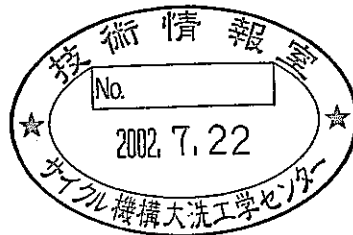


極低酸素ポテンシャル下LBE中金属元素等の 溶解度特性評価に関する研究

—平成13年度共同研究成果報告書—
(研究報告)



2002年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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村松4番地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

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

—平成 13 年度共同研究成果報告書—

佐野浩行*, 藤澤敏治*

要 旨

鉛ビスマス共晶合金(LBE)は、高速増殖炉における冷却剤としての利用が検討されている。しかし、ナトリウム冷却炉並みの運転温度を設定した場合、原子炉構成材料の腐食等の課題が生じる。そこで、極低酸素ポテンシャル下LBE中における主要金属元素等の溶解度特性評価および、鉄鋼材料主要合金元素同士の溶解度特性に及ぼす相互影響評価を目的として、信頼性の高いLBE中の金属元素等の溶解度データ取得に関する研究を実施する。

本年度は、鉄-鉄酸化物系の平衡を利用した酸素分圧制御により、673 KにおけるLBEの鉄溶解度測定を行った。その結果、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LBE中の鉄濃度と酸素濃度の明確な関係を見出せず、溶解度データの評価までには至らなかった。

これらの結果をもとに、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、それから低温側へアプローチすること、さらに③CO-CO₂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を向上させることが望ましいとの次年度の研究に向けた課題整理を行った。

* 名古屋大学 難処理人工物研究センター

Solubility of Metallic Elements in LBE under Extra Low Oxygen Potential

- JFY2001 Joint Research Report -

Hiroyuki SANO*, Toshiharu FUJISAWA*

Abstract

Lead-Bismuth eutectic alloy (LBE) has been considered as a prospective coolant for a fast-breeder reactor. However a corrosion of cooling pipe is anticipated when it is used at the similar temperature as sodium coolant. In this study, solubility of major metallic elements in LBE is to be measured under extra low oxygen potential. The interactive effect of those elements on the solubility is also to be examined.

As a first step, measurements of the solubility of iron in LBE at 673 K were conducted where the partial pressure of oxygen was controlled by using equilibrium between iron and its oxide. Several experimental runs were conducted. But relationship between iron content and oxygen content in LBE could not be defined precisely, because chemical reactions proceeded very slowly at such a low temperature and reliable enough data have not been obtained yet until now.

Based on the above results, following subjects were extracted for JFY2002 study.

- ① To establish the method of quantitative analysis of oxygen content in LBE.
- ② To obtain the solubility data at elevated temperature, then approach to lower temperature.
- ③ To control the oxygen partial pressure in LBE by CO-CO₂ mixed gases supply.

* Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University

目 次

1.はじめに	1
2.実験方法	2
2.1.酸素分圧の制御	2
2.2.LBE の調製	3
2.3.平衡実験手順	4
3.結果および考察	5
4.おわりに	7
参考文献	8

図表リスト

- Table 1 Solubility of major structural elements of cooling pipe into various coolant reported by IPPE.
- Table 2 Chemical compositions of lead and bismuth specimens.
- Table 3 Chemical compositions of prepared LBE specimens.
- Fig. 1 The Ellingham diagram for selected oxides.
- Fig. 2 Partial phase diagram of the Fe-O system.
- Fig. 3 Schematic illustration of the experimental apparatus.
- Fig. 4 Relationship between oxygen content and iron content in LBE.

1. はじめに

日本の原子炉の大半は軽水炉であり、 ^{235}U を燃料としている。この ^{235}U はウラン資源中に質量比でわずか 0.7%しか存在しない希少な資源であり、可採年数は数十年と見られている^[1]。このように貴重なウラン資源を有効活用するため考案されたのが高速増殖炉であり、我が国では、原子力発電の拠点を軽水炉から高速増殖炉へ移行することを基本路線としている^[2]。高速増殖炉の問題点として、冷却材としての金属ナトリウムの使用が挙げられる。この点については、以前からナトリウムが水や空気と激しく反応するという危険性が危惧されてきたが、未だ記憶に新しい「もんじゅ」のナトリウム漏洩事故により現実のものとなった。

そこで、ナトリウムに代わる冷却材が早急に求められ、Pb-Bi 共晶合金（以後、LBE と略す）がナトリウムの代替材料として候補に挙がっている。LBE は、ナトリウムに比べ沸点が高く、また、水や空気との反応性が低いことから、2次冷却系が不要な簡素な炉システムを構築することが可能となる反面、プラント成立性を左右する課題として、高密度に起因する設計上の課題や、ナトリウム冷却炉並みの運転温度を設定した場合の冷却パイプ材料の腐食に関する課題が挙げられている。

このうち、後者の腐食機構の概要としては、液体金属における合金成分元素の溶解と温度差もしくは濃度差に起因する質量移行、あるいは、冷却材を介した元素の溶解、浸透による材料表面の変質層形成などが考えられている。したがって、腐食機構を解明していくにあたっては、LBE の冷却パイプ材料の主要構成金属元素 (Fe, Cr, Ni など) や、ガス成分の溶解度が基礎データとして必要となる。鉄鋼材料の主要元素の溶解度については、これまでロシアの研究機関により報告^{[3],[4]}されているが、分析方法や条件等に関する詳細な情報のない溶解度式のみが提示されているにすぎない (Table. 1)。

以上のような背景に基づき、本研究では、(1)極低酸素ポテンシャル下 LBE 中における主要金属元素等の溶解度特性評価および(2)鉄鋼材料主要合金元素同士の溶解度特性に及ぼす相互影響評価を目的として、信頼性の高い LBE 中の金属元素等の溶解度データ取得に関する研究を実施していく。本年度は、まず LBE の鉄の溶解度を酸素分圧を制御した条件で測定を開始した。本報告書では、これまでに得られたデータならびにその評価について報告する。

2. 実験方法

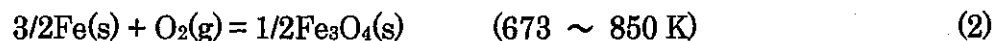
2.1. 酸素分圧の制御

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/CO₂混合ガスの反応 (式(1)) を利用した方法がある。



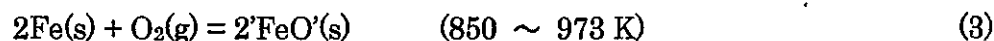
酸化物のエリンガム図を Fig. 1 に示す^[6]。図の左端の C 点より引いた線で囲まれた領域が、この反応による酸素分圧制御を概ね実験的に達成できる範囲と考えられる。測定温度範囲は 673 K~973 K であることから、例えば Fe₃O₄-Fe₂O₃ 反応ではこの反応を利用した酸素分圧制御は困難である。また、測定温度範囲が低温であるため、実現可能な範囲にあっても式(1)の反応が遅く、目的の酸素分圧が達成されない可能性が懸念される。そこで、本実験では確実に酸素分圧を制御するため、以下のような方法を使用した。

Fe-O 系の部分状態図を Fig. 2 に示す^[6]。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 Fe₃O₄ 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。

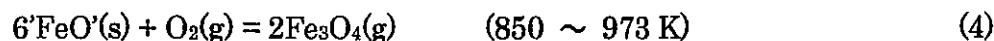


$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -2.91 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 8.56 \quad [7]$$

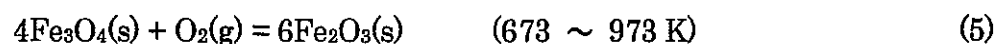
同様に、式(3)から式(5)の反応を利用することにより、種々の温度において酸素分圧を制御した条件で、LBE の鉄溶解度が測定できる。



$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -2.76 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 6.76 \quad [6]$$



$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -3.06 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 10.8 \quad [6]$$



$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -2.49 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 14.7 \quad [7]$$

ただし、それぞれの反応において各温度で定まる酸素分圧は一点でしかないため、同じ酸素分圧における他の温度の溶解度は測定できない。

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-Fe₃O₄系

鉄坩堝を用い、熔融 LBE と Fe-Fe₃O₄ 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。

2.2. 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を混合し、MgO 坩堝 (O.D. 47 mm, I.D. 35 mm, L. 120 mm) あるいは黒鉛坩堝 (O.D. 47 mm, I.D. 35 mm, L. 120 mm) に充填した。使用した鉛およびビスマスの化学組成を Table 2 に示す。また、還元性の黒鉛坩堝とそうでない MgO 坩堝の 2 種類を用いることにより、合金の初期酸素濃度に差を持たせた。

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 (O.D. 3mm, I.D. 1 mm) を浸漬し、アルゴンガスを流量 $8.3 \times 10^7 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (50 ml / min) で 14.4 ks (4 h) バブリングすることにより攪拌した。その後、7.2 ks (2 h) 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 HNO₃ 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以下のように分析した。合金の上部、下部それぞれ 2 g 程度採取し、3N HNO₃ 40 cm³ 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 HNO₃ 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 3 に示す。

2.3. 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-Fe₃O₄ 混合ペレットを鉄坩堝 (O.D. 25 mm, I.D. 23 mm, L. 60 mm) 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 ($8.3 \times 10^6 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (500 ml / min)) 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 $4.1 \times 10^7 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (25 ml / min) 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 (30 min) 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。

3. 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_3O_4 の化学量論組成に対応する。ここで, ●で示した実験系列は $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合ペレット作製時に高温で焼結したために, Fe と Fe_3O_4 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しまい, 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, $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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_3O_4 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 (12 h) 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 Fe_3O_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 (24 h) への傾きが比較的近く, ペレットの Fe_3O_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, Fe_3O_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。

4. おわりに

高速増殖炉の冷却材として候補となっている LBE について、極低酸素ポテンシャル下における主要金属元素等の溶解度特性評価の基礎研究として、LBE の鉄溶解度測定を行った。その結果、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 LBE 中の鉄濃度と酸素濃度の明確な関係を見出すまでには至らず、溶解度データを評価できなかった。今後は、本実験で得られた知見をもとにデータの蓄積ならびに信頼性を向上させる。

参考文献

- [1] OECD / NEA, IAEA URANIUM 1999, (1999).
- [2] http://www.fepc-atomic.jp/basic_study/cycle/cycle_06.html
- [3] B. F. Gromov et al.: "The Problems of Technology of the Heavy Liquid Metal Coolants (Lead-Bismuth, Lead)".
- [4] J. R. Weeks: "Lead, Bismuth, Tin and Their Alloys as Nuclear Coolants", Nucl. Eng. Design, Vol. 15, pp. 363-372, (1971).
- [5] 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).
- [6] D. R. Gaskell: Introduction to the Thermodynamics of Materials, Third Edition, Taylor & Francis, p. 456, (1995).
- [7] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, Second Edition, VCH, (1993).

Table 1 Solubility of major structural elements of cooling pipe into various coolant reported by IPPE.

Coolant	Element	Solubility	Ref.
LBE	Fe	$\log(C_{Fe} / \text{mass}\%) = 2.1 \cdot 4380 (T^{-1} / \text{K})$	[3]
	Cr	$\log(C_{Cr} / \text{mass}\%) = -0.02 \cdot 2280 (T^{-1} / \text{K})$	
	Ni	$\log(C_{Ni} / \text{mass}\%) = 1.53 \cdot 843 (T^{-1} / \text{K})$	
Pb	Fe	0.8 mass ppm (773 K)	[4]
		2.6 mass ppm (873 K)	
		6.7 mass ppm (973 K)	
	Cr	730 mass ppm (873 K)	
	Ni	5370 mass ppm (873 K)	
Bi	Fe	$\log(C_{Fe} / \text{mass}\%) = 2.26 \cdot 3490 (T^{-1} / \text{K})$	
	Cr	$\log(C_{Cr} / \text{mass}\%) = -2.86 \cdot 3580 (T^{-1} / \text{K})$	
	Ni	$\log(C_{Ni} / \text{mass}\%) = 2.93 \cdot 1400 (T^{-1} / \text{K})$	

Table 2 Chemical compositions of lead and bismuth specimens.

Pb	Cu	< 5 ppm
	Ag	< 10 ppm
	Zn	< 10 ppm
	Sn	< 10 ppm
	As	< 5 ppm
	Bi	< 20 ppm
	Fe	< 10 ppm
Bi	99.5 %	

Table 3 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.

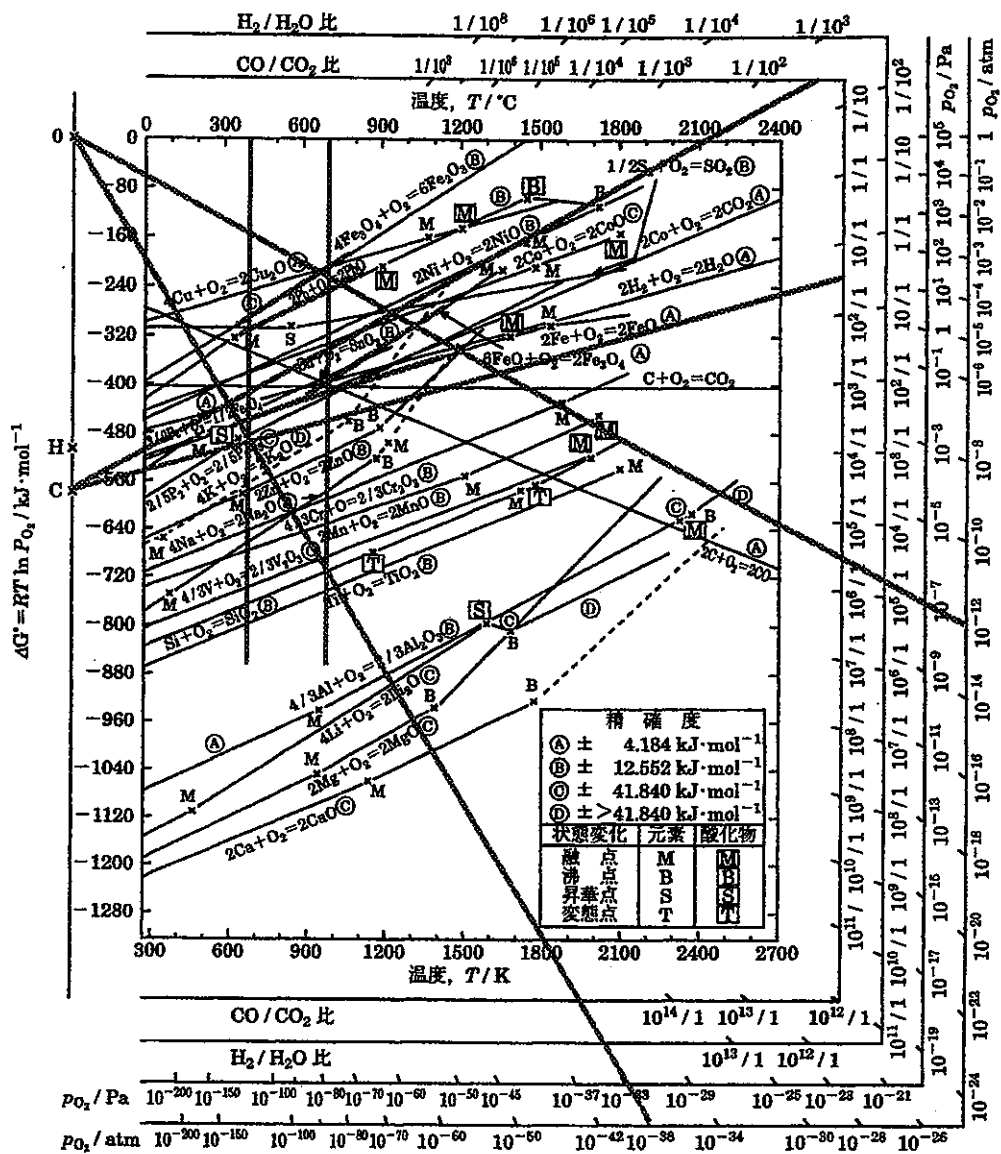


Fig. 1 The Ellingham diagram for selected oxides.

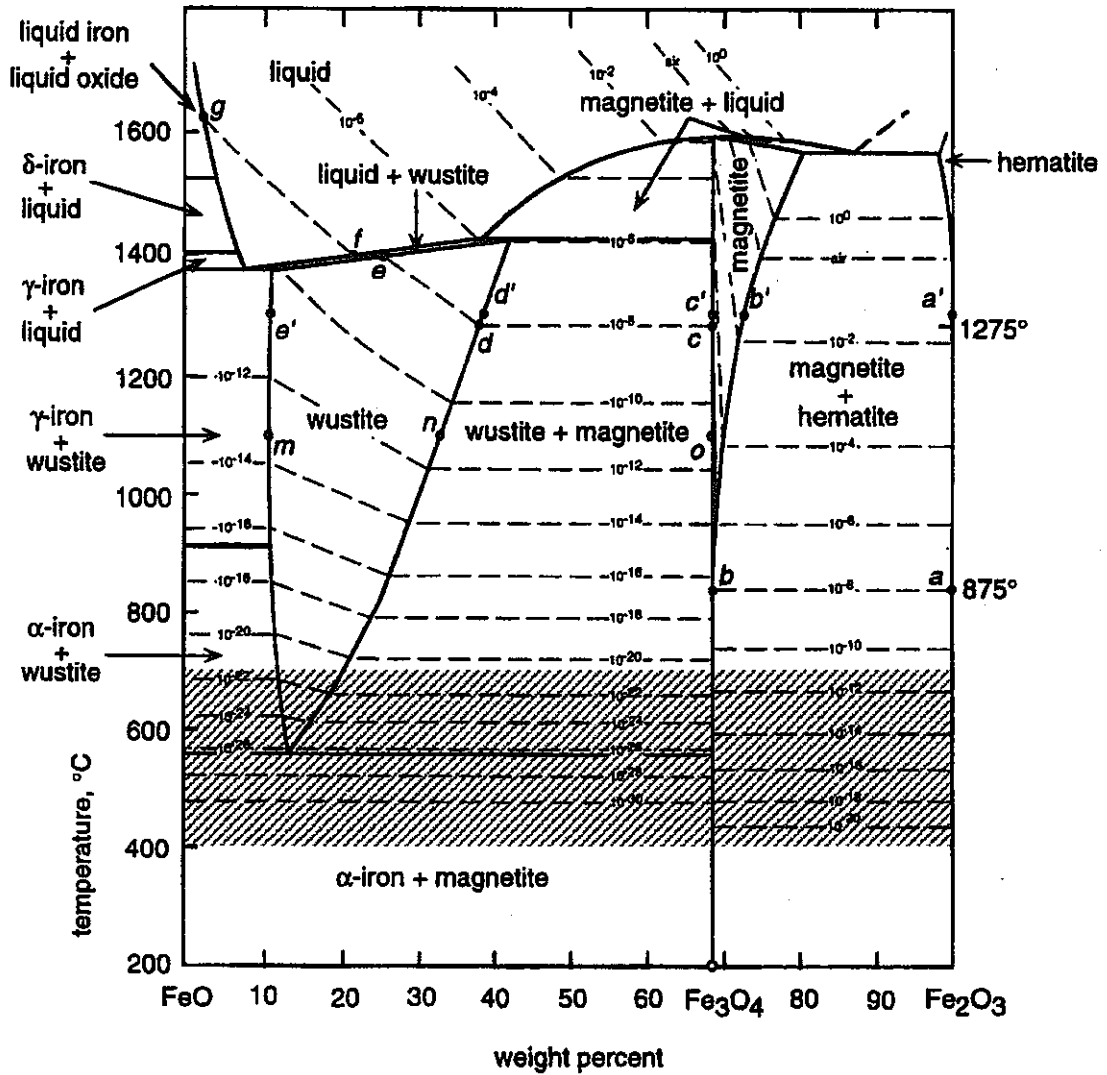
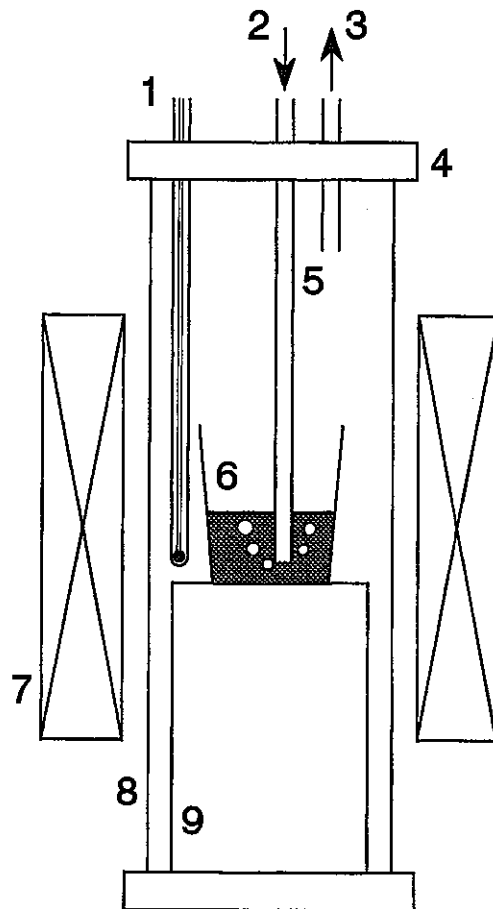


Fig. 2 Partial phase diagram of the Fe-O system.



- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Thermocouple | 2. Gas Inlet |
| 3. Gas Outlet | 4. Brass Frange |
| 5. Alumina Tube | 6. Specimen (LBE: 50 g) |
| 7. Electric Resistance Furnace | 8. Alumina Reaction Tube |
| 9. Mullite Pedestal | |

Fig. 3 Schematic illustration of the experimental apparatus.

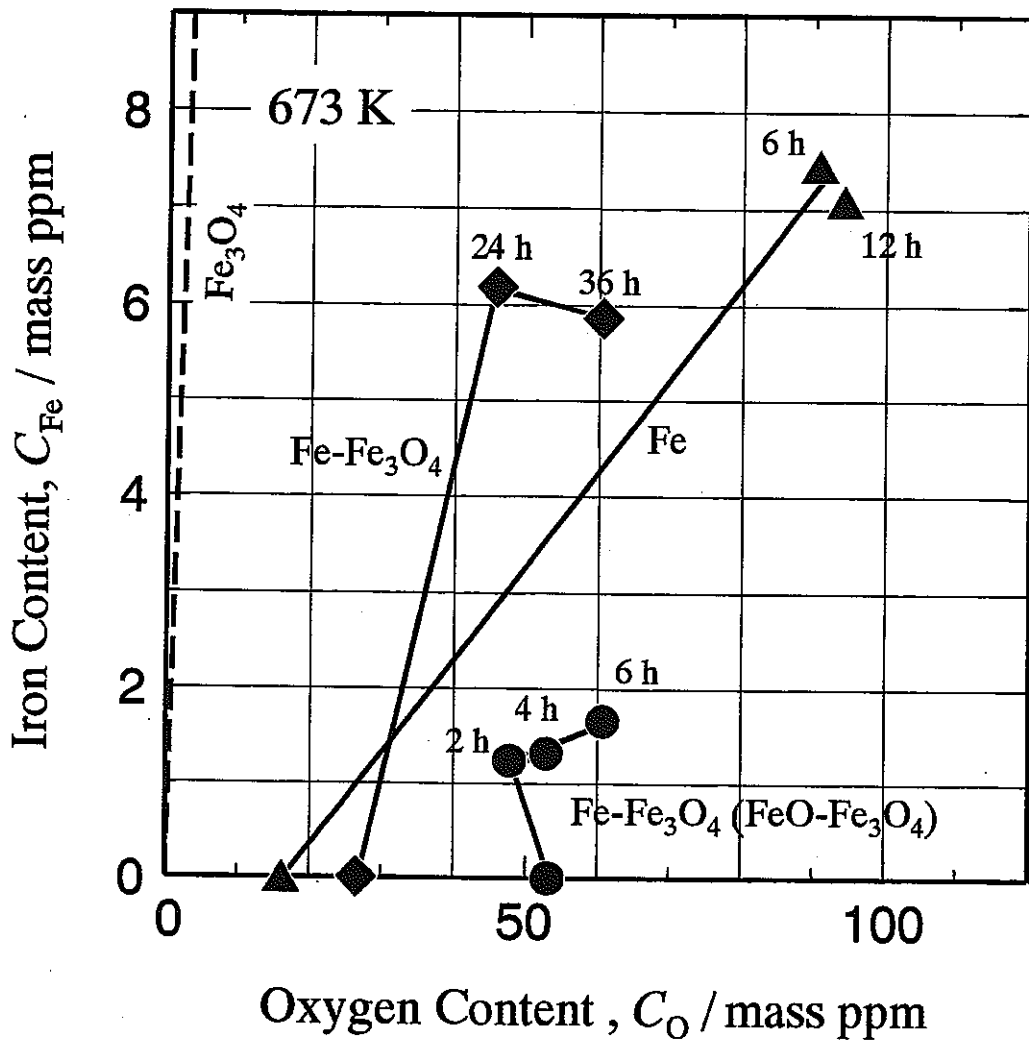


Fig. 4 Relationship between oxygen content and iron content in LBE.