p> <p>(4) 酸素濃度制御下 LBE 中金属元素 (Mo、Mn、Si、Mg および Zr) の溶解度特性評価試験</p> <p>【平成 14~15 年度】</p> <p>(5) LBE 中ガス成分 (O、C、(H、N)) の溶解度特性評価試験</p>											
【使用主要施設】											
<p>関西大学 工学部： 溶解度測定装置、各種材料分析装置 機構 大洗工学センター： 各種材料分析装置</p>											

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

（本研究は平成 13 年度より着手）

酸素濃度制御下 LBE 中溶解度特性評価研究の初年度である平成 13 年度は、LBE 中の酸素分析、酸素溶解度と酸素分圧（ポテンシャル）測定、および本研究に必要となる種々の系における熱力学データ等に関する文献調査を実施し、平成 14 年度より開始予定の実験研究計画立案のための現状の課題の整理を進めた。また、これらの整理結果を踏まえて、LBE 中酸素分析手法や酸素濃淡電池による高温 LBE 中酸素濃度測定手法に関する検討を進めるとともに、LBE 中の各種金属元素や炭素の溶解度測定試験計画を立案した。

これをもとに、平成 14 年度より溶解度測定試験研究を実施していく。

## 【研究成果（当該年度）】

### 1. LBE の酸素分析

金属中の酸素分析は通常「不活性ガス溶解赤外線吸収法」により行われている。本研究においても同原理に基づいた酸素分析を行うが、Pb, Bi ともに“酸素分析”の観点からは、融点が低く、沸点も比較的低い（Pb: 融点: 327°C、沸点: 1750°C、Bi: 融点: 271°C、沸点: 1564°C、図 1）ために、ニッケルまたは錫などの浴を用いて、試料金属（Pb, Bi または LBE）の蒸気圧を下げる必要がある。さらにパワーを下げ、試料の最高到達温度を出来るだけ低くする必要がある。しかしながら、この原理に基づく装置は酸素を CO ガスとして抽出する必要があり、ブロードアー反応を考慮すると、1500°C (1773 K) の酸素抽出温度が必要ではないかと考えられる。

Pb, Bi または LBE に対する酸素の標準試料が存在しないため、既存の Fe または Cu の酸素分析標準試料を用いて校正を行う。ただし、その分析値が正しい値かどうかを確認する必要があるため、Pb-PbO および Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡における金属中への酸素の飽和溶解度を利用した信頼性評価を実施する。図 2 に液体 Pb 中の酸素の溶解度と温度との関係を<sup>2), 3)</sup>、図 3 に液体 Bi 中のそれを<sup>4), 5)</sup>示した。両金属ともに 500°C (773 K) では数 mass ppmO ときわめて低い値であり、700°C (973 K) で 100 mass ppmO 程度の値となっていることがわかる。Pb-Bi 合金に関する同様のデータは著者の知る限り、これまでに報告されていないが、酸素の溶解度に関しては 2 つの純金属の中間程度の値をとるものと思われる。図の値を参考に酸素濃度既知の Pb および Bi の試料を作製することができる。これを試料とし、種々の分析条件（Ni または Sn と試料の比、分析温度など）で分析を行い、最適条件を明らかにし、LBE の酸素分析に応用する。

### 2. LBE の酸素溶解度と酸素分圧測定

液体 LBE 中に溶け込んでいる酸素の濃度と酸素分圧（酸素ポテンシャル）の関係を求めるために、酸素イオン伝導体であるジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池を利用する。

LBE 合金中の酸素の分圧を測定するために、一例として次のような電池を構成した場合を考えてみる。



上記電池で Ni-NiO はニッケル粉末と酸化ニッケル粉末の混合物でその平衡酸素分圧は NiO の標準ギブズエネルギーより求められる。LaCrO<sub>3</sub>（ランタンクロマイト）は液体 LBE に対して安定な電極の一つの候補として挙げられる。図 4 に電池の概略図を示す。

本電池に類似の酸素濃淡電池を用いて、純 Pb および純 Bi に対して行われた研究から、それぞれの金属中への酸素の溶解濃度と酸素分圧の関係を求めたものを図 5 に示す。

本図より、酸素分圧は同一温度では Pb に比較して Bi が約 2 桁高いこと、酸素の溶解度はほぼ同じ値であることがわかる。

高温の電池の研究には、るつぼおよび電極物質の選択がきわめて重要である。ここで著者のこれまでの知識や文献による情報を参考にしたるつぼ材および電極物質の候補となり得る材料を以下に列記する。

るつぼ: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO

標準電極: Ni(s)-NiO(s), Fe(s)-FeO(s), Cu(s)-Cu<sub>2</sub>O(s), In(l)-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)

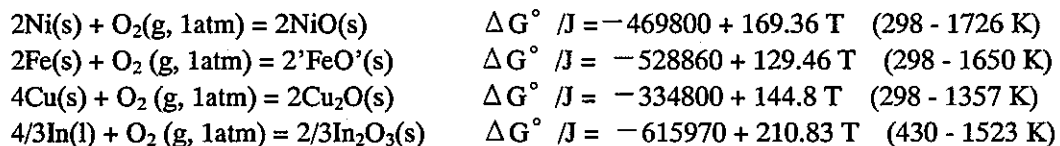
LBE 浸漬用リード電極: LaCrO<sub>3</sub>-Pt, Ir-Pt, Re-Pt

ジルコニア固体電解質は現在 CaO, MgO あるいは Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を数%添加したものが、市販されている。これらの中で Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6 あるいは 8 mol%)を添加したものが、最も電気抵抗が小さく、したがって最も低温度で測定が可能であるとされている。ZrO<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体電解質を用いた場合でも、起電力測定可能最低温度は 600°C程度と予想されるが、例えば、標準極に In(l)-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)のように液体を用いることにより、ジルコニア固体電解質との接触抵抗を極力小さくするなどの工夫をし、できるだけ低温までの測定を可能にしたい。

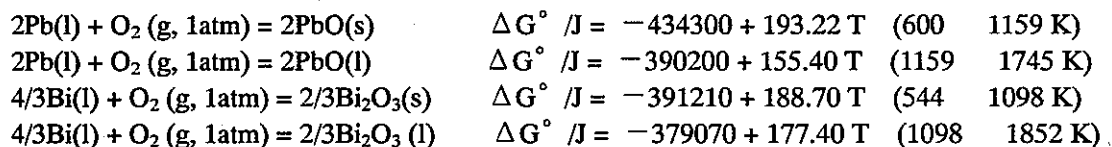
### 3. 種々の熱力学データ

以下に本研究に必要な熱力学データを示す。

#### 3.1 標準極の標準ギブズエネルギー<sup>6)</sup>



#### 3.2 PbO および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の標準反応ギブズエネルギー<sup>6)</sup>



#### 3.3 Pb および Bi の蒸気圧<sup>7)</sup>

$$\begin{aligned} \log(P_{\text{pb}}/\text{mmHg}) &= -10130/T - 0.985 \log T + 11.16 \quad (\text{m.p. - b.p.}) \\ \log(P_{\text{Bi}}/\text{mmHg}) &= -10400/T - 1.26 \log T + 12.35 \quad (\text{m.p. - b.p.}) \\ \log(P_{\text{Bi}_2}/\text{mmHg}) &= -10730/T - 3.02 \log T + 18.1 \quad (\text{m.p. - b.p.}) \end{aligned}$$

#### 3.4 Pb-Bi 合金の活量

Pb-Bi 液体合金の活量測定は多くの研究者により行われているが、それらのすべてを示し得ないので、700 Kにおける Hultgren らの推奨値<sup>8)</sup>のみを図 6 に示した。両金属の活量は Raoult の法則より負に偏倚していることがわかる。この活量値は次節で述べる酸化物系の状態図と密接な関係があり、LBE に酸素が飽和した場合、どのような酸化物が析出するかを推定する資料となる。

#### 3.5 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図

LBE に酸素を加えていき、溶解酸素濃度に達すると酸化物が析出する。PbO および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の標準生成ギブズエネルギーの値、および Pb-Bi 合金の活量値から考えると、PbO(s)が先ず析出すると考えられるが、PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が複合酸化物を生成すると、複合酸化物の析出も予想される。JCPDS カードによると Pb, Bi, O の 3 元素から成る酸化物は、Bi<sub>24</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>40</sub>, Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>, Bi<sub>26</sub>PbO<sub>40</sub>, Pb<sub>5</sub>Bi<sub>8</sub>O<sub>17</sub>, PbBi<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Pb<sub>5</sub>Bi<sub>8</sub>O<sub>17</sub> の 7 種類存在する。

次に、PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図は図 7<sup>9)</sup>に示すように、未知の部分がまだ多くあるが、14~15 mol%PbO 近傍に複合酸化物が存在する。この酸化物は組成幅を有するため、正確な化学式で表すことは出来ないが、上記の X 線のカードと比較すれば、Bi<sub>24</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>40</sub>, Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>, PbBi<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ではないかと考えられる。本状態図の原論文 (E. M. Levin and R.S. Roth: J. Research Natl. Bur. Standards, 68A[2](1964),p.199.) を入手できなかったため詳細は不明である。いずれにしろ本実験で酸化物種を特定することを考えている。

### 4. LBE の炭素溶解度試験

グラファイトるつぼ中で Pb-Bi 共晶合金を溶解し、急冷試料の炭素分析を行う。測定温度領域は 500~700°C を予定している。

### 5. LBE の各種金属元素溶解試験

実験は酸素濃度を極限まで下げた場合(a)と、酸素濃度を種々変化させた場合(b)の合金中への金属元素の溶解挙動を別々に行う。

(a) グラファイトるつぼで溶解した Pb-Bi 合金中へ予想される溶解度以上の金属元素を添加し、

長時間保持後、試料を急冷し分析により飽和溶解度を求める。保持温度は 500, 600 および 700°C の 3 水準とする。

(b) アルミナまたはマグネシアるつぼ中で Pb-Bi 液体合金と対象とする金属とその酸化物 (例えば Fe-Fe<sub>x</sub>O) の混合物を平衡させ、金属-酸化物平衡により定まる酸素分圧下で金属の溶解試験を行う。保持温度は 500, 600 および 700°C の 3 水準とする。本実験で必要なデータは金属とその酸化物が平衡するときの以下の平衡酸素分圧である<sup>6)</sup>。

Fe(s) - FeO(s)	(298~1650 K)	Ni(s) - NiO(s)	(298~1726 K)
Cr(s) - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	(298~1800 K)	Mo(s) - MoO <sub>2</sub> (s)	(298~2000 K)
Mn(s) - MnO <sub>2</sub> (s)	(298~1517 K)	Si(s) - SiO <sub>2</sub> (s)	(298~1685 K)
Mg(s) - MgO(s)	(298~922 K)	Zr(s) - ZrO <sub>2</sub> (s)	(298~2125 K)

#### 参考文献

- 1) T. B. Massalski, editor-in-chief: "Binary Alloys Phase Diagrams" 2nd ed., ASM International(1992).
- 2) S. Otsuka and Z. Kozuka: Met. Trans.B, vol. 10B, Dec.(1979),pp.565-574.
- 3) C. B. Alcock and T. N. Belford: Trans. Faraday Soc., vol. 60(1964),pp822-835.
- 4) B. Isecke and J. Osterwald: Z. Phys. Chem., N. F. vol. 115(1979),pp.17-24.
- 5) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: Metall. TransB, vol. 12B, Sept.(1981),pp427-433.
- 6) 「非鉄金属製錬」、日本金属学会編 (1980)。
- 7) O. Kubaschewski, C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" 5th ed. Pergamon Press(1977).
- 8) R. Hultgren et al.: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", ASM (1973).
- 9) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: "Phase Diagrams for Ceramists", vol.1, The American Ceramic Society, Inc., (1964).

#### 【今後の予定 (翌年度以降の概要)】 又は ~~【成果の反映状況】~~

平成 14 年度は、研究内容欄に記載したとおり、

- (1) 酸素濃度制御下 LBE 中鉄鋼主要元素 (Fe, Cr および Ni) の溶解度特性評価試験
- (2) LBE 中ガス成分 (O, C, (H, N)) の溶解度特性評価試験

の 2 点について実験研究に着手する。

#### 【レポート, 学会誌・国際会議への発表論文等】

平成 13 年度は調査研究実施のため発表論文等はない。



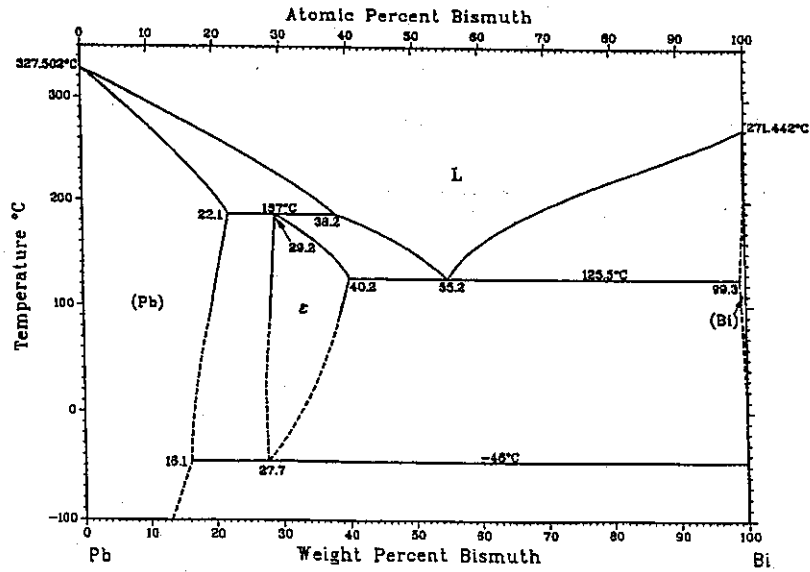


図1 Bi-Pb 2元系状態図

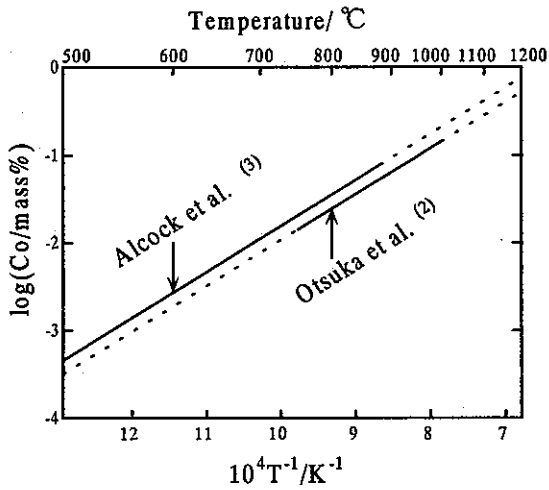


図2 液体Pb中の飽和酸素濃度と温度の関係

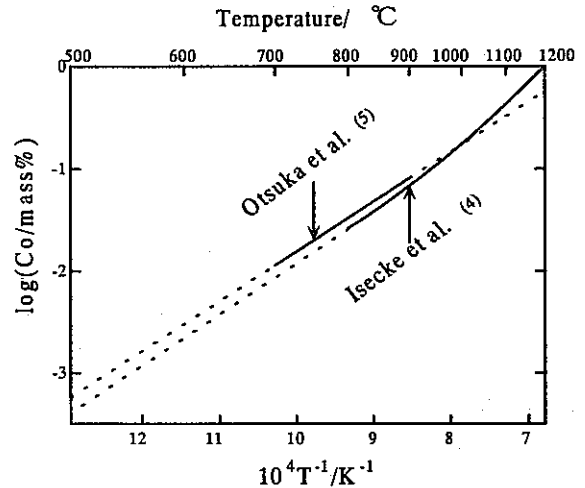


図3 液体Bi中の飽和酸素濃度と温度の関係

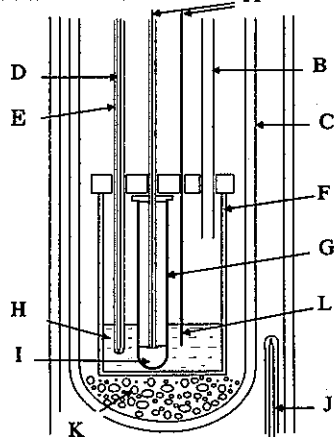


図4 電池(I)の模式図

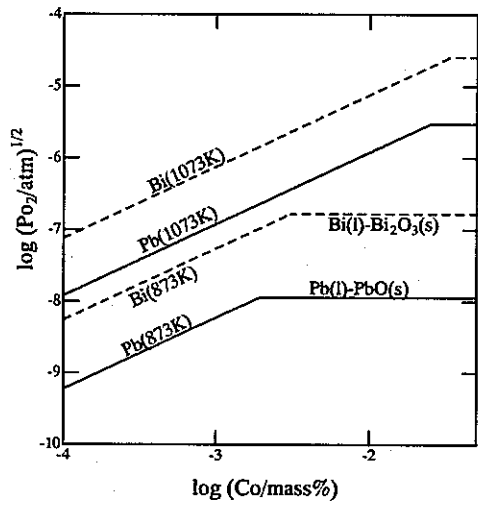


図5 PbおよびBi中の溶解炭素濃度と酸素分圧の関係。<sup>2)~5)</sup>

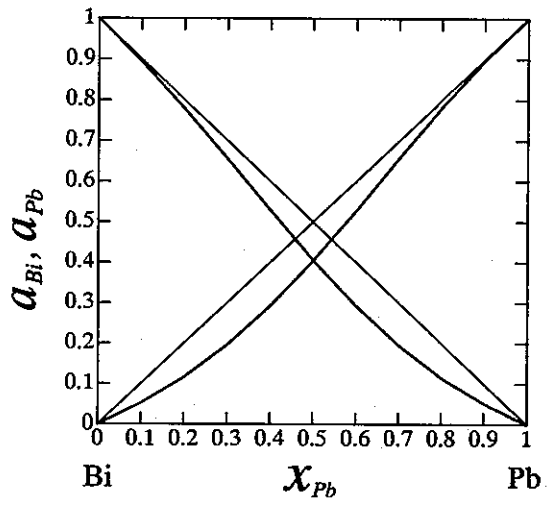


図6 700KにおけるBi-Pb液体合金の活量。<sup>8)</sup>

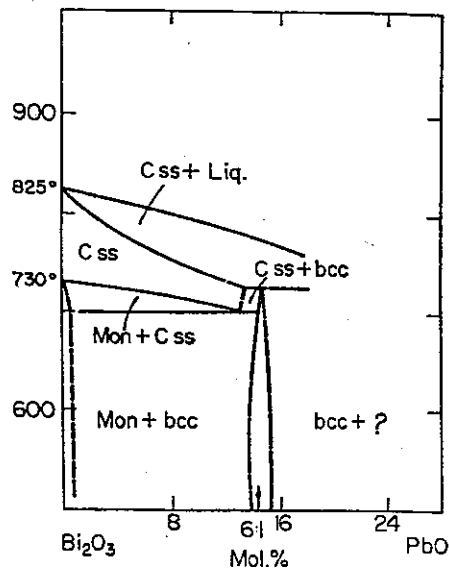


図7 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO 状態図。<sup>9)</sup>

## 大学等との共同研究に関する平成 13 年度研究概要報告書

研究テーマ	極低酸素ポテンシャル下 LBE 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究		
研究者所属、氏名			
大学側	名古屋大学 難処理人工物研究センター 教授 藤澤 敏治, 助手 佐野 浩行		
機構側	大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr GL 青砥 紀身, 副主研 古川 智弘		
研究実施場所	名古屋大学 難処理人工物研究センター 機構 大洗工学センター		
通算研究期間 (予定)	平成 14 年 1 月 ~ 平成 16 年 3 月	当該年度 研究期間	平成 14 年 1 月 ~ 平成 14 年 3 月
【研究目的】			
<p>中小型炉の冷却材やナトリウム冷却炉における2次系簡素化を達成する新型蒸気発生器中間熱媒体として鉛ピスマス共晶合金（以下、LBE）の利用が検討されている。これらプラントの成立性を左右する課題のひとつとして LBE 中の高温材料腐食問題が挙げられている。この材料腐食評価を行っていくには、LBE 中における鉄鋼材料の主要金属元素やガス成分の溶解度が基礎データとして必要となる。これまでにロシアの研究機関により鉄鋼材料元素の溶解度データが報告されているが、それは溶解度式のための提示にとどまっておき、データの信頼性について確認できない状況にある。そこで本研究では、LBE 中鉄鋼材料の腐食機構解明に資することを目的に、溶解度特性に影響すると考えられる LBE 中の溶存酸素を除外した純な LBE 中における鉄鋼材料金属元素やガス成分等の溶解度データを取得していくことを目的とした。</p>			
【研究内容（概要）】			
<p>上記研究目的を達成するために、以下に分類した研究内容について共同研究として3ヵ年計画で実施していく。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 極低酸素ポテンシャル下 LBE 中の Fe の溶解度特性評価試験</li> <li>(2) 上記試験における技術課題の整理</li> <li>(3) 極低酸素ポテンシャル LBE 中鉄鋼材料主要構成元素の溶解度特性評価試験</li> <li>(4) 極低酸素ポテンシャル下 LBE 中主要添加金属元素の溶解度特性評価試験</li> <li>(5) 主要元素同士の溶解度特性に及ぼす相互評価確認試験</li> </ol> <p>このうち、平成 13 年度は(1)および(2)について実施した。</p>			
【使用主要施設】			
<p>名古屋大学 難処理人工物研究センター： 溶解度測定装置、各種材料分析装置 機構 大洗工学センター： 各種材料分析装置</p>			

## 【進捗状況（当該年度までの概要）】

（本研究は平成 13 年度より着手）

平成 13 年度は、鉄-鉄酸化物系の平衡を利用して LBE 中の酸素分圧制御を行い、反応速度の緩慢性が懸念されデータ取得が難しいと考えられる低温度側（673K）において鉄鋼材料の主構成元素である鉄の溶解度測定を行うとともに、技術課題の整理を行い平成 14 年度以降の本格的な試験に向けた準備を行った。

試験は、673K の Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡酸素圧および極低酸素分圧下の 2 酸素分圧条件とし、浸漬時間をパラメータとした。その結果、Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡酸素圧条件下では鉄濃度に着目すると概ね平衡に達しているように見受けられるが、酸素濃度は試験時間の増加に従い上昇傾向が継続していることから、673K-36h の条件では平衡にはまだ到達していないと考えられた。一方、極低酸素分圧下試験では 673K-12h の条件で概ね平衡に達していると思われる結果が得られた。しかしながら、Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡酸素圧試験よりも LBE 中酸素濃度が高い結果を示しており、酸素圧制御が十分に行えなかった可能性が残った。

これらの結果をもとに技術課題を整理した結果、①LBE 中の酸素濃度の定量方法を確立すること、②高温側の溶解度を選定し、それから低温度側へアプローチすること、さらに③CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる酸素分圧制御で溶解度試験を実施し測定精度の向上を図ることが望ましいと結論づけた。

## 【研究成果（当該年度）】

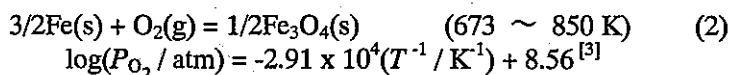
### (1) 酸素分圧の制御

本研究における溶解度測定では、酸素分圧の制御が重要となる。酸素分圧の制御方法の一つに、CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスの反応（式(1)）を利用した方法がある。

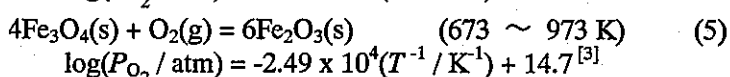
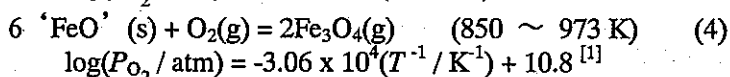
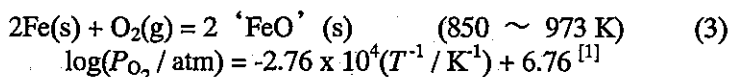


酸化物のエリンガム図を Fig. 1 に示す<sup>[1]</sup>。図の左端の C 点より引いた線で囲まれた領域が、この反応による酸素分圧制御を概ね実験的に達成できる範囲と考えられる。測定温度範囲は 673 K ~ 973 K であることから、例えば Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反応ではこの反応を利用した酸素分圧制御は困難である。また、測定温度範囲が低温であるため、実現可能な範囲にあっても式(1)の反応が遅く、目的の酸素分圧が達成されない可能性が懸念される。そこで、本実験では確実に酸素分圧を制御するため、以下のような方法を使用した。

Fe-O 系の部分状態図を Fig. 2 に示す<sup>[2]</sup>。図中の斜線領域は測定温度範囲を表す。これから例えば、773 K において純 Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と共に LBE を平衡させれば、酸素分圧は式(2)の反応平衡により一義的に決定され、その条件における鉄溶解度が測定できる。



同様に、式(3)から式(5)の反応を利用することにより、種々の温度において酸素分圧を制御した条件で、LBE の鉄溶解度が測定できる。



本実験ではまず測定温度を 673 K とし、以下のような条件(A)および条件(B)において LBE の鉄溶解度を測定した。

条件(A) : Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系

鉄坩堝を用い、熔融LBEとFe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合ペレットをアルゴン雰囲気において反応させる。

条件(B) : Fe系

極低酸素分圧条件をねらい、アルゴン雰囲気において鉄坩堝中にてLBEを溶解し、坩堝と反応させる。

## (2) LBEの調製

LBEの組成として、冷却材としての使用が想定されている45.5 mass%Pb-54.5 mass%Biを選定した。所定の組成となるよう適宜秤量した市販の粒状鉛および粒状ビスマスとを混合し、合金の初期酸素濃度に差を持たせるために、MgO坩堝あるいは黒鉛坩堝に充填した。

623 Kに保持した電気抵抗炉の均熱帯部に坩堝をセットし、アルゴン雰囲気中にて溶解させた。試料の溶解を確認した後、アルミナ管を浸漬し、アルゴンガスを流量 $8.3 \times 10^7 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ で14.4 ksバブリングすることにより攪拌した。その後、7.2 ks静置し、坩堝を素早く取り出しヘリウムガスを吹きつけ試料を急冷凝固させた。なお、LBEは空気中で表面酸化膜を形成するため、得られた合金の表面を研削したものを、サンドバス上で7N HNO<sub>3</sub>にて表面溶解した後、アセトン浴中にて保管した。

得られた合金は、組成を確認するために、合金の上部、下部からそれぞれ2 g程度採取し、3N HNO<sub>3</sub> (40 cm<sup>3</sup>)に入れ、サンドバス上で加熱溶解したものを蒸留水にて適宜希釈し、ICP-AESにより鉛およびビスマスを定量した。また、0.2 g程度採取した合金をサンドバス上で7N HNO<sub>3</sub>中にて表面を溶解した後、アセトン浴で超音波洗浄したものを試料として、不活性ガス融解-赤外線吸収法により酸素を定量した。得られたLBEの組成をTable 1に示す。

## (3) 平衡実験手順

Fig. 3に実験装置の概略図を示す。約50 gのLBEと条件(A)の場合にはあらかじめ作製しておいたFe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合ペレットを鉄坩堝に充填した。673 Kに保持した電気抵抗炉の均熱帯部に坩堝をセットし、アルゴン雰囲気中 ( $8.3 \times 10^6 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ )にて溶解させた。試料の溶解を確認した後、アルミナ管を浸漬し、アルゴンガスを流量 $4.1 \times 10^7 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ でバブリングすることにより攪拌し、所定時間保持した。その後、1.8 ks静置し、坩堝を素早く取り出しヘリウムガスを吹きつけ試料を急冷凝固させた。実験後のLBEを適宜採取し、初期LBE調製時と同様の方法で鉛、ビスマスおよび酸素の定量を行った。また、必要に応じて酸化物ペレットのXRD分析も行った。

## (4) 結果および考察

各実験後のLBE中の酸素濃度と鉄濃度の関係をFig. 4に示す。図中●、◆が条件(A)を、▲が条件(B)を表し、各プロットの側の数値は保持時間を示す。また、鉄濃度がゼロの点が初期LBE試料の組成である。なお、左の破線はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の化学量論組成に対応する。ここで、●で示した実験系列はFe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合ペレット作製時に高温で焼結したために、FeとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の中間相としてFeOが生成しており、ペレットをそのまま用いて実験しており、酸素分圧の制御など不明確な点が多い。そこで、これらの点については今回の考察対象からは除外した。

まず、Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>平衡により酸素分圧を制御した条件(A) (図中◆)では、鉄濃度の点からは概ね平衡に到達しているように見受けられるが、酸素濃度は未だ上昇していることから平衡にはまだ到達していないと考えられる。なお、実験後のペレットをXRDにて分析した結果、金属FeとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が認められた。

次に、条件(B)は平衡状態が一義的に定まらない系であるため、酸素濃度に変動が見られることが考えられたが、実験点は少ないものの本実験範囲では鉄濃度、酸素濃度共に同様な値が得られたことから、43.2 ksで概ね平衡に到達しているように考えられる。

ここで鉄濃度のみを取り上げると、いずれの条件においてもほぼ平衡に到達しているものと見なした場合、今回の実験範囲において得られた鉄濃度は約6~7 mass ppmと報告値(0.39 mass ppm) よりもかなり高い値となった。この理由として、巻き込みあるいは酸化等による  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の混入が考えられる。そこで、図左の破線の傾きと濃度の経時変化を比較すると、特に条件(A)においては86.4 ksへの傾きが比較的近く、ペレットの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を巻き込み、混入した可能性がある。ただし、SEM-EDXにおける実験後の試料断面観察結果からは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は認められなかった。

また、本来酸素源のない条件(B)において酸素濃度が上昇していることについては、雰囲気制御が十分にできていなかった可能性が考えられる。しかも酸素源のある条件(A)よりも酸素濃度が上昇したことに疑問が残る。

以上のことから、現状では実験点が少ないことと精度に若干の問題点が考えられることから詳細な考察ならびにデータを評価する段階までには至らなかった。今後の対策としてこれまでに得られた知見を参考に、①LBE中の酸素濃度の定量方法を確立すること、②低温であることに起因する反応速度の緩慢性が見出されたため、高温側において溶解度を測定し、それから低温側へアプローチすること、③混合ガスを用いた酸素分圧制御による溶解度測定も並行して行い、データの補完ならびに実験精度の向上を図ること、等を行うことで、データの蓄積ならびに信頼性を向上させ、LBEの鉄溶解度を得る。

#### 参考文献

- [1] 日本金属学会編:金属化学入門シリーズ1 金属物理化学, (1982).
- [2] D. R. Gaskell: Introduction to the Thermodynamics of Materials, Third Edition, Taylor & Francis, p. 456, (1995).
- [3] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, Second Edition, VCH, (1993).

#### 【今後の予定(翌年度以降の概要)】又は【成果の反映状況】

平成14年度は、本研究で得られた技術課題を踏まえながら、極低酸素ポテンシャル下LBE中のFeの溶解度特性評価試験を実施していく。また、極低酸素ポテンシャルLBE中鉄鋼材料主要構成元素の溶解度特性評価試験にも着手する。

#### 【レポート、学会誌・国際会議への発表論文等】

平成13年度は試験技術課題整理を主体とした研究であり、本研究に関する発表論文等はない。

Table 1 Chemical compositions of prepared LBE specimens.

	Lead / %	Bismuth / %	Oxygen / ppm	Iron
#1 (●)	44.7	53.2	53	n.d.
#2 (◆)	46.9	52.0	27	n.d.
#3 (▲)	46.6	53.0	17	n.d.

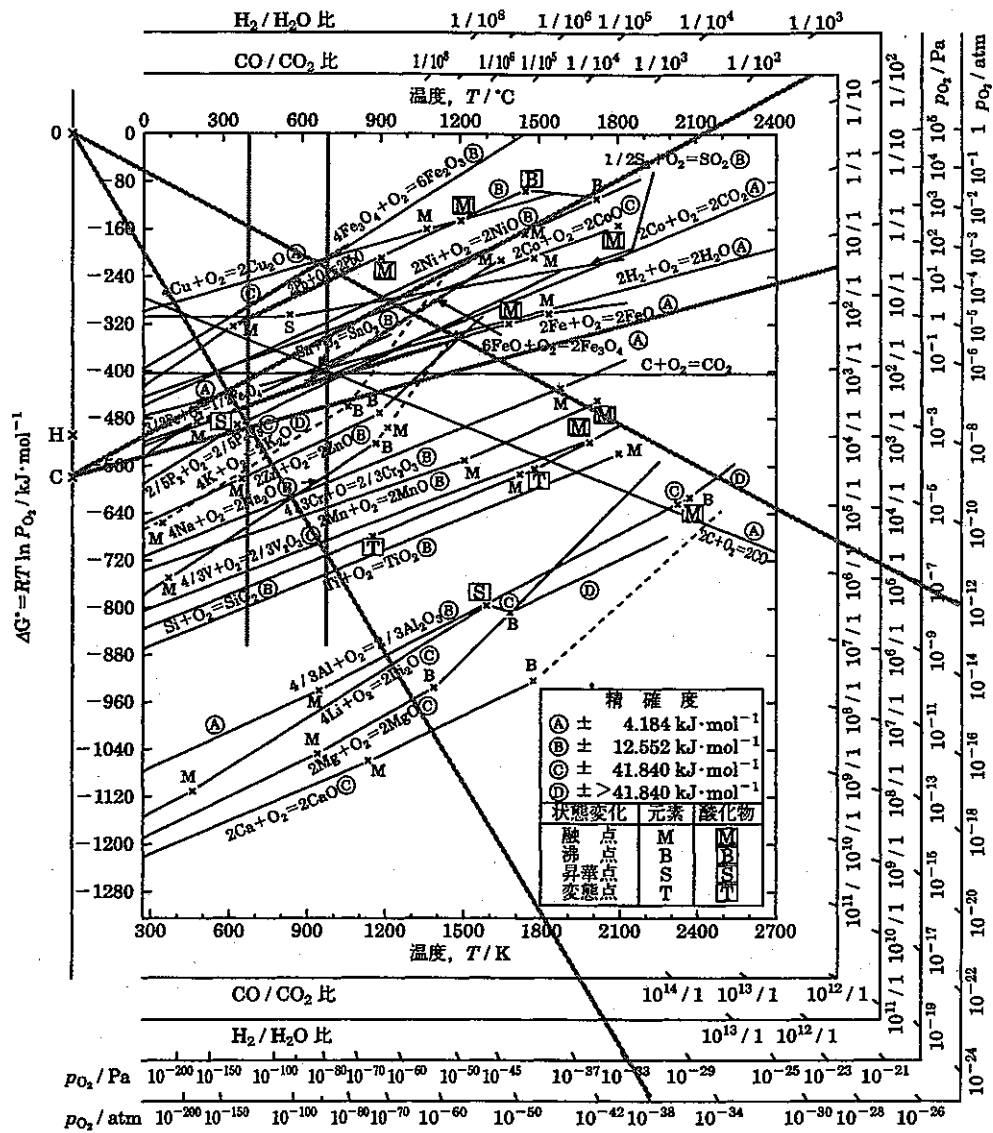


Fig. 1 The Ellingham diagram for selected oxides.