

流動鉛ビスマス共晶合金中腐食試験技術に関する研究
— 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

流動鉛ビスマス共晶合金中腐食試験技術に関する研究

—平成 13 年度共同研究成果報告書—

(研究報告)

高橋 実*、関本 博*

要 旨

中小型高速増殖炉の重金属冷却材や、ナトリウム冷却型高速増殖炉における蒸気発生器の中間熱媒体として、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。本研究では、鉛ビスマスを利用する場合の主要課題の一つである鉛ビスマス中材料腐食挙動の評価を行うための腐食試験技術の確立を目的としている。

平成 13 年度は、東京工業大学原子炉工学研究所における鉛ビスマス 材料腐食試験装置を用いた材料腐食試験により、(a)流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発、(b)鋼材の腐食試験方法の開発、および(c)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行った。

その内容と得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 鉛ビスマス材料腐食試験装置を用いて流動試験を行った。圧力・温度は設計要件を満たし、鉄の溶解腐食速度・析出速度も許容範囲内にあり、流動性能は良好であることが確認された。電磁流量計の出力電圧が理論予測値より大幅に低く、鉛ビスマス温度の増加と共に増加することがわかった。これは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。
- (2) 鉛ビスマスの鉄鋼材料腐食試験を実施した。試験後に試験片を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。重量変化から腐食量を求めた結果、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、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、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。
- (3) 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。水素と水蒸気の分圧比 0.001~0.01 のアルゴン、水素、水蒸気の混合ガスを、400℃の鉛ビスマス中に吹き込むことにより、腐食を抑制可能であり、鉛酸化物の生成を防ぐことができる。膨張タンクの鉛ビスマス中に混合ガスを吹き込み、酸素濃度は $ZrO_2-Y_2O_3$ 固体電解質酸素センサーを用いて測定し

た。吹込みから 145 時間以降で酸素濃度の制御値と実測値がほぼ一致し、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、混合ガスの水素と水蒸気に分圧比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推論された。

* 東京工業大学 原子炉工学研究所

Study on Corrosion Test Techniques in Lead Bismuth Eutectic Flow

- Joint Research Report in JFY2001 -

Minoru TAKAHASHI * and Hiroshi SEKIMOTO *

Abstract

Lead bismuth eutectic (Pb-Bi) is one of candidate coolants for small and/or middle scale fast breeder reactors (FBRs) and an intermediate heat transport medium for a new steam generator of sodium cooled FBRs. One of key issues for the utilization of Pb-Bi coolant is to evaluate the steel corrosion behavior in a flowing Pb-Bi.

In order to perform Pb-Bi corrosion test, the corrosion test technologies, i. e., (a) fundamental Pb-Bi flow technology, (b) steel corrosion test methods and (c) oxygen control techniques in a Pb-Bi flow were developed through material corrosion tests using the corrosion test loop at Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, in JFY2001. The major results are as follows:

- (1) A flow test was performed using the Pb-Bi Material Corrosion Test Loop. It was found that the pressure and temperature met the design requirement, the dissolution/corrosion and precipitation rates of iron were within the allowable range, and the flow performance was good. The electromotive force of an electromagnetic flow meter (EMF) was much lower than the predicted value, increasing with Pb-Bi temperature. This was attributed to a large change in the contact resistance of electrodes with Pb-Bi temperature. It was found that the choice of proper material for the electrode was required for the improvement of the EMF performance.
- (2) Steel corrosion tests in Pb-Bi were performed. Adhered Pb-Bi on the surfaces of specimens were removed in a liquid sodium pool after the corrosion test. It was found that corrosion rates estimated from weight losses were higher in low Cr steel (SCM420) and SUS316, and lower in the high Cr steels: SUS430, SUS405 and STBA26. The surface element analysis indicated that Cr increased and Ni decreased after the corrosion test. Corroded layers were observed in the cross sections of SUS316 from SEM and EDX analyses.
- (3) To inhibit material corrosion in Pb-Bi, proper oxygen concentration range and oxygen control method were examined. The corrosion was expected to be inhibited by injecting Ar, H₂ and steam mixture gas into Pb-Bi at 400°C with no production of PbO. In the experiment, the mixture gas was injected into an expansion tank, and the oxygen concentration was measured at the outlet of a test section using ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte oxygen sensor. The

measured and controlled oxygen concentration agreed with each other after 145-hr continuous gas injection. Some steels were eroded in the Pb-Bi corrosion test, which was attributed to no formation of protective oxide films on the specimen surfaces due to high ratio of H_2 - H_2O partial pressures.

* Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

目 次

1. はじめに	1
2. 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発	3
2.1 概要	3
2.2 鉛ビスマス材料腐食試験装置	3
2.2.1 試験装置の概要	3
2.2.2 試験装置の機器	9
2.3 試験条件の検討	16
2.3.1 試験部の流速と各部圧力損失	16
2.3.2 ループ各部の温度	18
2.3.3 高温部・低温部の最高温度	19
2.3.4 腐食量と析出量	20
2.3.5 腐食生成物の除去対策の検討	24
2.4 鉛ビスマス材料腐食試験装置の運転方法	26
2.4.1 鉛ビスマスの充填方法	26
2.4.2 フラッシング運転	28
2.4.3 腐食試験運転	29
2.5 鉛ビスマス用電磁流量計の性能	30
2.5.1 鉛ビスマス用流量計の概要と試験目的	30
2.5.2 電磁流量計の校正試験	30
2.5.3 出力電圧の温度依存性の結果と考察	32
2.6 課題	34
3. 鋼材腐食試験方法の開発	35
3.1 腐食試験	35
3.1.1 腐食試験片	35
3.1.2 試験片のセッティング	36
3.1.3 試験片ホルダーの取り出し	37
3.2 試験片および試験片ホルダーの洗浄	37
3.3 腐食試験後の試験片の分析	41
3.3.1 重量変化の測定	42
3.3.2 試験片の表面および断面状態の観察と分析	42
3.4 課題	45

4. 酸素濃度制御技術の開発	46
4.1 酸素濃度の制御	46
4.2 酸素センサー	49
4.3 酸素濃度計の起電力の測定	52
4.4 鉛ビスマス中の酸素・窒素の分析	55
4.5 課題	56
5. おわりに	58
謝 辞	59
参考文献	60

図表リスト

Table 2.1	鉛ビスマス腐食試験ループの主要諸元	4
Table 2.2	テスト部での流速ごとの圧力損失	17
Table 2.3	テスト部以外の循環ループ各部の圧力損失	18
Table 2.4	浸漬試験 (Fig. 2.15) に用いられた鋼材の組成	20
Table 2.5	流量校正データ	31
Table 2.6	データロガーに記録される流量と電流・電圧との関係	32
Table 3.1	試験片の化学成分表 (%)	35
Table 3.2	洗浄に必要な Na の量	38
Table 4.1	鉛ビスマス中の温度ごとの酸素濃度	54
Table 4.2	標準試料測定時の条件	56
Table 4.3	鉛ビスマス試料測定時の条件	56
Fig. 2.1	鉛ビスマス腐食試験ループの循環系統図	4
Fig. 2.2	鉛ビスマス腐食試験ループ	6
Fig. 2.3	鉛ビスマス腐食試験ループ制御盤	6
Fig. 2.4	ダンプタンク	9
Fig. 2.5	ポンプ駆動部形状	10
Fig. 2.6	電磁ポンプ性能曲線	10
Fig. 2.7	電磁流量計断面	11
Fig. 2.8	加熱器	12
Fig. 2.9	テスト部	13
Fig. 2.10	試験片ホルダー	13
Fig. 2.11	試験片ホルダーとスペーサー、メタルパッキンの外観	14
Fig. 2.12	冷却器	15
Fig. 2.13	膨張タンク	16
Fig. 2.14	循環系各部の圧力・温度分布の計算結果	18
Fig. 2.15	Pb-17at.%Li 中での SUS316 鋼と 9Cr-1Mo 鋼の腐食速度の 温度依存性	19
Fig. 2.16	9Cr-1Mo 鋼を模擬した鋼材の腐食損失の時間依存性	20
Fig. 2.17	リチウム鉛による鋼材の腐食速度の実験結果 (Chopra, et al., 1985)	22
Fig. 2.18	循環ループの鉄溶解度と濃度	23
Fig. 2.19	循環ループの鉄の腐食速度と析出速度	23
Fig. 2.20	焼入れ、鉛ビスマス装荷・溶解時のダンプタンク内温度	27

Fig. 2.21	電磁流量計の出力曲線	31
Fig. 2.22	電磁流量計の起電力 U_m の鉛ビスマス温度依存性	33
Fig. 2.23	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	34
Fig. 3.1	試験片	36
Fig. 3.2	鉛ビスマス洗浄装置全体図	39
Fig. 3.3	鉛ビスマス洗浄装置本体	39
Fig. 3.4	腐食試験後の重量変化	42
Fig. 3.5	腐食試験後の SUS316 断面 SEM 観察と元素分析結果	44
Fig. 3.6	腐食試験後の表面の元素分析結果	45
Fig. 4.1	金属酸化物及び H_2O の標準生成自由エネルギー ΔG^0 (kJ/g atm0), PbO の 生成自由エネルギー ΔG_{PbO} (kJ/g atm0), および H_2-H_2O , 混合ガス系の酸 素ポテンシャル $(RT/2)\ln P_{O_2}$ (kJ/g atm0) の温度依存性	47
Fig. 4.2	酸素濃度制御系	48
Fig. 4.3	飽和水蒸気圧曲線	49
Fig. 4.4	酸素濃度電池の原理	50
Fig. 4.5	酸素濃度計詳細図	51
Fig. 4.6	酸素濃度計	51
Fig. 4.7	酸素濃度計制御盤	52
Fig. 4.8	酸素濃度の測定結果	55

1. はじめに

中小型高速増殖炉の冷却材、および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。鉛ビスマスを利用するこれらのプラントの成立性を評価するためには、鉛ビスマスと炉心・構造材料の共存性に問題がないことを立証する必要がある。

共存性を立証するための材料の要件として、鉛ビスマスによる腐食とエロージョンが少なく、鉛ビスマスの浸透による材料強度低下が十分小さく、中性子照射損傷が少ないことがあげられる。鉛系液体金属は高温において鋼材を腐食しやすく、比重が大きいため流速が高まるとエロージョンを起こしやすいことが問題である。腐食やエロージョン（流体力学的壊食）が起ると、材料の減肉や強度低下だけでなく、循環ループの高温部で鉛ビスマス中に溶解した金属元素が低温部で飽和濃度に達して固体として析出し、流路を閉塞したり機器の性能を低下させる。

腐食抑制方法として、低合金鋼の場合、米国では鉛ビスマス中にZrやTiを溶解させ鋼中の酸素や窒素と反応させて表面に保護膜を形成させる方法が提案された。また、ロシアでは、鉛ビスマス中の酸素濃度をおよそ 10^{-8} ~ 10^{-6} wt.%に制御することにより材料表面に適切な厚さの酸化物保護膜を形成させる方法が採用された。さらに、保護膜を形成しやすいように鋼材にCr、Al、Siを多く含む材料を用いたり、Alで表面コーティングすることが腐食抑制に効果的であるとされている。鉛ビスマス中の酸素濃度をより高くすると酸化による腐食が促進され、同時に鉛やビスマスのスラグ状固体酸化物が鉛ビスマス中に形成されて流路閉塞の原因となる。

エロージョン抑制策としては、流速を低くして、せん断応力を低下させ、動圧が小さくなるように流路形状を選ぶと共に、腐食あるいは鉛ビスマスの浸透により表面材料強度の低下が起りエロージョンが生ずる場合の対策も考慮する必要がある。

以上の問題を解決するためには、鉛ビスマス循環ループの設計・製作・運転から、腐食試験片の取り付け・洗浄・検査までの材料腐食試験技術、鉛ビスマス中の金属元素の溶解・輸送・析出現象、酸素濃度の制御・計測技術、さらには鉛ビスマス用電磁ポンプと電磁流量計の性能まで、試験技術全般にわたる課題を整理し、解決しておく必要がある。

そこで本研究では、(1)流動鉛ビスマス中の鋼材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的知見の整理の2点を目的として、2年度計画で以下の研究を実施する。

【平成13年度】

- (1) 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発（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）
- (2) 鋼材腐食試験方法の開発（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）
- (3) 酸素濃度制御技術の開発（制御方法の提案と課題整理）

【平成 14 年度】

- (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

本報告は、このうちの平成 13 年度研究成果に関してまとめたものである。

2. 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発

2.1 概要

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まだ十分に確立されていない。東京工業大学原子炉工学研究所では、鋼材の腐食特性の把握と耐腐食材料の開発を主目的として、鉛ビスマス材料腐食試験装置を設計・製作し、流動試験行ってきた。この試験装置の設計・製作・運転および改良を通じて、鉛ビスマス流動基礎技術が蓄積された。本章では、そのうちで鉛ビスマス材料腐食試験装置の設計、試験条件決定、運転方法および電磁流量計の性能試験について述べる。

2.2 鉛ビスマス材料腐食試験装置

2.2.1 試験装置の概要

液体金属の材料腐食機構は金属元素の溶出であり、溶解度が高い元素ほど腐食を促進させる。材料腐食試験を行うために、高温部に置かれた試験片の金属元素が鉛ビスマス中に溶出し、この鉛ビスマスが低温部に流れて温度低下により飽和溶解度が低下するために金属元素が析出するように鉛ビスマス材料腐食試験装置を設計する。これにより、高温部と低温部の温度差に応じて定常的に腐食と析出が実現可能となる。このような温度差がなければ溶解した金属元素は飽和溶解度に達すると試験片からそれ以上溶出しなくなり、腐食は停止する。また、高温部で金属元素の溶出が起り、低温部でその濃度が飽和濃度以上に達しても飽和濃度（溶解度）に濃度が低下するまでその金属元素が析出せずに、流れと共に再び高温部に戻る可能性もある。その場合には、腐食速度は高温部の条件と温度差だけでなく、低温部の通過時間や析出条件にも依存することになる。

そこで、材料腐食試験を行うために、加熱器と冷却器を境にして循環ループが高温部（最高使用温度：550℃）と低温部（最高使用温度：400℃）からなるように構成し、低温部の流速が十分小さくなるように設計した。腐食試験ループの循環系統図と主要諸元を Fig. 2.1 と Table 2.1 にそれぞれ示す。腐食試験ループおよび制御盤の外観を Fig. 2.2、Fig. 2.3 にそれぞれ示す。

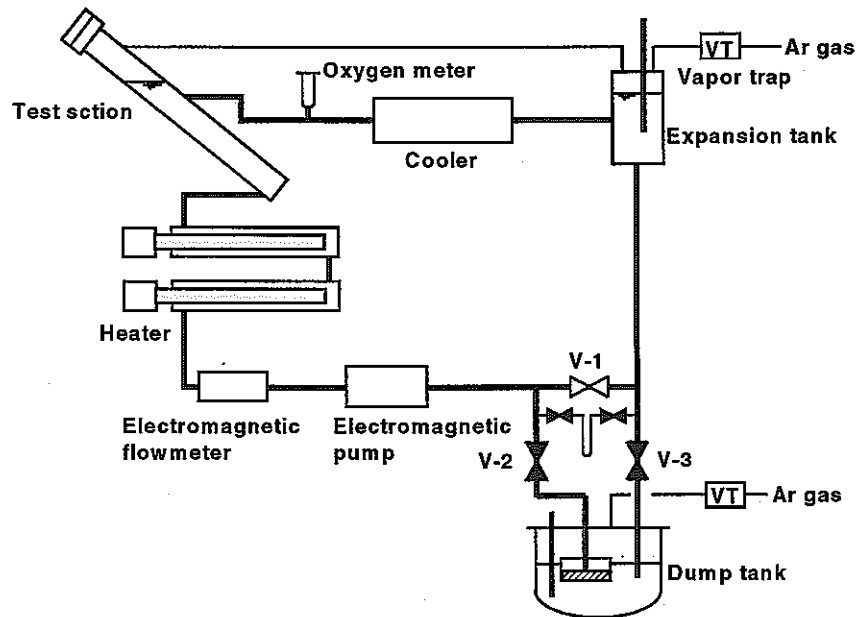


Fig. 2.1 鉛ビスマス腐食試験ループの循環系統図

Table 2.1 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	1×10^{-4} m ³ /sec
試験部最大流速	2 m/sec
加熱器・冷却器最大出力	22kW

高温部は加熱器、試験部、酸素濃度計、冷却器およびそれらをつなぐ配管からなり、鉛ビスマスの最高 550°C における耐腐食性を考慮して高温部の材質を 9Cr-1Mo 鋼に選んだ。低温部は膨張タンク、電磁ポンプ、電磁流量計、ダンプタンクおよびそれらをつなぐ配管からなり、低温部の材質には、使用温度 400°C で鉛ビスマスによる腐食が十分小さく製作性に優れ低コストである SUS316 鋼を選んだ。これらの材料の高温鉛ビスマスによる腐食量と低温部における析出量を概算したところ、いずれも許容できるものでありこの腐食試験ループが 5 年間の使用に耐え得ると判断した。

膨張タンクとダンプタンクのカバーガスとして高純度 Ar ガスを用いている。その給排気系は Ar ガスボンベと真空ポンプに接続され、給排気系に鉛蒸気が流入することを防止するため、膨張タンクとダンプタンクのカバーガス系にベーパートラップが装備されてい

る。

循環ループ各部の温度は、400℃までは機器・配管の外側に巻かれた予熱用シースヒーターにより昇温可能である。はじめ循環ループ全体を温度 400℃に設定し等温運転を行い、さらに高温部だけを 550℃付近まで昇温する場合には、電気ヒーターを内装した加熱器と空冷式冷却器の空気ブロワを起動する。加熱器出口温度が 550℃の設定温度に保持されるようにヒーター投入電力が自動調節され、空気冷却器出口温度が 400℃の設定温度に保持されるように冷却器入口空気ダンパーが自動開閉される。

循環ループ各部の温度監視は、ループ内部に挿入した K 型シース熱電対とループ各部の外側に取り付けた K 型シース熱電対の熱起電力信号を制御盤内の温度指示調節計に取り込んで行う。ループ各部の外側に取り付けたシース熱電対はループ温度調節の役割を担う。電磁流量計で発生した電圧信号も中継ボックスを経由させ制御盤内にある流量指示計に取り込み単位 l/min で表示させる。監視用温度信号（熱起電力信号）と電磁流量計電圧信号を中継ボックスからデータロガー（江藤電気㈱CADAC21）に一定時間間隔（例えば 5 分）でデータ収録し、RS232C ケーブルを通してパソコンに取り込みハードディスクに記録した。また、このデータファイルを運転監視用ホームページのサーバーに 15 分間隔で転送し、外部からもネットワークを通じて温度・流量状態を監視できるようにした。監視用温度信号は次の通りである。

- ①ダンプタンク内液温度、②加熱器入口内液温度、③加熱器出口内液温度、
- ④試験部出口内液温度、⑤冷却器出口内液温度、⑥膨張タンク内液温度、
- ⑦冷却器温度、⑧試験部温度、⑨加熱器温度、⑩サンプリングライン温度、
- ⑪試験部スペース部分温度、⑫電磁ポンプ温度、⑬電磁流量計温度

本装置には、膨張タンク内液位高、冷却器出口温度高などの警報系が設けられており、異常時には警報ランプが作動し、警報ブザーが鳴り、予熱ヒーター、電磁ポンプ、加熱器等の電源が自動停止する。また、警報が作動すると電圧 DC24V が出力され、この電圧で作動するリレーにより自動通報装置（オムロン K5S-A）の入力スイッチを ON/OFF させ、電話回線を通じて警報箇所が複数の電話に通報される。

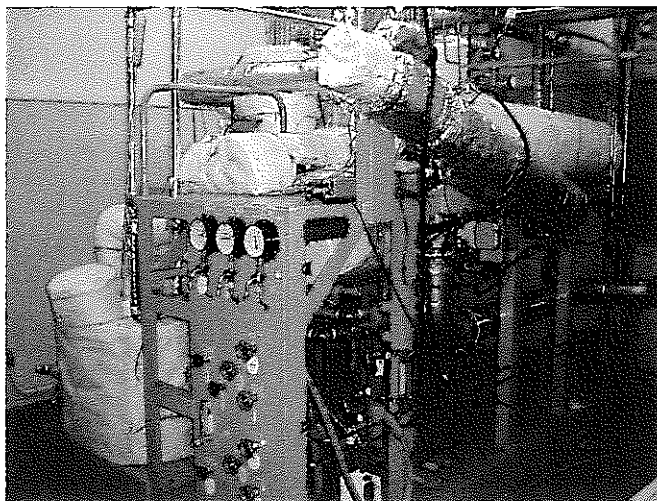


Fig. 2.2 鉛ビスマス腐食試験ループ

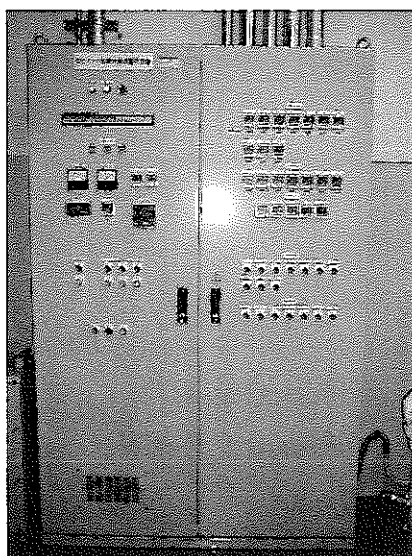


Fig. 2.3 鉛ビスマス腐食試験ループ制御盤

本装置の技術仕様を以下に記す。

[共通仕様]

- 1) 流体：熔融鉛ビスマス
- 2) 設計温度：600°C
- 3) 設計圧力：0.4MPa
- 4) 流量：6L/min
- 5) 試験部温度：550°C
- 6) 試験部最高流速：2m/s 以上
- 7) 主要材質 9Cr・1Mo 鋼, SUS316, SUS304

8) 流体中酸素濃度制御機能：有り（ダンプタンク内純化方式）

9) 流体中酸素濃度測定用サンプリング機能：有り

[個別仕様]

試験部

- 1) 型式：斜め横置円筒型（片端フランジ構造）
- 2) 寸法：1B（ ϕ 34mm）x1000mm
- 3) 材質：9Cr・1Mo 鋼
- 4) 試験体交換時の要件：試験部及び循環系への空気流入を防止できること

加熱器

- 1) 型式：横置円筒型
- 2) 加熱温度：550°C（設計目標温度 600°C）
- 3) 寸法：1・1/4B（ ϕ 42.7mm）x1200mmL-4 本
- 4) 材質：9Cr・1Mo 鋼被覆
- 5) ヒータ容量 22kW（ヒータ 4 本）
- 6) 電源：AC200V, 3 ϕ

冷却器

- 1) 型式：強制空冷式
- 2) 寸法：1B（フィン付）x1000mmL-2 本
- 3) 材質：9Cr・1Mo 鋼
- 4) 交換熱量：約 22kW
- 5) 付属品：冷却ダクト 1 式、ダンパー 2 ケ、送風機(15m³/min) 1 台

ダンプタンク

- 1) 型式：縦置円筒型
- 2) 寸法： ϕ 500mmx260mmL
- 3) 材質：SUS316
- 4) 内容積：36L
- 5) 付属品：温度計 1 点, デミスター 1 式
- 6) 純化：（不純物除去）機能有り
デミスターの交換が可能なフランジをもうける

膨張タンク

- 1) 型式：縦置円筒型
- 2) 寸法：6B（ ϕ 165.2mm）x600mmL
- 3) 材質：SUS316
- 4) 内容積：10L
- 5) 付属品：レベル計（接点式）3 点, 温度計 1 点

ペーパーラップ

- 1) 型式: メッシュ内蔵型
- 2) 寸法: 4B(φ114.4mm)x200mmL
- 3) 材質: SUS316
- 4) 員数: 2台

酸素計用ポット

- 1) 型式: 縦置円筒無液面型(片端フランジ構造)
- 2) 寸法: φ80mmx80mmL
- 3) 材質: 9Cr・1Mo鋼

酸素濃度測定用サンプリング系

- 1) 員数: 1式

電磁ポンプ

- 1) 型式: 環状流路型リニア誘導型
- 2) 流量: 6L/min
- 3) 型番: LSP-40H-6R3
- 4) 材質: SUS316

電磁流量計

- 1) 型式: 永久磁石式
- 2) 型番: EF-A15-6
- 3) 流量: 0~6L/min

配管・弁

- 1) 配管口径: 溶融鉛ビスマス系 1B
アルゴンカバーガス、真空系 1/2B
空気注入系 1/2B

予熱保温設備

- 1) 予熱ヒータ: 予熱温度 200℃
予熱昇温時間 4時間以内
布設範囲 溶融鉛ビスマスの充填範囲
ヒータ型式 マイクロヒータ
- 2) 予熱用熱電対: 型式 K型シース型熱電対
- 3) 保温: 保温厚み 雰囲気+30℃以下となる厚み
主保温材 セラミックファイバー/ロックウール
二層構造
仕上げ ガラスクロス仕上げ

2.2.2 試験装置の機器

(1) ダンプタンク

ダンプタンクは、①鉛ビスマスの融解・凝固をこのタンク内で行うことによりループ配管・機器に膨張・収縮の負荷を与えず、ループ配管の破断等の問題を防ぐこと、②水素等の吹込みにより鉛ビスマス中の酸化物を除去すること、③静的溶融状態により不純物を浮遊させること、④このタンクを通して純化運転するコールドトラップ機能を持たせること、を目的として設置した。

Fig. 2.4 にダンプタンクの構造概略図を示す。材質は SUS316 鋼製で内容積は約 66 リットルである。約 45 リットル (450kg) の鉛ビスマスを装荷した。

鉛ビスマスの溶解のためには 200℃程度の予熱能力があればよいが、水素等の吹込みにより酸化物の還元を行うために高温状態にする必要があることから、最高使用温度を 450℃とし、450℃まで昇温可能である。

鉛ビスマスをループに充填するとき不純物を除去するため、充填管の入口にデミスターが装備されている。循環運転中に、膨張タンクとダンプタンクのカバーガス圧を適切に制御し、ダンプタンク出入口バルブを開けば、鉛ビスマス流の一部をダンプタンクに通すバイパス運転を行うことができる。これにより、デミスターを通して循環運転中に不純物（腐食による溶解金属元素等）を除去することが可能である。さらにダンプタンクには空気冷却パイプが内装されており鉛ビスマスの温度を低下させるコールドトラップ運転が可能である。冷却した鉛ビスマスを 400℃まで回復させる加熱機能は有していない。デミスターは SW-432 製ワイヤーメッシュである。デミスターの交換と酸化物除去のためダンプタンク上部をフランジ構造とした。

鉛ビスマスの酸素濃度を増加させ、あるいは酸化物を還元するため、酸素と水素を鉛ビスマス中に吹き込める構造とした。

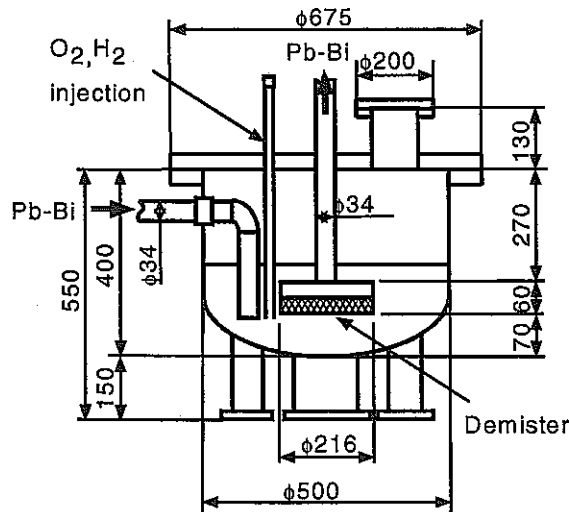


Fig. 2.4 ダンプタンク

(2) 電磁ポンプ

電磁ポンプは管状流路型リニア誘導式で、最大使用流量 6L/min、吐出圧力 0.15MPa である。ポンプ管は SUS316 鋼製で、駆動部は外径 42.7mm-内径 36.7mm、接続部は外径 34.0mm-内径 27.2mm となっている。駆動部のダクトとコアのギャップは Fig. 2.5 に示すように、1.35mm である。このギャップが狭いため、鉛ビスマスの酸化物や腐食溶解金属が析出して流路を閉塞させる可能性がある。

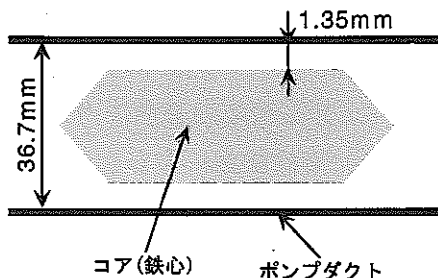


Fig. 2.5 ポンプ駆動部形状

流量調整は駆動用電磁回路の電圧を調節することにより行う。駆動用電磁回路は三相 AC 0~140V (50Hz) であり、電源電圧はボルトスライダで調節する。駆動させる際には、予熱ヒーターで雰囲気温度を 50℃以上に加熱し、コイル冷却ファンを稼働させる。ポンプダクト温度が 450℃を超え、あるいはコイル温度が 300℃を超えると、自動停止する制御回路が設けられている。電磁ポンプの性能曲線を Fig. 2.6 に示す。

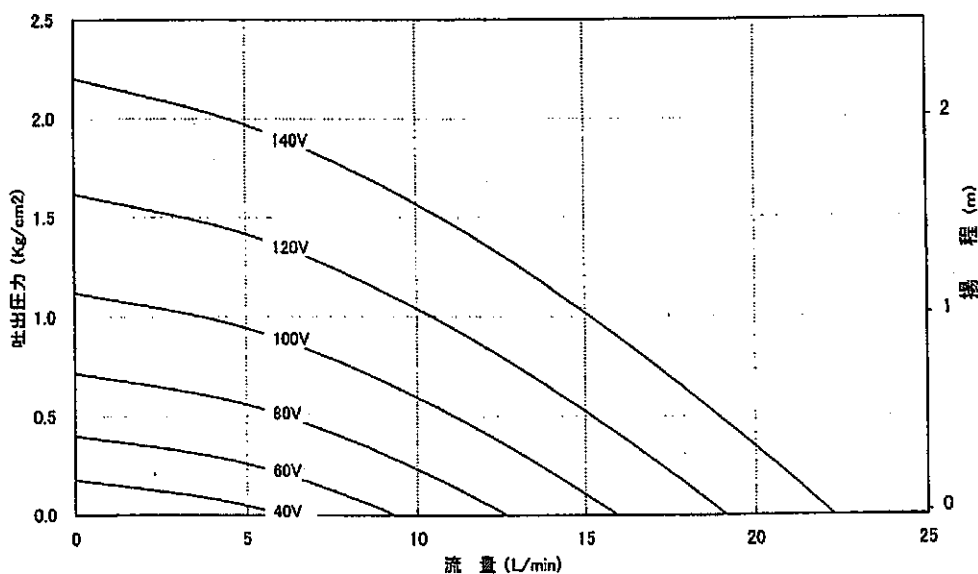


Fig. 2.6 電磁ポンプ性能曲線

(3) 電磁流量計

鉛ビスマス用流量計として、ファラデーの電磁誘導の法則を利用して電磁起電力から流量を測定する電磁流量計を用いる。電磁流量計断面の概略を Fig. 2.7 に示す。流量計本体は SUS316 鋼製の水平円管（内径 16.1mm、外径 21.7mm）であり、その上下管壁に 1/4 インチ径チューブが垂直に溶接され、スウェージロックにより直径 3.2mm の SUS316 鋼製電極棒が流路まで挿入されている。電極先端には、鉛ビスマスに対する濡れ性を良くするためにプラチナのメッキを施した。このスウェージロックにより電極棒と管壁は電気的につながっている。永久磁石の磁極が円管本体をはさんで左右に置かれ、磁束密度 $B=0.181\text{T}$ の水平横磁場が印加される。

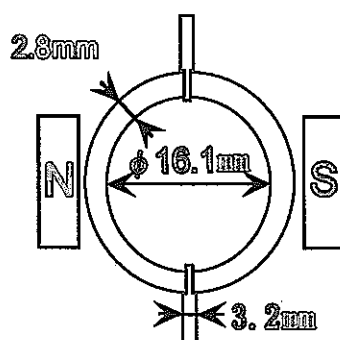


Fig. 2.7 電磁流量計断面

液体金属の流動により発生する起電力は電極から取り出され、中継ボックスを経由し、制御盤の流量指示計に取り込まれる。起電力と液体金属の流量に比例関係があることから流量を算出する。

(4) 加熱器

加熱器は、 $\phi 42.7\text{mm} \times t3.6\text{mm}$ の 9Cr-1Mo 鋼製円管で、その全長は 5.2m である。この流路内部に、直径 20mm、長さ 1,425mm、シース材質 9Cr-1Mo 鋼のシースヒータを 4 本挿入した。Fig. 2.8 に加熱器の全体図を示す。シース材質に一般的なオーステナイト系ステンレス鋼を使用せずに鉛ビスマスに対して耐腐食性があると考えられる 9Cr-1Mo 鋼を使用した。このことがこの加熱器の特長である。加熱容量は 22kW（シースヒータ 1 本あたり 5.5kW）である。

循環ループの流れが停止し、加熱が継続する事故が起ると、加熱器の温度が急に上がり熔融・漏洩に至る。これを防止するため、加熱器温度の管壁温度をシース熱電対で監視し、 600°C を超えるとヒータ電源が直ちに自動的に切れ、警報ブザーが鳴る。

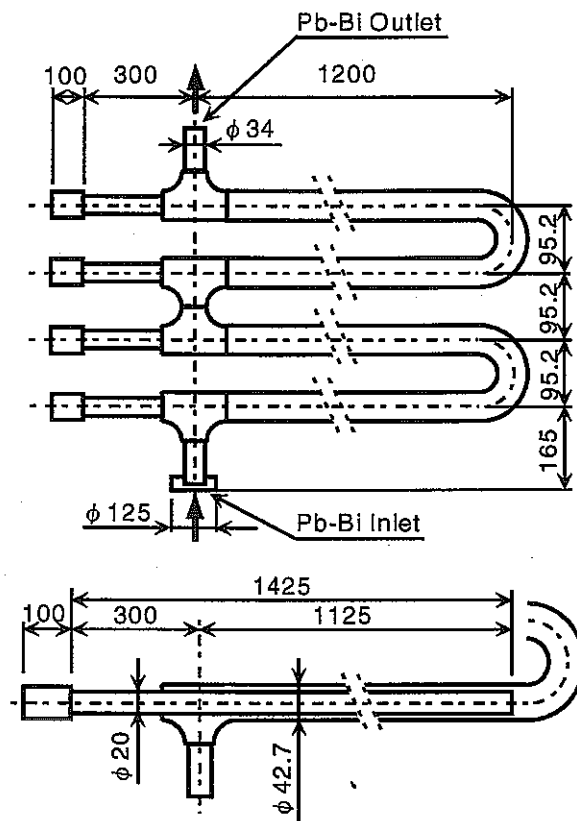


Fig. 2.8 加熱器

(5) テスト部

テスト部は、Fig. 2.9 に示すように全長 1,180mm の 1B 円管 (外径 34mm×内径 27.8mm) である。その材質は 9Cr - 1Mo 鋼である。このテスト部円管に、Fig. 2.10 に示す長さ 510mm、外径 24mm のモリブデン製試験片ホルダーをフランジ側から挿入し、円筒型スペーサー (材質 2-1/4Cr - 1Mo 鋼、全長 690mm、最大外径 25mm)、ブッシュ (材質 SUS304、長さ 80mm、外径 25mm) とコイルスプリング (材質バネ鋼、長さ 180mm、外径 24mm) を挿入して押さえ、メタルパッキン (材質 5Cr-0.5Mo 鋼) を挟んでフランジで押さえて閉じる。

試験片ホルダーの先は外径 18mm と胴体部分より細くなっており、球面座がテスト部内部ストッパー部分と密着し、鉛ビスマスの動圧を超えるスプリング圧で押さえられるため、試験片ホルダーは保持される。この球面座とストッパーの密着により、鉛ビスマスは試験片ホルダーの内部の流路を流れ、試験片ホルダーの外側には流れない。ホルダーの先をテーパ状にせず球面座にした理由は、高温の鉛ビスマスにより先端部分が試験部に焼きついて取り出せなくなることを防ぐためである。スプリングとブッシュの長さは、試験部での鉛ビスマスの動圧 (約 230Pa) よりスプリングで押す力が十分強くなるように選んだ。試験片を入れた状態でホルダー内の流路断面積は $2\text{mm} \times 14\text{mm} \times 2 = 53.2\text{mm}^2$ であり、6L/min の流量で約 2m/sec の流速となる。

Fig. 2.11 に試験片ホルダーとスペーサー、メタルパッキンの外観を示す。試験片ホ

ホルダーは円筒縦方向半割構造にあり、その間の間隔 2mm、幅 15mm、長さ 425mm の溝部に試験片が挟み込まれ、胴体部の 3ヶ所のリング溝に Mo 製ワイヤー (φ0.6mm) を巻き付けて固定される。これにより上下試験片ホルダーの隙間に鉛ビスマスが流れるのを防ぐ。上下側支持体は 12.5mmRx510mmL であり、引掛けカギが付いている。このカギにより試験片ホルダーを取り出すことができる。

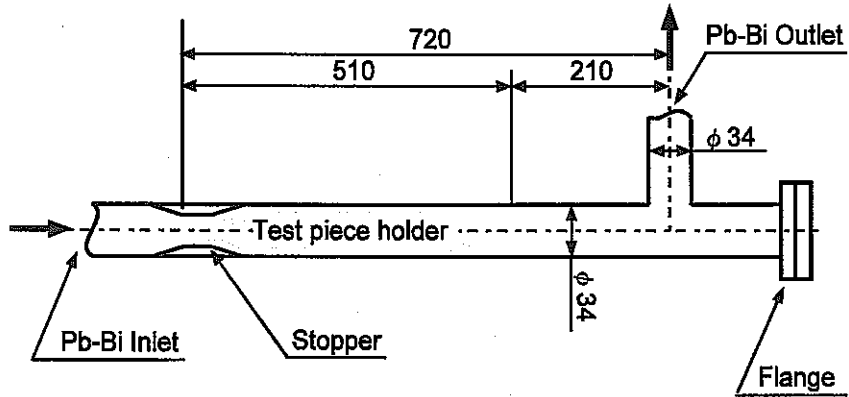


Fig. 2.9 テスト部

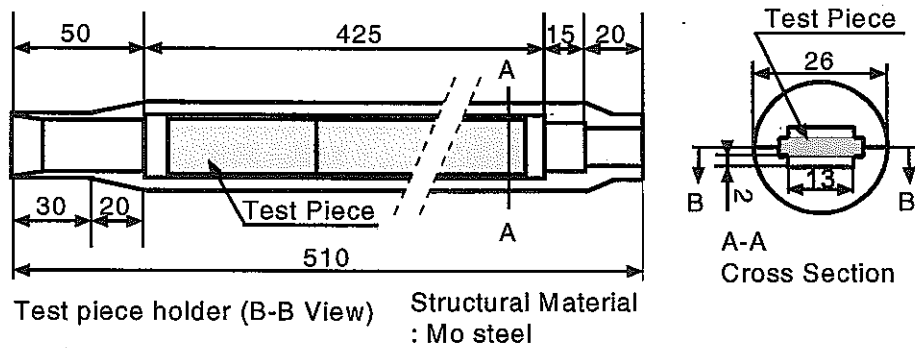


Fig. 2.10 試験片ホルダー

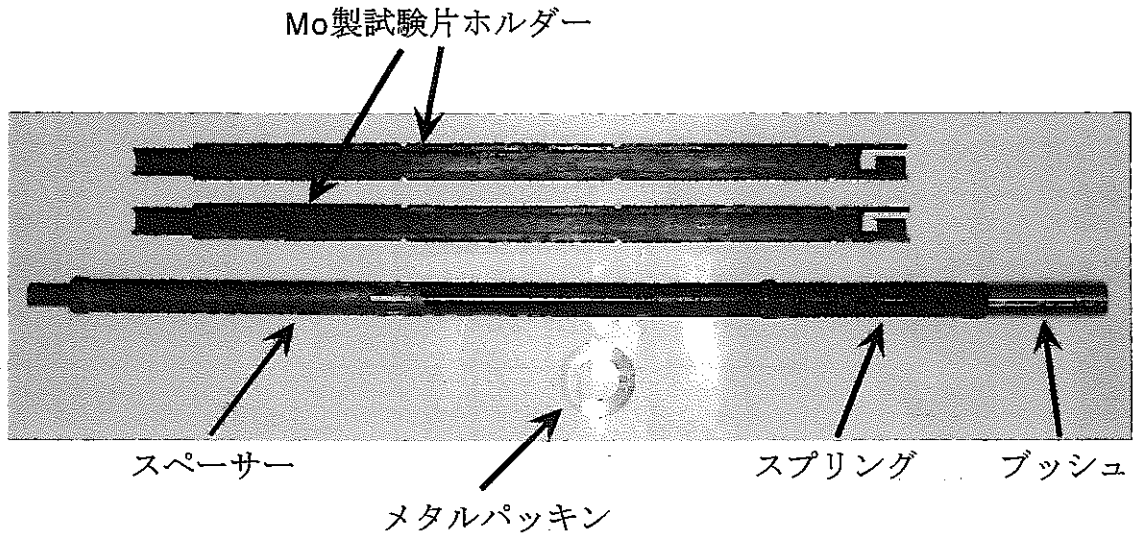


Fig. 2.11 試験片ホルダーとスペーサー、メタルパッキンの外観

(6) 冷却器

冷却器は鉛ビスマスが流れる円管（材質 9Cr-1Mo 鋼、全長 4.3m、外径 34.0mm、内径 27.8mm）の周りを空気流で冷却する構造である。円管の外周にフィンが設けられている。Fig. 2.12 に冷却器の概略図を示す。冷却器の出口部の最終段のフィン付伝熱管が交換（切断）しやすい構造とし、伝熱管内部観察用に冷却器出口にフランジを設ける。フランジより下流の材質には SUS316 を選んだ。空気は、屋外に設置したブロワーから取り込まれ、冷却器入口ダンパーの自動開閉により流量を調節される。ブロワーは防音されている。

空気流量の自動調節は、制御板に装備されているダンパー調節計の冷却器出口温度を設定することで行われる。冷却器出口温度の設定値は、ループ低温部の設定温度である 400℃に選んだ。冷却器空気出口ダンパーは常時半開の状態に保持してある。鉛ビスマスの冷却により加熱された空気は屋外に排出される。

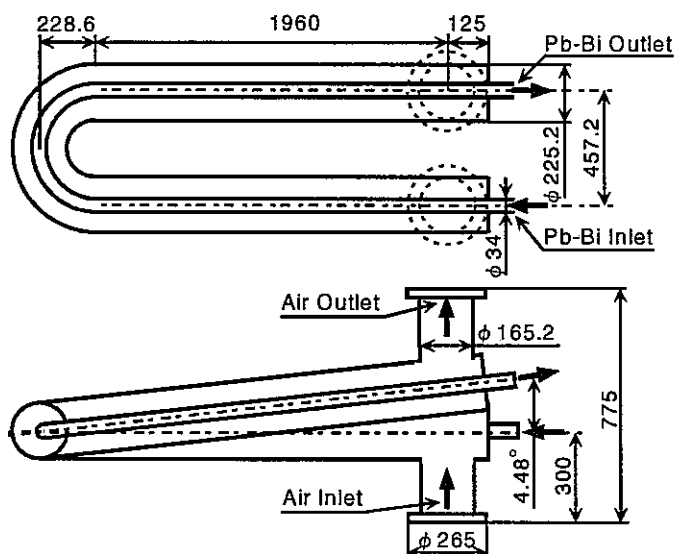


Fig. 2.12 冷却器

(7) 膨張タンク

膨張タンクは、①鉛ビスマスの温度変化による膨張・収縮を逃すこと、②ループ内圧力と液位を制御すること、③流量計の校正のために用いること、④水素、水蒸気、アルゴンの混合ガスの吹込みによる循環ループ内の酸素濃度を制御することを目的として設置した。

Fig. 2.13 に膨張タンクの概略図を示す。縦型円筒容器（外径 165.2mm、内径 155.2mm、高さ 600mm）で、最高使用温度 400°C であるため材質に SUS316 鋼を用いても腐食に問題はない。通常の液体金属循環ループでは膨張タンク内を流体が循環しない設計とするが、酸素濃度を制御するため酸素ガスや水素・水蒸気ガスの鉛ビスマス内対流・拡散を促進するために、鉛ビスマスが膨張タンク内を循環するように設計した。鉛ビスマスは、容器側面から流入し、内部に旋回流を形成し、下部から流出する。

接点式の液面レベル計用電極棒が 3 本挿入され、DC24V が印加される。液面レベルには H（高）、M（中）、L（低）があり、H レベルで 22.16 リットル、M レベルで 20.25 リットル、L レベルで 13.77 リットルの鉛ビスマスがループ中に充填されている。また、鉛ビスマス充填時に液面が H レベルまで達すると、膨張タンクとダンプタンクのガス系をつなぐ配管の電磁弁が開き、圧力差がなくなるので、鉛ビスマスのドレン弁を手動で開けば鉛ビスマスがダンプタンクに緊急ドレンされる。

膨張タンクには Ar ガス供給系とベーパートラップが装備されている。酸素濃度を制御するため、1/4 インチステンレスチューブが鉛ビスマス中に挿入され、このチューブを通して水素、水蒸気、アルゴンの混合ガスが吹き込まれる。

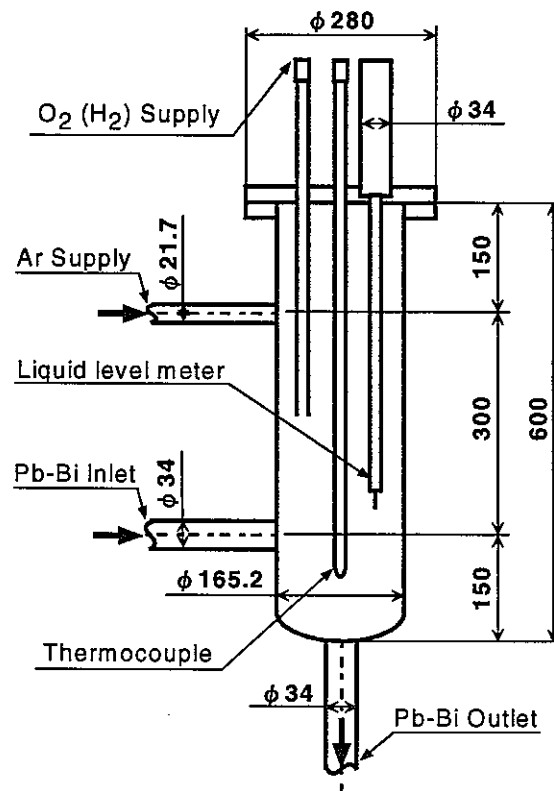


Fig. 2.13 膨張タンク

2.3 試験条件の検討

2.3.1 試験部の流速と各部圧力損失

電磁ポンプの仕様を流量 6 L/min (試験部流速 2m/sec 相当)、揚程 0.15MPa と選び、循環ループ全体の圧力損失を評価し、テスト部で実現可能な流速を評価した。

摩擦損失水頭 Δh (m) は次式から求められる。

Darcy-Weisbach の式

$$\Delta h = \lambda \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \quad (2-1)$$

または摩擦損失は次のように表される。

$$dp/dx = -\lambda \frac{1}{2} \rho v^2 \frac{1}{D}, \quad (2-2)$$

ここで、 λ は乱流の管摩擦係数であり、Blasiusの式により次のように与えられる。

$$\lambda = \frac{0.3164}{\text{Re}^{0.25}} \quad (2-3)$$

ここで、 L は流路長さ(m)、 D は水力等価直径(m)、 v は流速(m/s)、 g は重力加速度(m/s²)、 Re はレイノルズ数で $\text{Re} = \rho v D / \mu$ ある。テスト部では矩形断面流路で、その中心に試験片が並べられるものとし、テスト部の長さ $L=0.5\text{m}$ 、鉛ビスマスの密度 $\rho=10,120\text{kg/m}^3$ 、鉛ビスマスの粘度 $\mu=0.013\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるとき、式(2-1)、式(2-3)から試験部での速度ごとの摩擦圧力損失はTable 2.2のようになる。テスト部の入口、出口での縮流損失水頭は、入口での縮流係数 ζ_1 と出口での拡大係数 ζ_2 を用いて次の式で表すことができる。

$$\Delta h = (\zeta_1 + \zeta_2) \frac{v^2}{2g} \quad (2-4)$$

ここでテスト部入口および出口の形状から $\zeta_1 \doteq 0.5$ 、 $\zeta_2 \doteq 1.0$ であり、速度ごとの損失水頭はTable 2.2のようになる。以上から試験部全体での速度ごとの圧力損失はTable 2.2のようになる。また、テスト部を除くループ各部の圧力損失はTable 2.3のように評価される。Fig. 2.14に循環系各部の圧力分布の計算結果を示す。テスト部に許容できる圧力損失は $0.15\text{MPa} - 0.0046\text{MPa} = 0.145\text{MPa}$ である。以上から流速 3m/s 以上では許容圧力損失 0.145MPa を超えているので、テスト部での流速の限界を 2m/s とみなした。

Table 2.2 テスト部での流速ごとの圧力損失

流速	2 m/s	3 m/s	4 m/s
テスト部寸法	1cm×0.5cm	1cm×0.33cm	0.5cm×0.5cm
水力等価直径	0.040m	0.028m	0.033m
レイノルズ数	62277	66153	103795
テスト部摩擦損失水頭	0.51m	1.60m	2.16m
テスト部縮流損失水頭	0.31m	0.69m	1.22m
テスト部全損失水頭	0.82m	2.29m	3.38m
テスト部全圧力損失	0.083MPa	0.232MPa	0.342MPa

Table 2.3 テスト部以外の循環ループ各部の圧力損失

	圧力損失 kPa
加熱器	0.2
バルブ	1
直管部 (1B-20m)	3
ベント管部 (1B-10ヶ所)	0.4
合計	4.6

2.3.2 ループ各部の温度

循環ループの内壁温度を評価し、許容範囲内にあることを確認する。加熱器と冷却器の内壁温度 T_w は次のように表される。

$$T_w = q/h + T_b, \tag{2-5}$$

ここで、 q は熱流束、 h は熱伝達率、 T_b は混合平均温度である。熱伝達率は、次のヌッセルト数による熱伝達相関式により与えられる。

$$Nu = 3 + 0.014Pe^{0.8}, \tag{2-6}$$

ここで、 Pe はペクレ数である。Fig. 2.14 に循環ループ各部の温度の計算結果を示す。

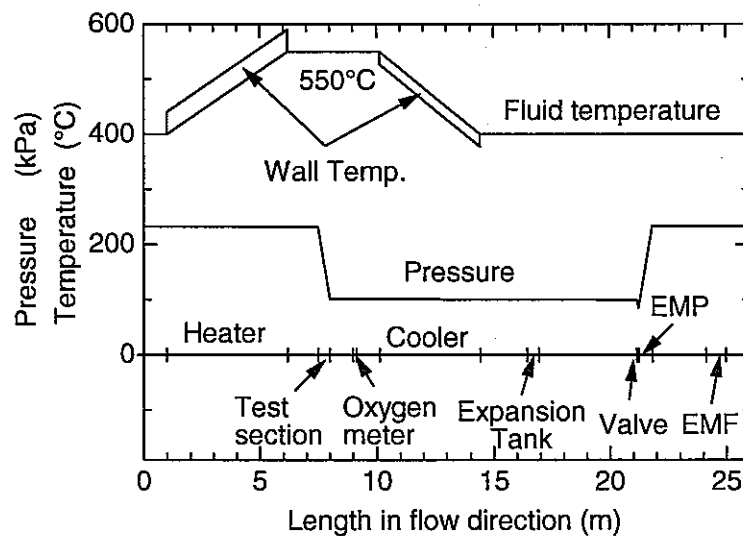


Fig. 2.14 循環系各部の圧力・温度分布の計算結果

加熱器ヒータ表面温度は鉛ビスマスの混合平均温度より 40 K 高く、冷却器表面温度は鉛ビスマスの混合平均温度より 23 K 低い。これらの温度は、高温部における腐食速度、および低温部における溶解金属元素の析出速度に影響を及ぼす。

2.3.3 高温部・低温部の最高温度

リチウム鉛 (Pb-17Li) のデータをもとに製作性、経済性、腐食特性を考慮して、腐食ループ鋼材として低温部はオーステナイト系ステンレス鋼である SUS316 鋼を選択し、高温部はフェライト鋼である 9Cr-1Mo 鋼を選択した。

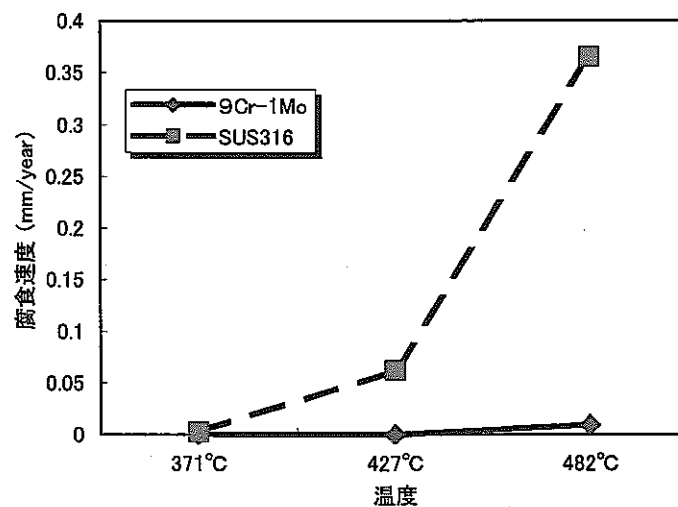


Fig. 2.15 Pb-17at.%Li 中での SUS316 鋼と 9Cr-1Mo 鋼の腐食速度の温度依存性

Pb-17at.%Li 中での 9Cr-1Mo 鋼と SUS316 鋼の温度と腐食速度の関係を Fig. 2.15 に示す。9Cr-1Mo 鋼はこの温度域で耐腐食性が良好である。一方、SUS316 は 400°C を超える温度域で腐食速度が大きい。1 年間に許容できる腐食深さを 0.1mm とすると、SUS316 鋼は 400°C で許容範囲以内にあるが 450°C になると許容範囲を超えるため、低温部 (SUS316 鋼製) の最高仕様温度を 400°C とした。

Pb-17at.%Li 中、500°C と 550°C での鋼材損失深さと浸漬時間との関係を Fig. 2.16 に示す。この鋼材の組成は Table 2.4 に示すように 9Cr-1Mo 鋼の組成に近い。

Table 2.4 浸漬試験 (Fig. 2.15) に用いられた鋼材の組成

C	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Si	Mn
0.13	10.6	0.87	0.77	0.22	0.16	0.37	0.82

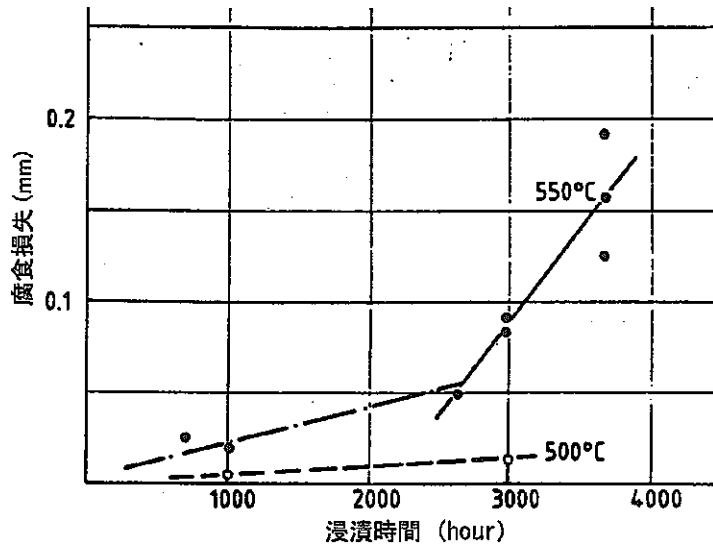


Fig. 2.16 9Cr-1Mo 鋼を模擬した鋼材の腐食損失の時間依存性

Fig. 2.16 によると温度 500°C においてこの鋼材の耐腐食性は良い。550°C になると 3,000 時間以上で 0.1mm 以上の鋼材の損失が生ずる。腐食試験計画を、温度 550°C、年間腐食試験時間 3,000 時間程度とすれば、この腐食量は許容範囲内である。600°C までの試験はデータはないが、Fig. 2.16 の結果から類推すると 600°C では許容範囲を超える高い腐食速度を示すと推定されるので高温部 (9Cr-1Mo 鋼) の最高使用温度を 550°C とした。

2.3.4 腐食量と析出量

(1) 簡易評価

鉛ビスマス中の腐食生成物のふるまいについて、鉛ビスマス中の鉄の溶解度の曲線をもとに、鉄を例にして検討する。

ループを通過したときの鉄の溶解濃度の増加分を以下の通り求める。試験時のループ全体の腐食量は 550°C として見積った値はおよそ 700g/1,000hr であるので、 $\Delta S = 0.194 \text{ ppm}$ ヒータ部の最高温度は 550°C より 25°C 高いが、この部分は局部であるので、ここでは 550°C の見積値を使う。ヒータ部の過熱度の腐食への影響評価に鉛ビスマス中の鉄の溶解度曲線を用いる。低温部の 400°C での鉄の溶解度は 0.3ppm である。高温部を通過したときの鉄の溶解度の増加分は 0.2ppm であるので、高温部での鉄の濃度は 0.5ppm となる。冷却器で冷却され、低温部の鉄の溶解度分 0.3ppm より高い分の 0.2ppm 分の鉄が低温部に析出する。

0.5ppm の溶解度の温度は約 420°C であるので、冷却器の 420°C まで冷却された部分から低温部にかけて、析出することになる。

腐食生成物の析出による流路閉塞の可能性を次に検討する。冷却器の伝熱管の 420°C～400°C の間に析出すると、冷却器の熱交換条件は以下の通りである。伝熱管部長さ 550x6=3,300mm であるので、420°C～400°C の長さは以下の通りと推定する。熱流束を一定とすると、伝熱長さは $L=550\text{mm}$ 、5 年間分の腐食生成物量 (=3300g/10g/cc=330cc)、1B(2.72cm) で長さが 550mm であるので、この部分の体積は 319cc でほぼ閉塞する。

(2) 物質伝達による評価

高温部の腐食量と、溶解した金属元素の低温部における析出量を評価する。単位時間、単位面積当りの腐食速度は次式によって表される。

$$\dot{m}_i = \alpha_i \rho (C_{0i}(T) - C_i) / 100, \quad (2-7)$$

ここで、 α_i は腐食速度係数、 C_i と $C_{0i}(T)$ はそれぞれ元素 i の濃度と溶解度である。 α_i が温度係数 $f_i(T)$ で修正された物質伝達率 h_{Di}

$$\alpha_i = h_{Di} f_i(T), \quad (2-8)$$

により与えられると仮定する。ここで、 $f_i(T)$ は腐食速度の温度依存性を表している。乱流物質伝達が乱流熱伝達と相似であるとする、

$$Sh \propto Re^{0.8}, \quad (2-9)$$

ここで、 Sh はシャウド数 (Sherwood number)、 Re はレイノルズ数、 Sc はシュミット数 (Schmidt number) である。鉄の 400-900°C の鉛ビスマス中における溶解度は Gromov, et al. (1998) により次のように与えられている。

$$C_{0\text{Fe}} = 10^{(2.1-4380/T)}. \quad (2-10)$$

腐食速度の温度依存性は、Fig. 2.17 に示す SS-316 と 9Cr-1Mo 鋼の Pb-Li 腐食データ (Chopra, et al., 1985) から次のように求めた。

$$f_{\text{Fe}}(T) = 10^{(2.1-3550/T)}. \quad (2-11)$$

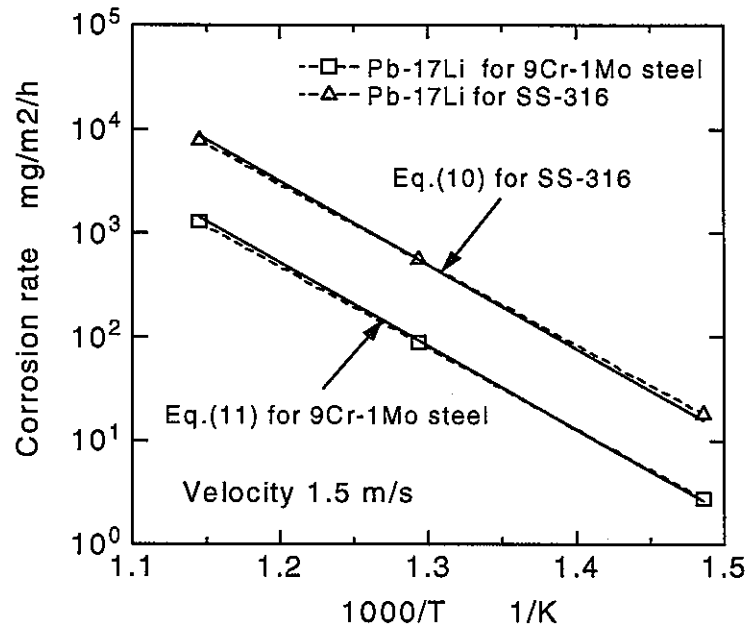


Fig. 2.17 リチウム鉛による鋼材の腐食速度の実験結果(Chopra, et al., 1985)

これにより、腐食速度係数は次のように与えられる。

$$\alpha_{Fe} = 4.6 \times 10^{-9} \frac{Re^{0.8}}{D_e} \times 10^{\left(2.1 - \frac{3550}{T}\right)}, \quad \text{for SS-316} \quad (2-12)$$

$$\alpha_{Fe} = 7.2 \times 10^{-10} \frac{Re^{0.8}}{D_e} \times 10^{\left(2.1 - \frac{3550}{T}\right)}, \quad \text{for 9Cr-1Mo steel.} \quad (2-13)$$

循環ループの溶解鉄濃度 C は次のように表される。

$$\frac{A \rho u dC}{100 dx} = \dot{m} P, \quad (2-14)$$

以上の式を用いて求めた鉄の定常濃度分布と溶解度を、循環ループの流れ方向距離を横軸にして Fig. 2.18 に示す。低温部で濃度 0.4 ppm、高温部で濃度 0.6 ppm になることがわかる。この計算結果をもとに求めた循環ループ各部における鉄の腐食速度と析出速度を Fig. 2.19 に示す。テスト部と加熱器で腐食速度が大きく、冷却器出口で析出

速度が大きい。1,000 時間運転で鉄の全析出量は 570 g すなわち 74 cc と見積もられる。
 冷却器配管長さを 0.5m とすると析出層の厚さは 1,000 時間運転で 1.7mm に達する。

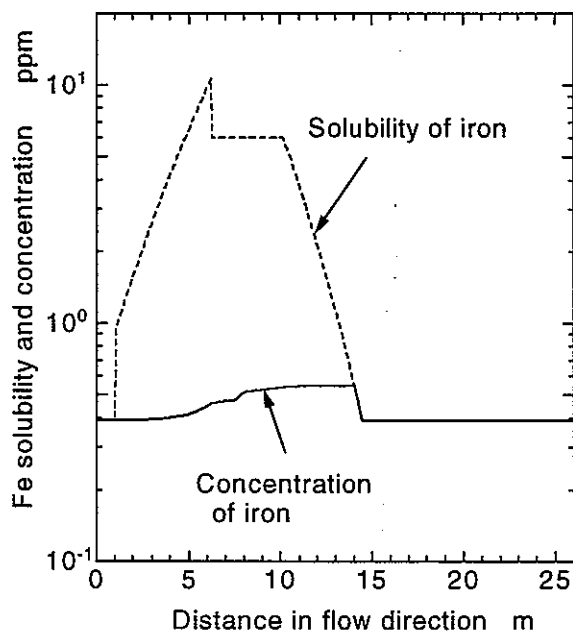


Fig. 2.18 循環ループの鉄溶解度と濃度

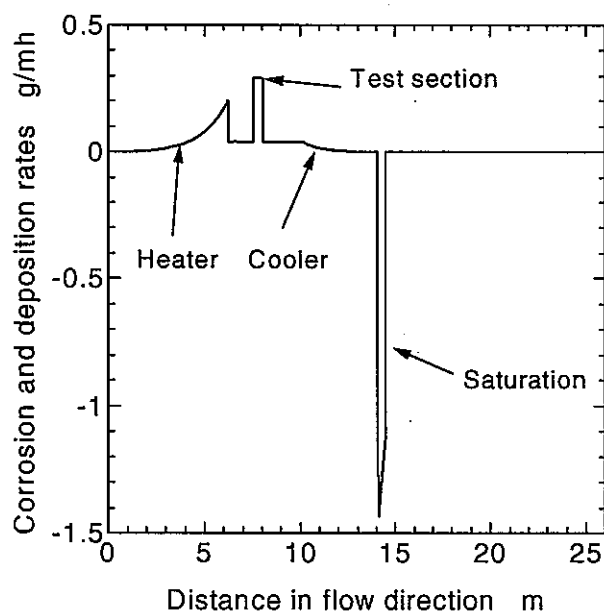


Fig. 2.19 循環ループの鉄の腐食速度と析出速度

2.3.5 腐食生成物の除去対策の検討

循環ループの閉塞を防ぐため、腐食生成物を除去する対策を検討した。

1) 腐食生成物トラップ設置（冷却型）

温度による溶解度の差を利用して、温度を下げて腐食生成物をトラップする。

2) 腐食生成物トラップ設置（流速型）

流速の差による腐食生成物の付着率の相異を利用して、低流速部を設けてトラップ材に付着させる。

3) 滞留部の設置

流体中の腐食生成物を除去するため滞留部を設けて腐食生成物を浮き上がらせる。腐食生成物の付着可能性のある冷却器部分を長くする。

以上の対策案に対して、腐食生成物トラップ設置（流速型）及び滞留部の設置については、腐食生成物の挙動が不明であり、具体的な設計は困難である。また、腐食生成物が付着する可能性のある部分を長くする案については、冷却器内の温度をこのように精度よく制御しにくいこと、付着が均一かどうか不明であることから、このような対策の効果も疑問である。腐食生成物トラップ設置（冷却型）については、鉛ビスマス中の鉄の溶解度が既知であるので、これを利用してどのような純化の可能性があるか検討する。

一般に除去ループは主ループよりバイパスして、主ループの流量より小さな流量をトラップ等に流して、不純物の除去を行う。本実験装置の場合は、400℃における鉄の溶解度が0.3ppmに対して、増加分が0.2ppmと大きいため、鉄を完全に除去できるトラップが存在しても、トラップへの流量は $(0.2/0.3) \times 100 = 67\%$ のバイパス流量が必要となる。実際には鉄を完全にトラップできるものは存在しないので、バイパスを設けた除去ループの概念は成立しない。すなわち、主ループに設置して全量を流す除去系が必要となる。

溶解濃度の増加分をトラップするために、温度による溶解度の相異を利用することが可能かどうか検討する。400℃の鉄の溶解度0.3ppmに対して、トラップ出口で以下の値の鉄の溶解度を求めると、トラップ効率100%の場合 $0.3 - 0.2/1 = 0.1\text{ppm}$ 、トラップ効率80%の場合 $0.3 - 0.2/0.8 = 0.05\text{ppm}$ である。トラップ効率が100%のときトラップ温度は350℃、トラップ効率が80%のときトラップ温度は325℃である。冷却器出口温度を400℃から420℃にすると、鉄の溶解度は0.5ppmとなるので、溶解度濃度の増加分0.2ppmを除去するトラップ温度を上記と同様に求めると、トラップ効率100%のときトラップ温度は400℃、トラップ効率80%のときトラップ温度は390℃である。

腐食生成物の除去対策として、温度による溶解度差を利用したトラップが考えられるが、次の理由により主流路にこのような機器を設置しない。

- 1) 主流路にこのようなトラップを置くと、このトラップの影響が腐食試験結果に影響を及ぼす可能性がある。

- 2) 腐食及び腐食生成物の挙動が明らかでなく、しかもトラップの有効性も明らかでない。従って、主流路はできるだけ単純な構成とした方が良い。
- 3) 冷却コイルを設置したトラップは、ダンプタンク程度の大きさが必要となり、本装置への設置は困難である。

しかし、流路が閉塞した場合を考慮して、以下の対策を立てておく。

- a) 冷却器の出口部の最終段のファン付伝熱管は、交換可能な構造にする。(但し、切断を前提とする。)最終段目の伝熱管とその前の伝熱管の間隔を少し大きくとり、切断しやすくする。
- b) 冷却器伝熱管の内部の腐食生成物の付着状況を観察できるようにする。

ダンプタンク内に冷却管をおいて、ダンプタンクを通し運転することにより、ダンプタンク内のデミスターを用いて、コールドトラップの機能をもたせる。

鉛ビスマスはナトリウムに比べて腐食性が高く、ループの運転温度を低くするとその低温部に腐食生成物が析出し流路閉塞を起す可能性がある。例えば、400℃で主ループを運転して、冷却器で一部を200℃近くまで冷却すると、400℃の鉄の溶解度は0.3ppmで、200℃近傍では0.01ppm以下となり、鉛ビスマス中に溶解している鉄がすべて冷却器内に析出して沈着してしまう可能性がある。これを避けるためには、以下の対策が必要である。

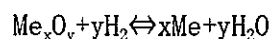
- ① 純化する際、鉛ビスマスの温度をあまり下げない。
- ② 主系統より鉛ビスマスを回収して、主系統とは切り離れた系統で純化し、純化された鉛ビスマスを主系統に戻す。

フランスの鉛実験設備の例では

- ①450℃まで昇温後、Ar+4% H_2 の注入(ダンプタンク内)
- ②ホットトラップ(610℃まで昇温 50%Zr-50%Ti)

また、ロシアの例では、

- ①水素による還元(具体的方法は不明)



- ②他の方法(詳細不明)

海外の例のうち、ホットトラップは高温で使用するため、ヒータやホットトラップ自身の腐食の問題があり、長時間の使用に耐えるかの技術的課題が多い。また、水素による還元についても具体的な設備が明らかでなく、今後開発が必要である。また、Ar+4% H_2 の注入は採用はできるが、他の方法を考える必要がある。以下にその方法を示す。

1) 低温充填法

ダンプタンクより鉛ビスマスを充填して、400℃で等温運転を行う。一方、ダンプタンクも予熱ヒータで400℃まで昇温して、等温運転終了後ダンプタンクにホットドレンを行う。ホットドレンされた鉛ビスマスをダンプタンク内で低温まで冷却して、酸化物を析出させた後低温(160℃~200℃の範囲)で充填する。

2) ダンプタンク冷却法

ダンプタンクに冷却管を設置する。ダンプタンクを通して 400°C の等温運転を行い、その後、ダンプタンクにもうけた冷却管に空気を送り、ダンプタンクを冷却しながら、徐々にループの全体温度を低下させる。このようにすることで、ループの最低温度点がダンプタンク内となり、腐食生成物及び酸化物の析出をダンプタンク内で同時に行わせる。この時加熱器ヒータを使用して、ループの温度とダンプタンクの温度差を若干もたせながら、徐々に温度を下げっていく。

酸化物の生成・制御について次に述べる。酸素溶解度曲線を外挿して推定すると、200°C 前後の温度で充填すれば、0.01ppm (10ppb, 酸素計の検出感度程度) となる可能性がある。更に、160°C 程度まで下げて充填したとしても 0.003ppm 程度であり、ロシアの腐食実験の低酸素濃度 (10^{-10} wt% ~ 10^{-7} wt%) の実現は、他の方法によらざるを得ない。実験装置に以下の対策を講じる。

- 1) 純化方法としては、低温充填法とする。
- 2) ダンプタンクに冷却管 (クーリングコイル) を設置して、冷却ができるようにする。これは純化運転のためにダンプタンクの冷却が可能にすることと、腐食生成物の沈着が大きい場合の対策として、ダンプタンク内で若干冷却してデミスターを通して運転して、ここで腐食生成物の除去ができるようにする。この場合は、酸素濃度の制御はできなくなる。冷却管による冷却は、ダンプタンク内の流動に支配されるので、十分な性能が得られない可能性がある。
- 3) Ar+4%H₂ をダンプタンクと膨張タンクに注入するノズルを設ける。また、ダンプタンク的设计温度を 450°C として、450°C までヒータで昇温できるようにする。Ar+4%H₂ の注入により酸素濃度の低下が可能であれば、腐食生成物対策としてダンプタンク内のデミスターを通して運転を行う方法と両立する。

2.4 鉛ビスマス材料腐食試験装置の運転方法

2.4.1 鉛ビスマスの充填方法

鉛ビスマス材料腐食試験装置の運転方法の概要を述べる。循環ループを予熱ヒータで昇温させることにより焼き入れを行い、ダンプタンクに固体状の鉛ビスマスを装荷し、これを予熱ヒータで加熱して溶解させた。Fig. 2.20 にそのときのダンプタンク内温度変化を示す。

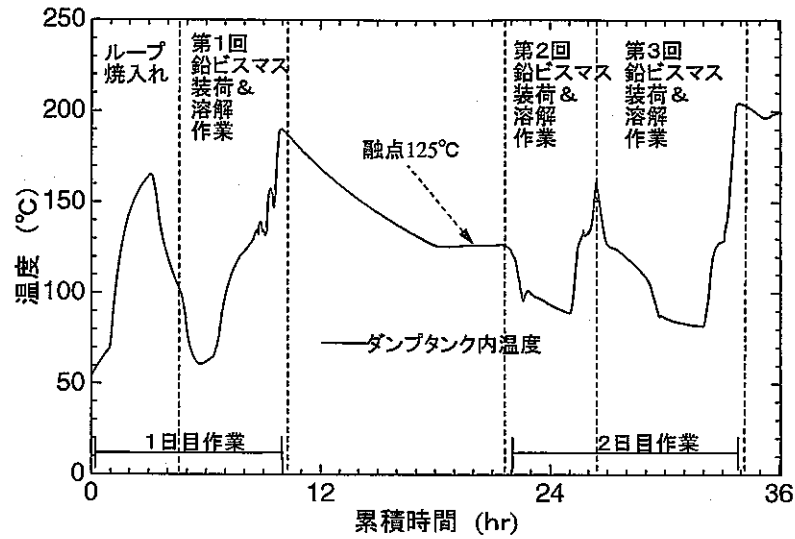


Fig. 2.20 焼入れ、鉛ビスマス装荷・溶解時のダンプタンク内温度

ダンプタンクの予熱温度は 180°C から 250°C の範囲で一定温度に保つ。鉛ビスマス中の不純物は比重が鉛ビスマスより小さいので、数日間一定温度の溶解状態に保つことにより、不純物を自由液面に浮遊させる。

一方、循環ループ内を高純度 Ar ガスでガス置換し、予熱ヒーターにより全系を 250°C の一定温度まで昇温した。ダンプタンク内カバーガスを Ar ガスで加圧し、膨張タンク内カバーガス圧との間に圧力差をつけることにより鉛ビスマス循環ループ内に鉛ビスマス充填する。ダンプタンクの底付近から吸い込むように鉛ビスマスを循環ループへの充填する。これにより不純物の循環ループへの流入を防ぐことができる。また、ダンプタンク内デミスターを通して鉛ビスマスを充填する。鉛ビスマス中にはじめ十分な数 10ppm の酸素が溶解していることが確認されたので、ダンプタンクの鉛ビスマス温度の酸素溶解度に相当する酸素濃度の鉛ビスマスが循環ループに充填されることになる。

充填された鉛ビスマスは電磁ポンプにより循環され、その流量は電磁流量計で測定される。次に加熱器により試験部温度条件まで加熱され、その温度で試験部と酸素濃度計を通過する。高温の鉛ビスマスは次に冷却器で低温部設定温度まで冷却され、膨張タンクに入る。膨張タンクには酸素濃度制御系が装備されており、酸素濃度を制御できるようになっている。通常の試験運転では、バルブにより循環ループとダンプタンクとを切り離しており、鉛ビスマスは膨張タンクから電磁ポンプへと流れる。循環中に鉛ビスマス中の不純物濃度の増加による通常運転の異常が確認されるようになれば、ダンプタンクを介した純化運転を行う。ダンプタンクには不純物を除去するためのデミスターが装備されており、鉛ビスマスの純化が可能である。

2.4.2 フラッシング運転

試験片ホルダーの出し入れやループのメンテナンスを行う際に、ループ内に酸素が入り込み、酸化物を生成したり、不純物が入り込む。そのため、腐食試験運転を行う前にループ内の酸化物や不純物を取り除くための運転を行う必要がある。この運転をフラッシング運転と呼ぶ。フラッシング運転の手順は以下のとおりである。バルブの記号は Fig. 2.1 を参照。

- (i) データロガー、パーソナルコンピュータを設定し、ループの昇温開始と同時に、記録を始める。
- (ii) 運転開始前日から鉛ビスマスループを以下の温度に昇温しておく。このとき、酸素濃度計の冷却水を少量流す。
 - (a) ループ全体の温度：250℃
 - (b) 酸素濃度計シースヒーター：250℃
 - (c) 酸素濃度計マントルヒーター：250℃
 - (d) ダンプタンク温度：180℃
 - (e) ガス系配管温度：200℃
- (iii) ループに Ar ガスを充填する。ガス圧は以下のとおり。
 - ① 膨張タンク : 0.02MPa-g
 - ② ダンプタンク : 0.20MPa-g
- (iv) バルブ V-2 を 1/4 回転ほど開き、鉛ビスマスを徐々に充填する。
- (v) 圧力差が小さくなり鉛ビスマスが流れなくなったら V-2 を閉じ、2.→3. の手順を繰り返す。
- (vi) 膨張タンクの液面レベル計の L ランプが点灯したら V-1 を閉じる。電磁流量計表示で 1.0L/min 付近で充填を続ける。
- (vii) 膨張タンクの液面レベル計の M ランプが点灯したら V-2 を閉じて充填を停止する。
- (viii) バルブ V-1 を全開にし、電磁ポンプを起動し、ボルトスライダーによりポンプ駆動電圧を徐々に 68V まで上げて循環運転を開始する。テスト部試験片挿入状態で 68V のときに流量約 6L/min になるが、試験片が挿入挿入されていないと過大な流量になるので注意を要する。
- (ix) 予熱ヒーターで循環ループ全体を 250℃から 25℃/30 分の昇温速度で 400℃まで昇温する。
- (x) 循環ループ全体を 400℃の一定温度で 4 時間循環運転を続ける。
- (xi) 循環運転開始からおよそ 2 時間後にダンプタンク上下温度を 250℃に設定する。
- (xii) 循環運転開始から 4 時間後、25℃/30 分の降温速度で 250℃まで降温する。

- (xiii) 循環ループ全体の温度が 250℃になったら、ボルトスライダーでポンプ駆動電圧を 0V まで落として、電磁ポンプの運転を停止す。
- (xiv) 電磁流量計の指示値から鉛ビスマスの流れが停止したことを確認し、膨張タンクガス圧－ダンプタンクガス圧同調ライン開き、次にバルブ V - 3 を開き鉛ビスマスを循環ループからダンプタンクにドレンする。
- (xv) 完全にドレンされるまでバルブ V - 1 と V - 3 を開いたまま 30 分間放置する。
- (xvi) 30 分後にバルブ V - 3 を閉じる。この時、バルブがしっかりと閉まらないことがあるので、数回バルブの開閉をしてバルブの弁座付着物を落とすようにする。
- (xvii) ループに Ar ガスを充填する。ガス圧は以下のとおり。
 - (a) 膨張タンク圧 : 0.10MPa
 - (b) ダンプタンク圧 : 0.08Mpa
- (xviii) 全ての予熱ヒーターの電源を切る。
- (xix) ループ温度が室温程度になったら、酸素計の冷却水を止め、データロガー、パーソナルコンピュータの記録を止め、データを保存する。

2.4.3 腐食試験運転

第 1 回腐食試験の条件は次の通りである。

試験時間	: 959 時間
高温部 (試験部) 温度	: 550℃
低温部温度	: 400℃
試験部鉛ビスマス流速	: 2m/sec
酸素濃度	: 4.9×10^{-7} wt% (180℃の飽和酸素濃度)

運転手順を次に示す。

- (i) 始めの手順はフラッシング運転の (i)～(ix) までの手順と同じである。
- (ii) 循環ループ内の鉛ビスマスの温度が 400℃に達した後、加熱器の電源を入れ、同時にブロワーを起動する。この際、ブロワー出口のダンパーが半開になっていることを確認する。
- (iii) 加熱器の温度設定値を 30 分ごとに 25℃ずつ 550℃まで上げる。この際、加熱器、試験部、酸素濃度計の保温ヒーターの温度設定値も加熱器の設定値と同じにする。冷却水の流量を少し上げる。
- (iv) 試験部液温が 550℃に達した時点腐食試験開始時刻とみなす。この定常運転を試験終了まで継続し、各部の温度と流量を監視する。
- (v) 試験終了後、加熱器の温度設定値を 30 分ごとに 25℃ずつ 400℃まで下げる。この際、加熱器、試験部、酸素濃度計の保温ヒーターの温度設定値も加熱器の設定値と同じにする。

- (vi) 循環ループ内の鉛ビスマスの温度が 400℃に達した後、加熱器の電源を切り、ブローを停止する。
- (vii) 以降の手順はフラッシング運転の(xii)～(xix)の手順と同様である。

2.5 鉛ビスマス用電磁流量計の性能

2.5.1 鉛ビスマス用流量計の概要と試験目的

鉛ビスマス循環ループの流量計の候補として、超音波流量計と電磁流量計があげられる。超音波流量計については、ナトリウム用超音波流量計を鉛ビスマス用にも適用でき、非接触で信頼性の高い流量測定が可能と考えられる。ただし、高温配管部に超音波発信器と受信器を取り付けるため、その取り付け方法と受動的発信器の耐熱性が問題となる。一方、電磁流量計は液体金属の電磁流体力学的効果を利用して高速増殖炉において使用実績があるナトリウム用電磁流量計は既に技術的に確立されているが、鉛ビスマスを流体とする電磁流量計の出力電圧特性は把握されていない。特に、鉛ビスマスの場合、電極と配管内面の濡れ性の低下や固体酸化物の析出により、接触電気抵抗が大きくなり、電磁流量計による流量計測の信頼性が低下する可能性が考えられる。そこで、鉛ビスマス材料腐食試験装置を用いて流量計出力電圧の温度依存性と管内面の接触抵抗を調べた。

2.5.2 電磁流量計の校正試験

電磁流量計の断面の概略を Fig. 2.7 に示した。通常の液体金属の流量校正は、膨張タンクからダンプタンクに流体を自然落下させ、その間の流量計の起電力と膨張タンク内液位の時間変化の関係から求める。本装置では、冷却器より下流で溶解金属元素の析出が機器に影響を及ぼすことのないように、膨張タンクとダンプタンクの配管長さを可能な限り短くし、この間に電磁流量計を置かず、電磁ポンプの下流側に置くことにした。そのため、電磁流量計の校正は、ダンプタンクから膨張タンクへの鉛ビスマスの送出により、膨張タンク内液位上昇速度と電磁流量計の出力電圧の関係を求める方法で行った。

膨張タンク内液位上昇と共に、膨張タンクとテスト部をつなぐ配管内とテスト部内の液位も上昇するため、液位上昇に伴う全鉛ビスマス容積変化を計算して校正に用いた。

液体金属の流動により発生する起電力は電極から取り出され、中継ボックスを経由し、制御盤の流量指示計に取り込まれる。起電力と液体金属の流量に比例関係があることから流量を算出する。

ダンプタンクから 180℃でループに充填した鉛ビスマスを流量 6L/min で循環させる。電磁ポンプに電圧 69V を与えたときの流量が 6L/min であるとし、実験中、電磁ポンプ

の性能は変化しないとする。鉛ビスマスを循環させながら 250°C から 400°C まで昇温し、再び 250°C まで降温する。このとき、電磁流量計で発生した起電力は流量指示計に取り込まれ流量として表示されている。この流量指示計から、増幅された直流電流を取り出し、それに 250 Ω (精密級) の抵抗を並列につなぎ、その電圧信号をデータロガー (江藤電気㈱ CADAC21) に取り込んだ。

鉛ビスマスを 180°C で充填して、それを 250°C に昇温して流量校正を行った。電磁流量計の校正データを Table 2.5 に示し、出力曲線を Fig. 2.21 に示す。Fig. 2.21 において Table 2.5 の出力電圧が横軸に、流量が縦軸に相当する。

Table 2.5 流量校正データ

No.	温度 (°C)	内容積 (L)	時間		出力電圧 (mV)	流量 (L/min)	6 L/min 定格 時 換算出力 (mV)
			(min)	(sec)			
1	250	1.91	1.217	73.00	0.100	1.57	0.382
2	250	1.91	1.617	97.00	0.075	1.18	0.381
3	250	1.91	0.517	31.00	0.228	3.70	0.370
4	250	1.91	0.567	34.00	0.205	3.37	0.365
5	250	1.91	0.417	25.00	0.250	4.58	0.327
6	250	1.91	0.467	28.00	0.232	4.09	0.340

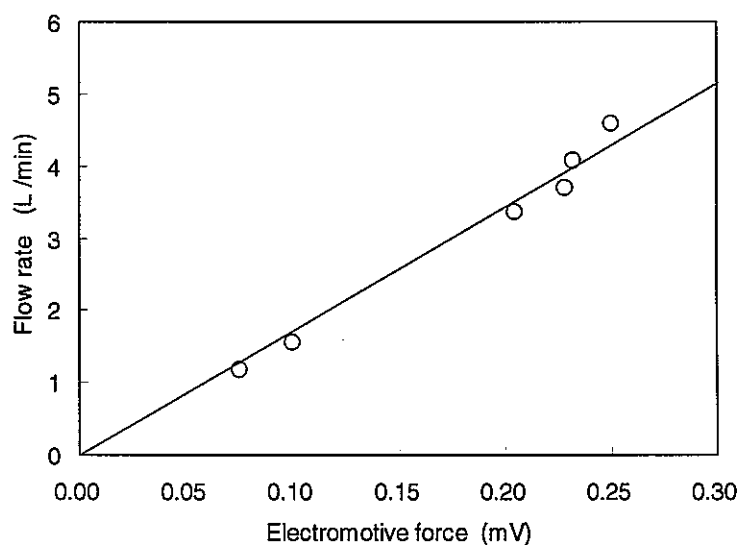


Fig. 2.21 電磁流量計の出力曲線

以上より流量指示計に表示される値は次の式から算出される。

$$Y = 16.25 X \quad (2-15)$$

Xは起電力(mV)、Yは流量(L/min)である。その流量と電流、電圧の関係を Table 2.6 に示す。

Table 2.6 データロガーに記録される流量と電流・電圧との関係

電流	4 mA ~ 20 mA
電圧	1 V ~ 5 V
流量	0 L/min ~ 13 L/min

さらに、次の校正試験では、流量と電圧の関係は

$$Y = 3.25X - 3.25 \quad (2-16)$$

となった。この流量 Y をデータロガーに記録し、RS232C ケーブルを經由してパソコンに取り込み記録した。

流量計出力電圧の温度依存性を調べる試験を行った。その試験条件を次に示す。

測定温度範囲 : 250°C ~ 400°C
電磁流量計部流速 : 0.491m/sec

2.5.3 出力電圧の温度依存性の結果と考察

試験では、180°Cで鉛ビスマス装置のダンプタンクから鉛ビスマスを充填し、0.491m/s の流速で鉛ビスマスを電磁流量計に流した。このときの鉛ビスマス中の酸素濃度は、飽和酸素濃度の理論式よりおよそ 0.0049ppm (4.9×10^{-7} wt%) と推定される。実験では鉛ビスマス温度を 400°Cから 250°Cまで低下させたときの流量計出力電圧 U_o を測定した。

U_o と温度の関係を Fig. 2.22 に示す。図中には、 σ_w および σ_s をそれぞれ管壁と鉛ビスマスの電気伝導率としたときの次式の Sherclif の理論式

$$U_m = BWR \frac{2R/R_i}{1 + R^2/R_i^2 + (1 - R^2/R_i^2) + (R_c \sigma_w / 2R + \sigma_w / \sigma_l)(1 - R^2/R_i^2)} \times \frac{f(L/R)}{1 + \gamma(T - T_0)} \quad (2-17)$$

を用いて管内面の接触抵抗 $R_c=0$ と仮定した場合の U_m の計算値 (図中実線) も記載した。この結果から、 U_m の計算値は温度に依存せず一定となるが、実測値はその値より大幅に小さく、しかも温度依存性を有していることから、これらの傾向は、電極部における接触抵抗変化が大きいことに起因しているものと推察される。

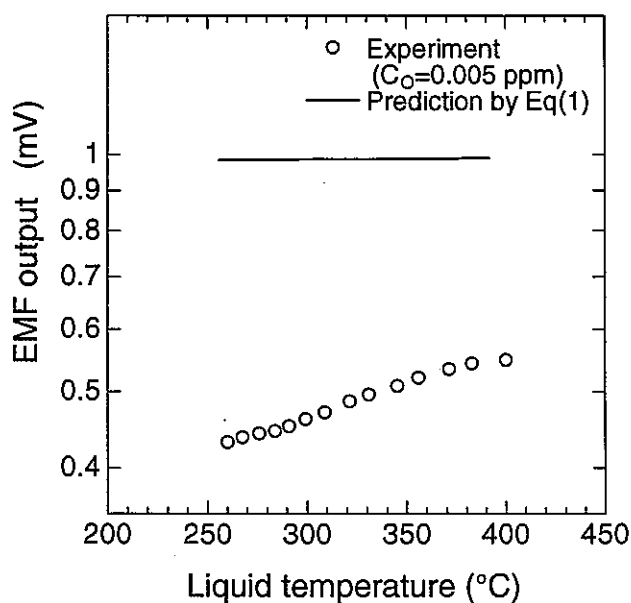


Fig. 2.22 電磁流量計の起電力 U_m の鉛ビスマス温度依存性

U_m の実測値と(1)式から管内面の接触抵抗 R_c を計算した結果を Fig. 2.23 に示す。試験時の推定酸素濃度における R_c の値は、酸素濃度 0.04~2.00ppm の範囲の R_c の実験値^[7]より低く、その温度依存性は両者で同様の傾向であった。

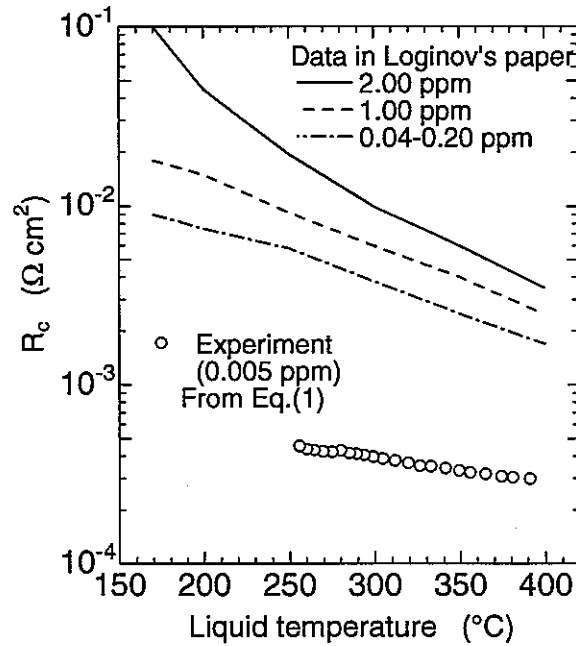


Fig. 2.23 U_m の実測値と(1)式から管内面の接触抵抗 R_c を計算した結果

2.6 課題

鉛ビスマス材料腐食試験装置の設計、製作、運転を通じて、鉛ビスマス流動試験の基礎技術が確立された。今後の課題を以下に列挙する。

1) 腐食による物質輸送現象の解明

鉛ビスマス流動技術の開発において、高温部で腐食により鉛ビスマス中に溶解した金属元素および溶解酸素が循環ループを流れて、低温部に金属、スラグ、あるいは酸化物として析出する質量移行（物質輸送）過程を解明することが重要である。このための実験および解析技術を開発する必要がある。

2) ポンプの性能評価

電磁ポンプ用材料（高マンガン鋼等）の腐食特性および高温部からの質量移行による狭い環状流路の閉塞とそれに伴う性能低下を評価する必要がある。また、機械式ポンプを鉛ビスマスの循環に用いる場合の問題点を明らかにすることが必要である。

3) ダンプタンクの純化機能

ダンプタンク内鉛ビスマスへの水素を吹き込みによる酸化物の還元効果およびデミスターによる不純物除去機能を評価する必要がある。

4) 加熱器シースヒータの腐食量の評価

加熱器シースヒータのシース材質に 9Cr-1Mo 鋼を用いたことによる最高温部の腐食状況を実験的に評価する必要がある。

5) 冷却器内不純物析出量の評価

冷却器内面の最低温部への不純物析出量を実験的に評価する必要がある。

6) 流量計の性能改善

電磁流量計の起電力の温度依存性および経時変化の問題を解決するため、電極棒構造および電極棒先端のメッキ材質を改良する必要がある。また、UVP、超音波流量計等の他の流量計の適用性も評価する必要がある。

3. 鋼材腐食試験方法の開発

3.1 腐食試験

3.1.1 腐食試験片

試験片の選択はロシアでの実験の報告を参考に行った。第 1 回目の腐食試験の腐食試験片とその組成を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 試験片の化学成分表 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	others
SUS430	≦0.12	≦0.75	≦1.00	≦0.040	≦0.030	16.00~18.00			
SUS405	≦0.08	≦1.00	≦1.00	≦0.040	≦0.030	11.50~14.50			Al:0.10
SCM420	0.18~ 0.23	0.15~ 0.35	0.60~ 0.85	≦0.030	≦0.030	0.90~1.20	0.15~ 0.30		
9Cr - 1Mo	0.15≦	0.25~ 0.43	0.30~ 0.43	≦0.030	≦0.030	8.00~10.00	0.90~ 1.10		
SUS316	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.040	≦0.030	16.00~18.00	2.00~ 3.00	10~14	

SUS430 と SUS405 はフェライト系ステンレス鋼で、腐食が少ないと考えられた。これらの違いは SUS430 のほうが SUS405 より 4%程度 Cr の量が多い。SUS316 は、本試験ループの低温部構造材であり、オーステナイト系ステンレス鋼で 5 種類の試験片の中で唯一、Ni を多く含んでおり、Ni の鉛やビスマス中の溶解度が大きいので腐食されやすいと考えられた。9Cr - 1Mo 鋼はフェライト鋼で、ボイラーの伝熱管材料として使用されてきたものであり、Pb-17%Li 中での腐食のデータや機械的な実験のデータが数多くある。本試験ループの高温部構造材であり、ループ状態を予想するために重要である。SCM420

はNiを含まず、Crもほとんど含まない低合金鋼である。

試験片のサイズは横15mm×縦55mm×厚さ2mm (Fig. 3.1 参照) であり、試験片ホルダーに7枚並べられる。上流の試験片の成分が鉛ビスマス中に溶解して下流の試験片に影響を及ぼすことをできるだけ避けるため、上流側から順に腐食に強いと推定される試験片を以下のように並べた。

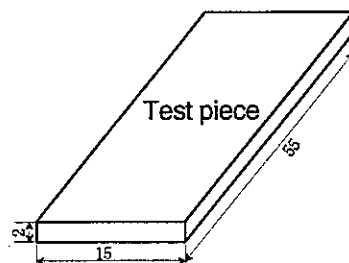


Fig. 3.1 試験片

- ① SUS430
- ② SUS405
- ③ SCM420
- ④ 9Cr-1Mo
- ⑤ SUS316
- ⑥ SUS316
- ⑦ SUS316
- ⑧ スペーサー (SUS430 製)

最後のスペーサーはホルダーにできる隙間を埋めるために入れるものであり、そのサイズは横15mm×縦19mm×厚さ2mmである。

3.1.2 試験片のセッティング

- (i) 腐食試験片の重量を天秤で測定する。
- (ii) 試験片ホルダーに試験片を次の順序で並べる。SUS430→SUS405→SCM420→9Cr-1Mo→SUS316→SUS316→SUS316→スペーサー この順序は腐食が起りにくいと予想される材料を上流側に置くようにしている。
- (iii) 試験片を並べたホルダーとそのカバーを組み合わせて、その3箇所にMoワイヤーを巻きつけて縛り付ける。
- (iv) 試験部ホルダー挿入部のフランジを開き、装荷具を使用して試験片ホルダーを滑り落ちないように挿入する。

- (v) 試験片ホルダーの後に、スペーサー、スプリング、ブッシュの順に固定具を入れ、5Cr-0.5Mo 鋼製メタルパッキンを挟み込み、蓋フランジで蓋をする。
- (vi) Ar ガスでおよそ 0.20MPa までループを加圧し、ガス漏れの有無をチェックする。
- (vii) ガス漏れがなければ“真空引き→Ar ガス加圧(常圧)”を約 3 回繰り返す、ガス雰囲気 Ar ガスに置換する。

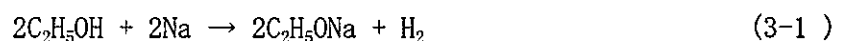
3.1.3 試験片ホルダーの取り出し

- (i) ループ内を Ar ガスで 0.02MPa まで加圧し、テスト部のみ 250℃まで昇温する。
- (ii) 昇温しているあいだに試験片ホルダーを入れる容器内を N₂ ガスで置換しておく。
- (iii) テスト部が 250℃に達した後、試験片ホルダー挿入部のフランジを開け試験片ホルダーを取り出す。このとき、ループ内に空気が入らないように少量の Ar ガスをパージしながら行う。
- (iv) 取り出した試験片ホルダーを N₂ ガスで置換されている容器の中に入れ十分に冷却する。
- (v) 試験片ホルダーを取り出した後、テスト部挿入部のフランジにゴムパッキンを挟み込んで閉じる。ループ内を Ar ガスで 0.02MPa まで加圧する。

3.2 試験片および試験片ホルダーの洗浄

試験片および試験片ホルダーに付着した鉛ビスマスを取り除くため、200℃に加熱して液体状になった Na を使用した。Na を 200℃に加熱した理由は、鉛ビスマスをその融点以上の温度にすることで融解させて落とし、落としきれなかった Pb や Bi を Na 中に溶解させる目的からである。Na - Pb の状態図および Na - Bi の状態図によると、200℃における Na 中の Pb および Bi の溶解度は、Pb が約 13%、Bi が約 2%で Bi は溶解しにくい。

Na による洗浄後、試験片および試験片ホルダーに付着した Na を洗浄するためにエタノールを使用した。Na とエタノールの反応式は、



であり、水素を発生するが Na と水のように爆発的に反応しないので、穏やかに Na を取り除くことが出来る。

Fig. 3.2 に支持台を含む鉛ビスマス洗浄装置の全体図、Fig. 3.3 に鉛ビスマス洗浄装置本体を示す。本体は SUS304 鋼製の円管（外径 34.0mm、内径 27.6mm）で長さ 1000mm である。持ち手を上部から 200mm の位置に左右対称につけた。不活性ガス吸気口を下部から 650mm の位置につけ、排気口を上部から 75mm の位置に付けた。不活性ガスとしては N_2 ガスを使用した。これを 3 本用意し、そのうちの 2 本は Na 洗浄用、残りの 1 本をエタノール洗浄用とした。Na 洗浄用のものには 200W のヒーターを上部、下部に 2 本巻き、熱電対をヒーターに接触しないように管外壁に巻き、その上に保温材（グラスウール）を巻き、針金で固定した。ヒーターの電圧制御用に 0~130V の電圧調節器を用いた。

試験片が挿入されている試験片ホルダーを洗浄装置に浸漬させるとき、Na 液面が 550mm になるようにするには、Table 3.2 に示すように約 144cm^3 (129g) の Na が必要である。必要な Na は固体状で用意し、その重量を上皿天秤で測定した。

Table 3.2 洗浄に必要な Na の量

	(cm^3)
試験片の体積	12
試験片ホルダーの体積	171
試験片+試験片ホルダー	183
洗浄容器 (液面 550mm の場合)	327
必要な Na の量 (液面 550mm の場合)	144 (129g)

(Na の密度 : $0.89\text{g}/\text{cm}^3$)

エタノール洗浄に必要なエタノールの量は Na と同様に約 144cm^3 であり、その体積を、メスシリンダーを用いて測定した。

Na 洗浄およびエタノール洗浄作業中は常時、着火などの事故を防ぐため、少量の N_2 ガスを下部の吸気口から上部の排気口へ流した。

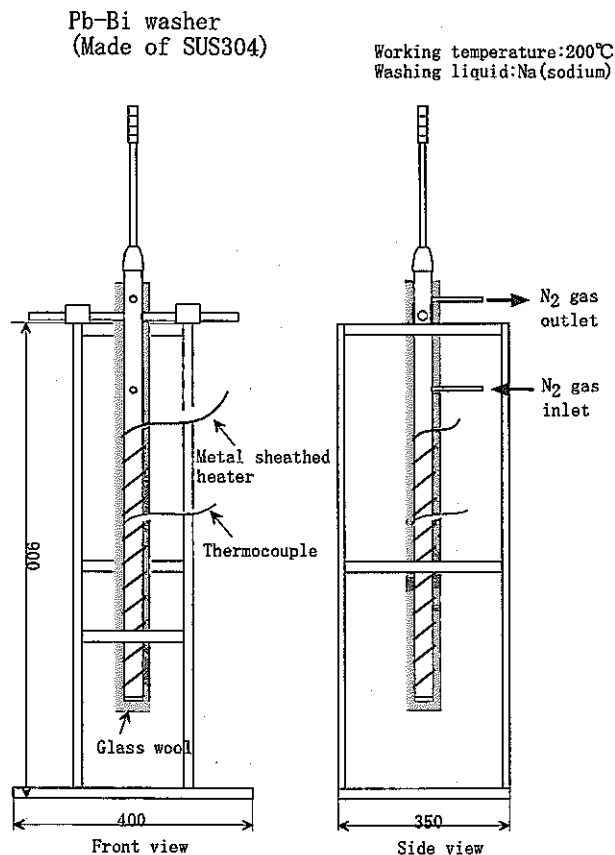


Fig. 3.2 鉛ビスマス洗浄装置全体図

材質 : SUS304

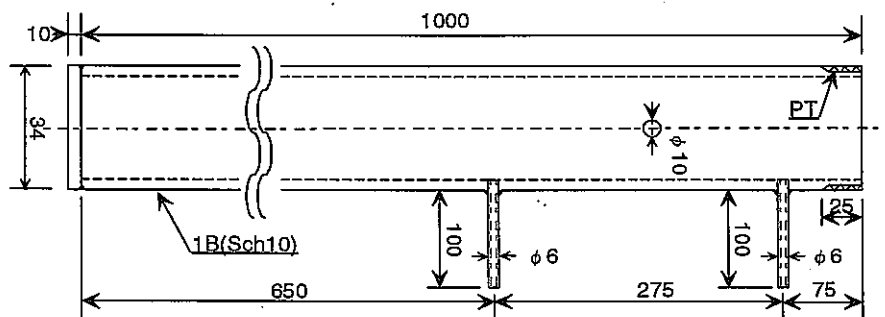


Fig. 3.3 鉛ビスマス洗浄装置本体

洗浄手順は次の通りである。

- (i) Na 洗浄容器 (ヒーターと保温材が巻かれた SUS304 製円筒容器) 内の雰囲気窒素を窒素で置換しておく。
- (ii) この容器に固体の Na : 130g を適当な大きさにして入れ、上部の蓋を閉

- める。
- (iii) Na 洗浄容器の温度を測定するためにデータロガー（サーモダック E）を起動する。
 - (iv) Na 洗浄容器の下部ヒーターに 80V の電圧をかけ、容器を 200℃まで昇温させる。この時、ごく少量の窒素ガスで容器内をパージし続ける。
 - (v) 容器の温度が 200℃になったら電圧を 50V に下げ、容器の蓋を取りはずし、目視により Na が溶解していることを確認する。
 - (vi) Na が溶解していればブザー付き液面計により液面が約 23cm であることを確認する。
 - (vii) 十分に冷えた試験片ホルダーを鉛ビスマス洗浄用容器内に入れる。この時、容器の温度が下がるので再び電圧を 80V にし、容器を 200℃にまで昇温する。
 - (viii) この容器の温度が 200℃に達した後、電圧を 50V に下げ、およそ 5 分間その状態に保つ。この時、温度が下がり過ぎる場合にはヒーター電圧を調整し温度をおよそ 200℃の一定温度に保つ。
 - (ix) 5 分後、下部ヒーターの電圧を切り、試験片ホルダーを 40cm ほど吊り上げて、容器内窒素雰囲気中でおよそ 30 分間保持し、試験片ホルダーを冷却する。
 - (x) アルコール洗浄容器にエタノールを 150cc 入れ、その中に試験片ホルダーを挿入する。この時、エタノールと Na が反応し発熱するので注意する。
 - (xi) 反応中、適宜エタノールを加え反応が収まったら試験片ホルダーを取り出す。試験片ホルダーを開く。この時、試験片ホルダーに鉛ビスマスが付着していてホルダーを開くことができない場合には、(iv)～(x)の操作を繰り返す。
 - (xii) 取り出した試料ホルダーは清浄な紙か布の上に置き、ワイヤーをはずし、試験片を取り出す。このとき、取り出した試験片の識別ができるように番号付けをする。
 - (xiii) 取り出した試験片を純水で洗浄する。水分をよく拭き取り、材質名を書いたビニール袋に入れデシケーター内に真空状態で保管する。
 - (xiv) 試験片に鉛ビスマスが付着している場合には、試験片を SUS のワイヤーで縛り付け(iv)～(xiii)の操作を行う。
 - (xv) 鉛ビスマスが付着しているその他の部品も同様に洗浄する。
 - (xvi) アルコール洗浄まで済んだ部品は水で洗浄する。この時、火花が出る恐れがあるので十分に注意する。
 - (xvii) 水洗浄が済んだ試験片は自然乾燥させる。

試験片の洗浄に使用した Na は次のように処理する。

- (i) ごく少量の窒素ガスを Na 洗浄容器内に送りながら、その上下部のヒーターに 60V の電圧をかけ、150℃まで昇温させる。
- (ii) 容器の温度が 150℃に達した後、窒素ガスを止め、上下部ヒーターの電圧を切り、容器内の Na をステンレス製バットに移す。この時、窒素ガス給排気部を必ず上にする。
- (iii) Na 洗浄容器をしばらく放置し、その間にアルコール洗浄容器からエタノールをステンレス製ビーカーに移しておく。
- (iv) Na 洗浄容器の温度がおよそ 50℃に達した後、(iii)でステンレス製ビーカーに移しておいたエタノールを Na 洗浄容器に少しずつ全部注ぎ込む。
- (v) Na とエタノールの反応が収まったら 50cc ほどさらにエタノールを加え、それでも反応しなければ、ステンレス製ビーカーにエタノールを移し、それを廃液用のポリ容器に捨てる。
- (vi) Na 洗浄容器に液面計を入れ底に固形物がないか調べる。固形物がなければそのまま数日間放置する。
- (vii) 固形物がある場合、容器の口を下に向けて固定し、その下に 5 リットルのステンレス製ビーカーを置き、上下部のヒーターに 90V の電圧を加える。この時、容器の底に保温材を置くと効果的である。
- (viii) 温度が 200℃を超えたら上部ヒーターの電圧を 50V まで下げる。温度が 250℃を超えるあたりから固形物が落ち始め、しばしば着火するので注意する。
- (ix) 温度が 300℃になったら下部ヒーターの電圧を 60V にして 30 分ほど様子を見る。
- (x) 底を叩いても落ちなくなったら、上下部のヒーターの電圧を切り、その状態のまま 1~2 日間放置する。
- (xi) 放置しておいたステンレスビーカーの底に水っぽいドロドロしたものと黒い固形物が溜まっているはずなので、その中にエタノールを適量加える。
- (xii) 反応する場合には反応が停止するまで待ち、またエタノールを加え、この作業を完全に反応が停止するまで繰り返す。
- (xiii) エタノールで反応が起らなくなった後、水を極少量ずつ加える。
- (xiv) 反応の状態を見て反応が起らなければビーカーに溜まったものを廃液用のポリ容器に入れる。

3.3 腐食試験後の試験片の分析

3.3.1 重量変化の測定

腐食試験前と後の試験片の重量を上皿天秤(島津製作所(株)製 LIBROR ED-50, 1mgまで測定可能)を用いて測定する。腐食試験後の試料はNaにより洗浄を行ったものである。試験前後の重量差を試験片表面積(側面を除く)で割り、単位面積あたりの腐食量(g/m^2)として評価した。

第1回腐食試験で得られた腐食試験前後の試験片の重量損失を腐食面積で除した結果を Fig. 3.4 に示す。ニッケルを含む SUS316 の重量損失が最も大きく、クロムの含有量が少ない SCM420 の重量損失が次いで大きい。クロムの含有量が多い SUS430, SUS405, STBA26 の重量損失は小さい。これは、SUS316 の場合、鉛ビスマス中への溶解度の高いニッケルが溶出し、腐食が激しいことを示している。またクロムの含有量が多い場合には、クロムが鉛ビスマス中の酸素と反応してクロム酸化物を生成し、試験片の表面を覆ったために高クロム鋼の腐食が抑制されたと考えられる。

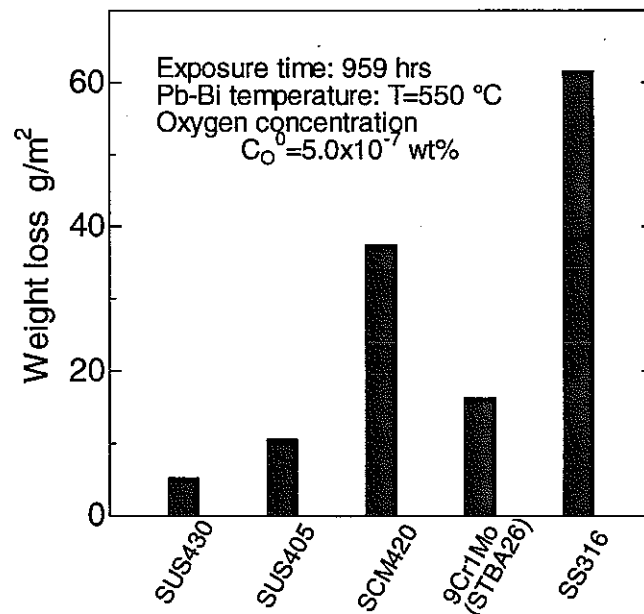


Fig. 3.4 腐食試験後の重量変化

3.3.2 試験片の表面および断面状態の観察と分析

試験片表面の観察と分析は次のように行った。洗浄した試験片をそのままの状態で行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) にセットし、試験片表面を 300 倍と 3000 倍に拡大して観察し、その画像ファイルを MO に記録した。また、表面成分の分析は SEM で 50 倍に拡大した面

の定量分析をエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) により行い、その結果は付属のプリンターからプリントアウトした。EDX の結果は元素ごとの存在比 (wt%) がわかるものである。

試験片断面の観察と分析は次のように行った。まず試験片を 7mm×10mm 程度に切断して樹脂で固定し、試験片断面を 100 μm から 1 μm の研磨液で段階的に研磨した。樹脂にはドイツ・クルツアー社製のアクリル樹脂を使用した。

試験片の断面を次のように研磨した。

- (i) 試験片を断面側 7mm× 側面側 10mm に切断する。
- (ii) 樹脂を固めるための型 (モールド) を用意する。モールドには内径 25 mm 程度のガラス管、またはプラスチック管を用いた。
- (iii) 平らなガラス板を用意しグリースを塗る。その上にモールドをのせる。ガラス製モールドの場合、内側にグリースを塗る。プラスチック製モールドはその必要はない。
- (iv) 液状高分子液と粉末状固化剤を重量比で 2 : 1 用意し、まず液体をビーカーに入れ、それを掻き混ぜながら粉末剤を少量ずつ入れていく。この際、泡を立てないようにする。
- (v) 10mm に切断したステンレスチューブを 2 本、型の中に立て、その間に切断した試験片を挟み込んで立てる。必ず断面が研磨面になるようにする。
- (vi) 液状の樹脂を試験片の入ったモールドに少量ずつ流し込む。モールドに流し込む際、試験片が倒れないように、かつ泡が出来ないように注意する。
- (vii) 流し込んだ樹脂が固化するまでしばらく放置する。この際、冷却を要することもある。
- (viii) 樹脂で固められた試験片の断面を耐水研磨紙で研磨する。耐水研磨紙の順番は次の通り。100 μm → 80 μm → 60 μm → 40 μm → 30 μm 始めの 100 μm の研磨で、平らな面が作れないと試験片にきれいな断面が作れないので慎重に研磨する。
- (ix) 研磨紙で研磨された試験片は純水で超音波洗浄を施す。超音波洗浄を忘れると粗い粒子が付着したままになり、更に細かい研磨ができなくなるので注意する。
- (x) バフに液状のダイヤモンド粒子を含ませ研磨する。バフ研磨の順番は 6 μm → 1 μm である。6 μm → 1 μm の研磨に移る際、必ず試験片に超音波洗浄を施す。

研磨が済んだ試験片を SEM にセットし、1000 倍に拡大した画像に対して、EDX により元素ごとに線分析を行った。試験片表面および断面状態の画像は日立製作所製・走査電子顕微鏡 (SEM) S-3500H を使用して撮影し、成分分析はセイコーEG&G 製・エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) SED8500 を使用した。原理は以下のとおりである。

- 走査型電子顕微鏡 (SEM)

電子銃から出た電子ビームを試料に当てると、試料表面の状態を反映した2次電子が試料から出る。この2次電子を検出器で捉え、2次電子の量をブラウン管の明るさに変換することにより、CRT上に拡大像が現れる。

- エネルギー分散型X線分析装置 (EDX)

走査電子顕微鏡と同様電子ビームを試料に当てると、特性X線が試料から出る。この特性X線は元素の種類により、固有の波長を有している。これら特性X線を検出することにより、試料に含まれている元素がわかる。また、X線の強度から重量濃度もわかる。エネルギー分解能は $\sim 150\text{eV}$ で、分析精度は0.5 \sim 5%である。

断面を分析する際に、樹脂に埋め込んだ試験片を試料台にセットすると、観察面が電子によりチャージアップしてしまい観察ができなくなるので、チャージアップを防ぐために、観察面にカーボンコーティングを施し、その面から試料台まで銀ペーストを塗りアースをとった。線分析の結果は断面画像上に描かれるので、それぞれの元素ごとの画像ファイルとしてMOに記録した。線分析の結果は定性的なものであり、結果から元素ごとに比較することはできない。

SEM・EDX動作中の電子銃の加速電圧は25keVであり、EDXでは0 \sim 20keVのエネルギー範囲の特性X線を分析した。その結果の一例をFig. 3.5, Fig. 3.6に示す。

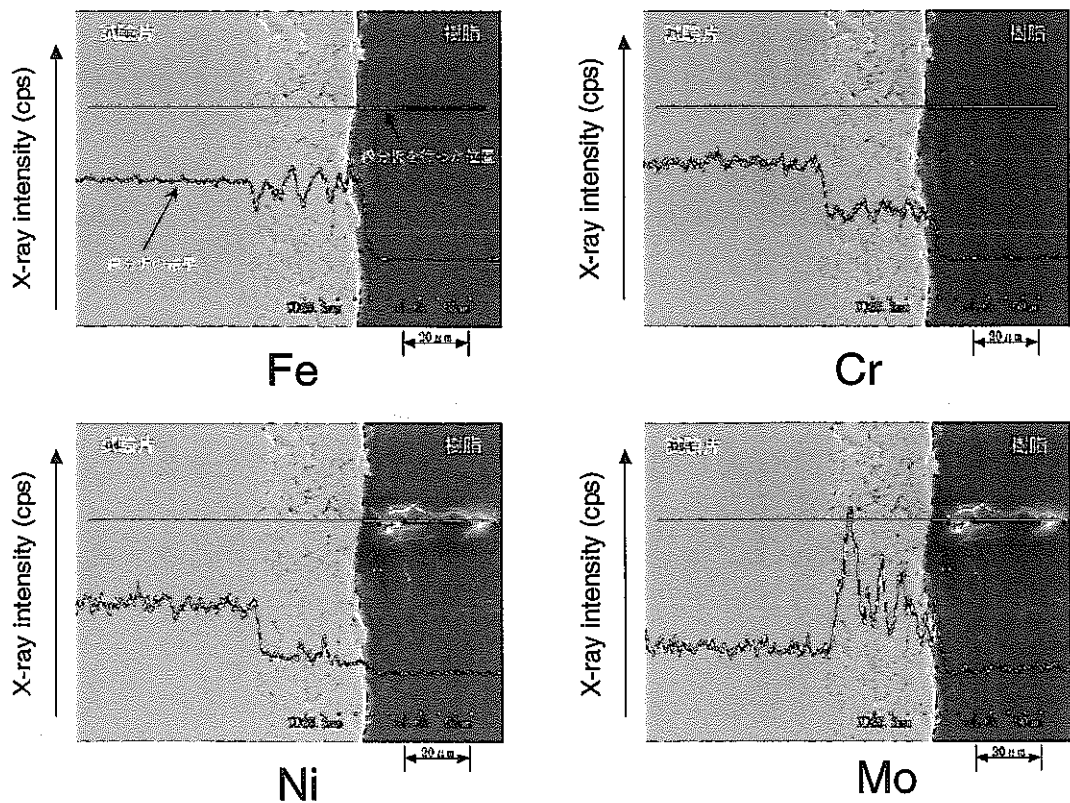


Fig. 3.5 腐食試験後の SUS316 断面 SEM 観察と元素分析結果

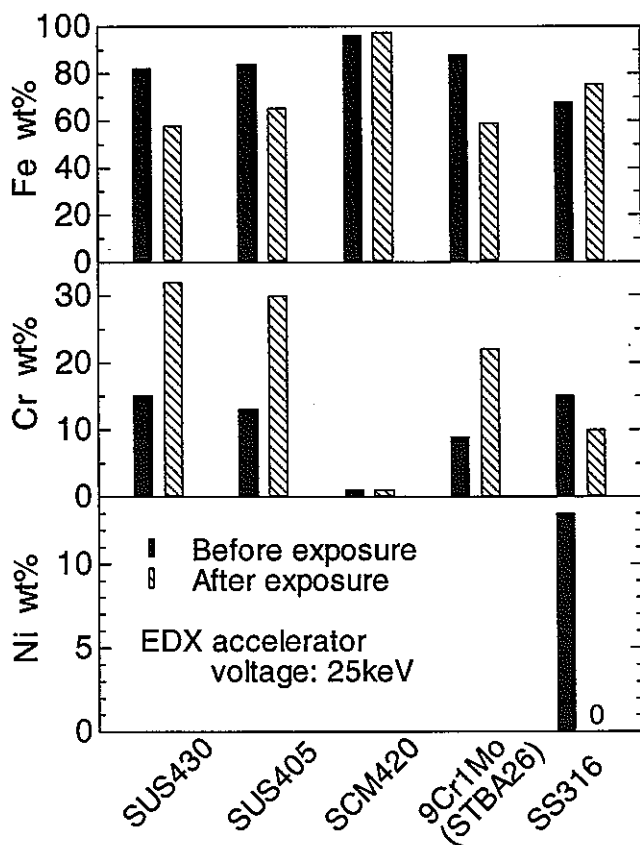


Fig. 3.6 腐食試験後の表面の元素分析結果

表面の元素分析により、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、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。

3.4 課題

鋼材の腐食試験方法について次のような課題がある。

1) 腐食速度に及ぼす鉛ビスマス中の溶解金属元素濃度の影響

鉛ビスマス中に溶解している金属元素の濃度によって腐食速度は影響を受ける。ホルダー内の試験片の配列を決める際に、上流側の試験片からで溶出した金属によって鉛ビスマス中の濃度が下流側で影響を受け、下流側の試験片の腐食速度が影響を受けるかどうかを、あらかじめ評価する必要がある。

2) 鉛ビスマス中の溶解元素の評価・分析方法

循環ループの各部の鉛ビスマス中に溶解している金属元素の濃度が、腐食速度に影響を及ぼす可能性がある。物質輸送解析による溶解元素濃度の評価手法の確立、

および循環ループから鉛ビスマスをサンプリングし PIXE 法により元素分析を行う方法の開発が必要とされる。

3) 試験片の洗浄方法

腐食試験後の試験片を分析するため、鉛ビスマスを除去する Na 洗浄を行うと表面の酸化膜が除去される。そのため、断面 SEM 分析で酸化膜の有無と厚さを評価できない。グリセリン洗浄では温度を上げて鉛ビスマスを溶融・除去するため、酸化膜は除去されないと期待される。しかし、この洗浄方法では付着した鉛ビスマスに不純物が溶解し融点が高まっている場合には鉛ビスマスを除去できない可能性がある。

4) 酸化膜の分析方法

試験片断面の EDX 分析では、酸素に近いエネルギーの X 線スペクトルを持つ元素が検出されるとき、少量の酸素量を評価することが困難である。そのような条件下で酸化膜の分析方法を確立する必要がある。

4. 酸素濃度制御技術の開発

4.1 酸素濃度の制御

鉛ビスマス中の炉心・構造材料の腐食を防止するため、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熱力学検討を行った結果について述べる。

鋼材の構成元素の溶解を抑制するためには、Pb-Bi と鋼材表面に酸化物皮膜を生成させることが有効と考えられる。鋼材の主要構成元素である鉄の酸化皮膜を鋼材表面に形成させる場合、同時に鉛とビスマスの酸化物の生成を防止しなければならない。なぜなら鉛やビスマスの酸化物が生成されると、その固形物によるループの閉塞が予想されるからである。

酸化物 (Pb, Bi, Fe, Ni, Cr, H₂ の酸化物) の標準生成自由エネルギー ΔG^0 と、鉛ビスマス中の酸素溶解度 C_s 及び仮定した酸素濃度 C における PbO の生成自由エネルギー ΔG_{PbO} と温度の関係を Fig. 4.1 に示す。Fe の酸化物が生成され、Pb と Bi の酸化物の生成を防止するためには、 $\Delta G_{Fe_3O_4}^0$ の値と ΔG_{PbO} の計算値

$$\Delta G_{PbO} = \Delta G_{PbO}^0 + RT \ln \frac{C}{C_s} \quad (4-1)$$

を比較して、鉛ビスマス中の酸素濃度を $\Delta G_{Fe_3O_4}^0$ と ΔG_{PbO}^0 に囲まれる範囲に保たなければならない。

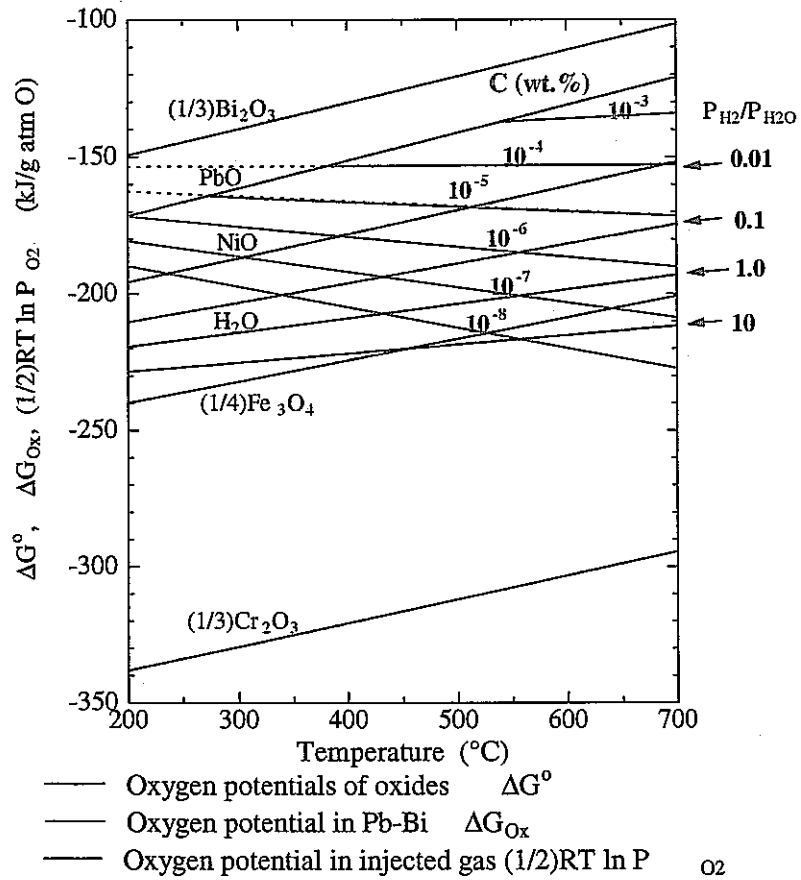


Fig. 4.1 金属酸化物及びH₂Oの標準生成自由エネルギーΔG⁰ (kJ/g atm0), PbOの生成自由エネルギーΔG_{PbO} (kJ/g atm0), およびH₂-H₂O混合ガス系の酸素ポテンシャル(RT/2)ln P_{O₂} (kJ/g atm0)の温度依存性

この制御を水素・水蒸気混合ガスを鉛ビスマス中に吹き込むことで行う。反応、



の平衡時のH₂Oの標準生成自由エネルギーΔG_{H₂O}⁰が以下の式

$$\Delta G_{H_2O}^0 = RT \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (4-3)$$

で表されることから、混合ガス中の酸素ポテンシャル(1/2) $RT \ln P_{O_2}$ は、

$$\frac{1}{2} RT \ln P_{O_2} = \Delta G_{H_2O}^0 - RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (4-4)$$

で表される。鉛ビスマスの酸素濃度が高くなり、 ΔG_{PbO} が ΔG_{PbO}^0 に近付く場合には、適切な混合圧力比の P_{H_2}/P_{H_2O} 混合ガスを吹き込み、液体鉛ビスマスを還元性にする。このとき、 H_2 と酸素が反応し、 H_2O が生成され、鉛ビスマス中の酸素濃度を低くすることができる。



例えば、鉛ビスマスの温度が 400°C であるとき、酸素濃度が約 $10^{-4}\text{wt}\%$ になると酸化鉛が生成され始める。そこで、温度 550°C の鉛ビスマスに $P_{H_2}/P_{H_2O} = 0.1$ の混合ガスを鉛ビスマス中に充分長い時間吹き込めば、酸素と水素が反応し水が生成されるので、酸素濃度が約 $10^{-7}\text{wt}\%$ にまで減少し、鉛ビスマス中の酸素濃度は $\Delta G_{Fe_3O_4}^0$ と ΔG_{PbO}^0 に囲まれる範囲に保たれることになる。

Fig. 4.2 に酸素濃度制御系の系統図を示す。

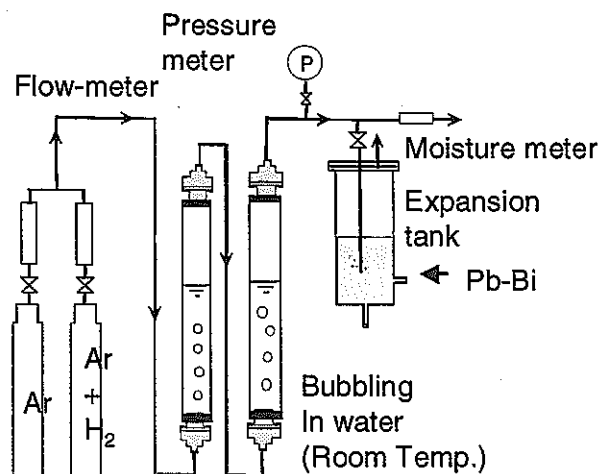


Fig. 4.2 酸素濃度制御系

Ar-10.3% H_2 ガスのボンベと高純度 Ar ガスボンベからガスを供給し、それぞれレギュレータ、パージメータ（流量計）を通して混合され、2本の水中コラムを気泡状に下から上に場合部リングさせて湿分を含ませる。湿分計で測定し、94%の湿分を有していることが確認された。これを、およそ 200°C に加熱した 1/4 インチ SUS316 チューブを通して、400°C の鉛ビスマスが流れる膨張タンク内の鉛ビスマス中に吹き込んだ。ここで水蒸気濃度は飽和水蒸気圧の関係（Fig. 4.3）から評価できる。

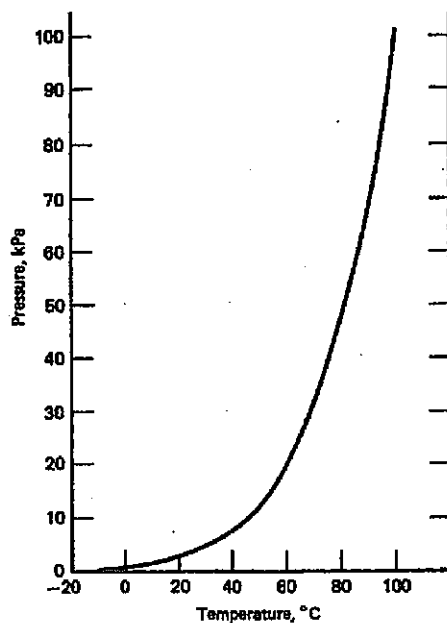


Fig. 4.3 飽和水蒸気圧曲線

4.2 酸素センサー

550°C で流れる鉛ビスマス中の酸素濃度の測定には、Fig. 4.4 に示す酸素濃淡電池の原理を利用した固体電解質酸素センサーを用いた。

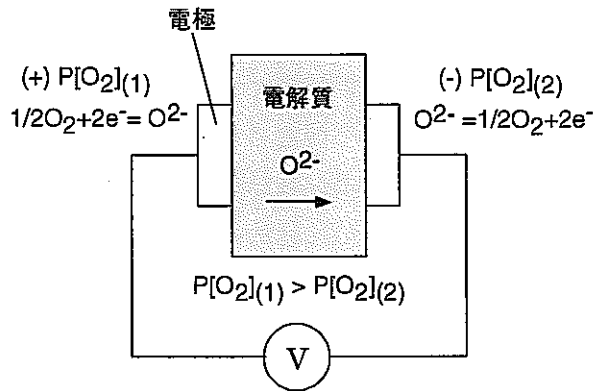


Fig. 4.4 酸素濃淡電池の原理

酸素イオン導電性の固体電解質を隔壁として一方に参照ガス(酸素分圧既知)、他方を鉛ピスマスに接触すると、酸素濃淡電池が形成され起電力が発生する。起電力はネルンスト式(4-6)で表わされる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2,ref}}{P_{O_2}} \quad (4-6)$$

鉛ピスマス系では金属への酸素溶解反応から、酸素計起電力 E と鉛ピスマス中酸素濃度 (wt%) の関係式は次のように表される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2,ref} - \frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln [O] \quad (4-7)$$

ここで、 E は酸素計起電力 (V)、 $P_{O_2,ref}$ は参照極の酸素分圧、 P_{O_2} は熔融金属中の平衡酸素分圧、 R は気体定数 (J/K)、 T は温度 (K)、 F はファラデー定数 (C/mol)、 $[O]$ は鉛ピスマス中の酸素濃度、 ΔG^0 は酸素溶解反応の自由エネルギー変化 (J/mol) である。

Fig. 4.5 に酸素濃度計詳細図を示し、Fig. 4.6 に酸素濃度計、Fig. 4.7 に酸素濃度計と制御盤の概観写真を示す。本体部分は SUS316 製で、その中にジルコニア・イットリア系固体電解質が挿入され、本体との間はバイトン O リングシールされている。

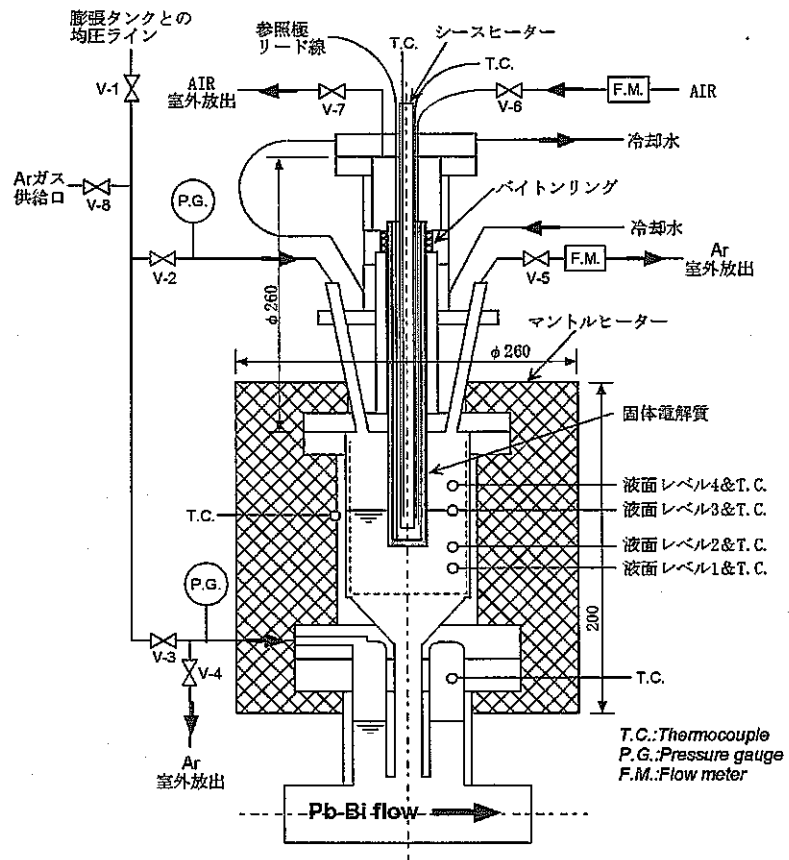


Fig. 4.5 酸素濃度計詳細図

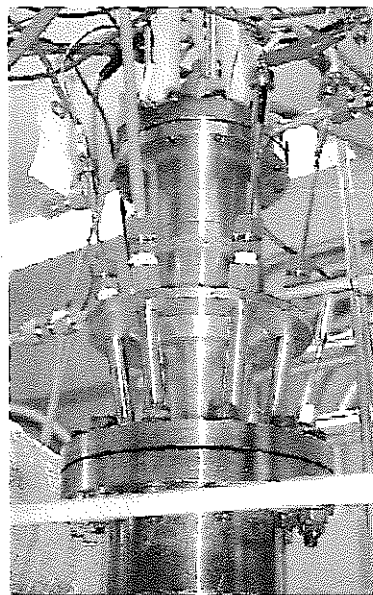


Fig. 4.6 酸素濃度計

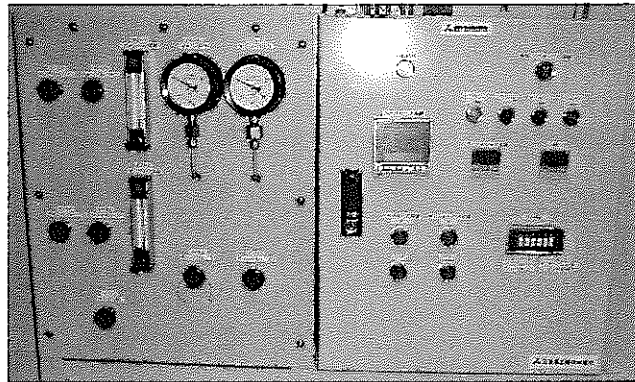


Fig. 4.7 酸素濃度計制御盤

循環ループの温度を運転温度まで昇温する場合には、必ず冷却水を流しバイトン O リングを冷却する。本体下部はマントルヒーターで加熱し、電解質の内側はシースヒーターでプログラム制御により加熱する。ループ昇温時にはこれらを均一な温度に設定し、酸素濃度計本体と電解質を昇温する。鉛ビスマスと固体電解質の温度に差があると、鉛ビスマスレベルを上昇させて、鉛ビスマスを固体電解質に接触させる際に熱衝撃により固体電解質が破損する可能性がある。固体電解質が破損した場合に、破片を酸素濃度計チャンバー部に取り付けたワイヤーメッシュ状の籠に受け止め、ループ内に入り込むことを防ぐ。

固体電解質の内側は濃淡電池の基準極となり、空気(酸素濃度 0.21atm)を少量流しつづけることで酸素濃度を一定に保つ。そこで、固体電解質の内側には、電極となるリード線が Pt ペーストで取り付けられ、参照ガス(空気)がパイプで供給される。酸素濃度計のフランジ部シールには SUS316 製のメッキなしの中空メタル O リングを用いた。

酸素濃度を測定するためには、鉛ビスマスに電解質が浸漬しなければならない。チャンバー部には 4 段階の液面レベル計があり、液面レベルが上昇するとレベル 1 から順に制御盤のランプが点灯する。液面レベル 3 まで鉛ビスマスを上げれば酸素濃度が測定可能となる。液面レベルが 4 になるとチャンバー部の Ar ガス給排気系が閉塞する恐れがあるのでブザーが鳴る仕組みになっている。鉛ビスマス液面の高さは Ar ガスにより膨張タンク圧とチャンバー部圧力を調整することで制御する。

酸素濃度計の温度として、レベル 1～4 の温度、ガスシール部温度、電解質内側温度、シースヒーター温度、マントルヒーター温度を測定しており、酸素濃度計用制御盤に表示される。マントルヒーターとシースヒーターの温度は制御盤の温度制御計から設定する。

4.3 酸素濃度計の起電力の測定

ダンプタンクから 180℃でループに充填した鉛ビスマスを循環させる。ループ高温部の温度を 400℃、450℃、500℃、550℃に昇温し、それぞれの温度において酸素濃度計で発生した起電力をデジタルエレクトロメーター（東方技研（株） EM-05）に取り込み、表示電圧値を記録した。

試験条件を次に示す。

測定温度範囲 : 400℃～550℃

酸素濃度 : 4.9×10^{-7} wt%

酸素濃度の測定手順は次の通りである。

- (i) 始めの手順はフラッシング運転の(i)～(ix)と同様
- (ii) バルブ V-06, 07 を開いておき、Air を流す。このとき流量計 F-2 を 5ml/min に調節する。
- (iii) バルブ V-01, 02, 03 が開いており、膨張タンク、チャンバー、ガスシール部圧力が等しいことを確認する。
- (iv) 鉛ビスマス温度とシースヒーター、マントルヒーター温度が等しいことを確認する。
- (v) 試験部鉛ビスマス液温が 400℃になったら、膨張タンク圧を 0.01MPa に調整する。
- (vi) バルブ V-02, 03 を閉じて膨張タンク、チャンバー、ガスシール部をそれぞれ切り離す。
- (vii) 膨張タンク圧を 0.03MPa に加圧する。
- (viii) バルブ V-01 を閉じる。(エキストラ Ar ガス供給ラインのバルブが閉まっているときはどちらでも良い)
- (ix) バルブ V-05 を少しずつ開きチャンバー圧を下げる。このとき、流量計 F-1 は 10ml/min にする。
 - ① レベル 1→レベル 2 約 3 分
 - ② レベル 2→レベル 3 約 1 1 分
- (x) 液面レベル 3 になったらバルブ V-05 を閉じ、約 20 分間保持する。
- (xi) その後のレベル 2 温度とエレクトロメーター電圧を記録する。
- (xii) バルブ V-01 を開き、次にバルブ V-02 を角度で 15 度程開き、チャンバー圧を少しずつ上げる。
- (xiii) 液面レベル 2 になったら、バルブ V-02 を全開にし、バルブ V-03 も開き、膨張タンク、チャンバー、ガスシール部圧力を等しくする。
- (xiv) 腐食試験運転時と同様にして高温部の温度を上げていく。450℃、500℃、550℃で 5. ～13. の手順を繰り返す。
- (xv) 以下の手順は腐食試験運転の 5. ～7. の手順と同様。

鉛ビスマス中の酸素溶解度はGromovらの報告から400℃～700℃において以下の式で表される。

$$\log C_{O_2} = 1.2 - \frac{3400}{T} \quad (4-8)$$

ここで、 C_{O_2} は鉛ビスマス中の酸素溶解度 (wt%)、 T は絶対温度 (K) である。

400℃以下における鉛ビスマス中の酸素溶解度の実験データがないので400℃以下については上式を外挿して溶解度を評価した。鉛ビスマス温度に対する酸素溶解度をTable 4.1に示す。

Table 4.1 鉛ビスマス中の温度ごとの酸素濃度

温 度 (°C)	550	400℃	380℃	275℃
酸素溶解度 (wt%)	1.2×10^{-3}	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}
温 度 (°C)	250℃	199℃	180℃	142℃
酸素溶解度 (wt%)	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	4.9×10^{-7}	1.0×10^{-7}

ダンプタンクから循環ループに鉛ビスマスを充填したときの温度は180℃であり、このとき、鉛ビスマス中の酸素は溶解度に達していたと考えられるので、実験中の酸素濃度は180℃での溶解度： 4.9×10^{-7} wt% であるとした。

Fig. 4.8 に、膨張タンクの400℃の鉛ビスマス中にAr、水素、水蒸気の混合ガスを吹き込み、水素—水蒸気分圧比を変化させた場合の酸素濃度の測定結果と予測値の比較を示す。鉛ビスマスのインベントリーに比べてガス吹き込みによる酸素濃度制御能力が低いため、145時間以上で測定結果と予測値がほぼ一致するが、それより短時間の吹き込みでは両者に不一致がみられた。すなわち、吹き込みから145時間以降で酸素濃度の制御値と実測値がほぼ一致し、酸素濃度がほぼ平衡に達することがわかった。

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、混合ガスの水素と水蒸気分圧比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推論された。

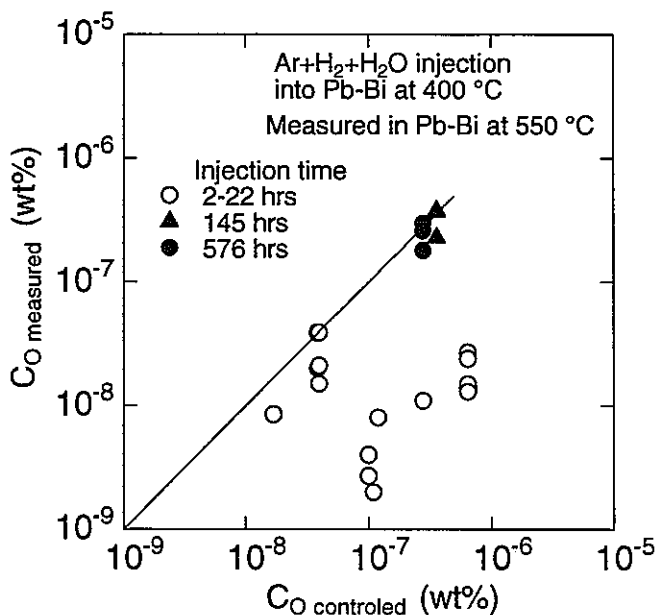


Fig. 4.8 酸素濃度の測定結果

4.4 鉛ビスマス中の酸素・窒素の分析

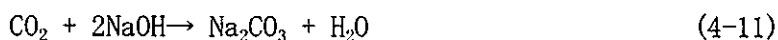
固体状の鉛ビスマス中に含まれている酸素濃度を測定するために米国 LECO 社製・酸素窒素同時分析装置 TC-436 を使用した。円筒形の炭素坩堝に 1g 程度の試料を入れ、瞬間的に 2000°C 以上に加熱する。このとき試料に含まれている酸素は化学反応、



により一酸化炭素となる。この CO を CuO の触媒を用いて化学反応



により二酸化炭素にする。この CO₂ の赤外線吸収による吸光度を調べ、標準試料の値と比較することで定量する。一酸化炭素の生成と同時に試料中の N₂ が発生する。CO₂ を反応、



により NaOH に吸収させ、生成する H₂O を吸湿材に吸収し、残った N₂ を電気伝導度法で定量する。試験を行う前に標準試料を用いて検量線を作っておく必要がある。He ガスを分析流と照合流に分けて流す構造になっていて、反応や分析は分析流の中で行うが、照合流と対比させて分析値を求める。

酸素・窒素同時分析装置により腐食試験を行う前の固体鉛ビスマス中酸素濃度の定量を行った。始めに標準試料と標準タイプのカーボン坩堝を用いて装置のキャリブレーションを行う。使用した標準試料は金メッキされた球状の Fe で重量 1.00g, 酸素濃度 436ppm のものである。その後、2×2×5mm 程度に切断した試料と二重タイプのカーボン坩堝を装置にセットし、測定を行う。

標準試料の測定を行う際の条件設定を Table 4.2 に示し、鉛ビスマス試料の測定を行う際の条件設定を Table 4.3 に示す。

Table 4.2 標準試料測定時の条件

Purge time (装置内部の He ガス置換に要する時間)	10 sec
Outgas time (坩堝の空焼きの時間)	30 sec
Analysis delay (加熱の始めから分析までにかかる時間)	40 sec
Cool time (加熱を始めるまでの坩堝の冷却時間)	20 sec
Outgas power low (坩堝の空焼きの最小電力)	5.0 kW
Outgas power high (坩堝の空焼きの最大電力)	5.0 kW
Analysis power low (分析の最小電力)	4.8 kW
Analysis power high (分析の最大電力)	4.8 kW

Table 4.3 鉛ビスマス試料測定時の条件

Analysis power low	1.8 kW
Analysis power high	1.8 kW

(他の条件は標準試料と同様)

酸素・窒素同時分析装置は鉄鋼分析に適しており、通常の鉄鋼に比べて沸点が 1670℃ と低い鉛ビスマスでは、加熱電力が大きいと蒸発してしまい、測定が難しい。鉛ビスマスの蒸発をできるだけ少なくするように、加熱電力を低めにして分析を行った。

4.5 課題

鉛ビスマス中の酸素濃度制御と酸素センサーについて、次のような技術的課題がある。

- 1) 吹き込みガスの温度と水素—水蒸気分圧比の妥当性の検討

Ar、水素、水蒸気の混合ガスを鉛ビスマス中に吹き込んで目標値とする鉛ビスマス中の酸素濃度を得るためには、熱力学的平衡条件の水素—水蒸気分圧比を適切に選ぶ必要がある。これまでの吹き込みでは、膨張タンク内の 400℃の鉛ビスマス中におよそ 200℃に加熱した混合ガスを吹き込んだにもかかわらず、550℃の鉛ビスマスと平衡する酸素ポテンシャルが得られる水素—水蒸気分圧比を選定した。実際には、吹き込み温度において平衡する水素—水蒸気分圧比を選定しなければならない。吹き込まれた混合ガスは膨張タンクのカバーガス中に長時間滞留するため、膨張タンク内温度 400℃に平衡する水素—水蒸気分圧比を選定して吹き込むことが必要と考えられる。さらに、吹き込み時のバブリングにおける制御効果を上げるためには、吹き込みガス温度も 400℃に設定する必要がある。

2) 酸素拡散速度の検討

酸素濃度制御の応答速度は、気泡表面積と気泡内乱流拡散速度および鉛ビスマス中拡散速度に支配されている。鉛ビスマスの循環ループ内インベントリに比べて十分大きな速度で拡散が進行しなければ、酸素濃度制御による応答速度が遅くなる。したがって、混合ガス吹き込み機構は、目的とする応答速度に合致するように設計されなければならない。

3) 混合ガス吹き込みと酸化鉛による酸素濃度制御の評価

Ar、水素、水蒸気の混合ガス吹き込み方式では、膨張タンクのカバーガス空間の壁面に鉛ビスマス酸化物が付着・蓄積する可能性がある。このような問題のない制御方式として、鉛ビスマスをバイパス系で酸化鉛固体球の隙間に流し、目標とする酸素濃度が得られるようにこの部分の温度を制御する方法がある。この場合、酸化鉛固体球の流路の温度に相当する酸素溶解度によって酸素濃度が決まる。この方式では鉛ビスマス酸化物のガス空間への付着・蓄積するという問題がない。したがって、両者のいずれが鉛ビスマスプラントの酸素濃度制御に適しているかを評価する必要がある。

4) 酸素センサーの液面制御

現状の液面制御方式の酸素センサーでは、鉛ビスマスの自由表面に浮遊する不純物（鉛ビスマス酸化物等）が固体電解質センサーに接触し、鉛ビスマス中の酸素濃度を正しく検出できない可能性がある。センサーを流動鉛ビスマス中に常時浸漬状態にすることにより、浮遊不純物の酸素濃度検出への悪影響を除くことができる。

5. おわりに

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鉛ビスマス材料腐食装置を用いた試験を通じて、(1) 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発、(2) 鋼材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。その結果は以下のとおりである。

(1) 流動鉛ビスマス試験基礎技術の開発

鉛ビスマス材料腐食試験装置を用いて流動試験を行った。循環系の圧力・温度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。電磁流量計校正試験（流速 0.491m/s）を実施し、出力電圧が理論予測値より大幅に低く、鉛ビスマス温度の増加と共に増加することがわかった。管内面の接触抵抗に換算すると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) 鋼材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 製試験片ホルダーに 5 種類の鋼材試験片を挟み込み、試験片の上下に高さ 2mm、幅 13mm の矩形流路を形成させ、テスト部に挿入して、鉛ビスマスを温度 550℃、流速 2m/s で 959 時間流した。このとき低温部を 400℃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内の 200℃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、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、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、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

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。水素と水蒸気に分圧比 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、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、混合ガス吹き込み系を設け、膨張タンクの鉛ビスマス中に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を用いて測定した。酸素濃度の制御値と実測値の結果から、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示された。

謝辞

本研究の遂行にご協力いただきました小高正敬氏（元東工大助教授）、矢野隆氏（元東工大研究支援推進員）、本郷卓也氏（元東工大大学院生）、澤田直樹氏（元東工大大学院生）、石川幸太郎氏（東工大大学院生）、羽田晃次氏（東工大非常勤講師、NDF）、吉田晋氏（東工大研究支援推進員）、Dr. V. Toshinsky、星有一氏（東工大非常勤講師）、鈴木正氏（元東工大研究支援推進員）、並びに新型炉技術開発（株）、助川電気工業（株）、三菱重工業（株）、核燃料サイクル開発機構の各位に深く謝意を表します。

参考文献

- (1) M. Takahashi, N. Sawada, H. Sekimoto, M. Kotaka, T. Yano, S. Uchida, T. Takahashi, K. Hata, and T. Suzuki, Proceedings of 8th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE-8507 (2000)
- (2) 澤田直樹, 「鉛ビスマス流れによる金属材料の腐食特性に関する研究」, 東京工業大学平成12年度修士論文 (2000).
- (3) 澤田直樹, 石川幸太郎, 高橋実, 鈴木正, 富田陸博, 市川成彦, 三浦邦明, 内田正治, 日本原子力学会 2001年春の年会、予稿集 G54 (2001)
- (4) J. A. Shercliff, “The Theory of Electromagnetic Flow Measurement”, Cambridge Univ. Press (1962)
- (5) N. I. Loginov, Heavy Liquid Metal Coolants in Nucl. Tech. Obninsk, Vol.2, pp. 700-709 (1999)
- (6) 高橋実, 澤田直樹, 鈴木正, 石川幸太郎, 本郷卓也, 矢野隆, 関本博, 内田正治, 羽田晃治, 日本原子力学会 2001年春の年会、予稿集 G51 (2001)
- (7) M. Takahashi and H. Sekimoto, Proceedings of 3rd Workshop on the Materials Tech. For Spallation Neutron Source, March 14-15, 2002
- (8) 鈴木正, 澤田直樹, 高橋実, 関本博, 日本原子力学会 2001年春の年会、予稿集 G52 (2001)
- (9) 西敏郎, 松澤孝治, 内田正治, 高橋実, 澤田直樹, 鈴木正, 日本原子力学会 2001年春の年会、予稿集 G53 (2001)
- (10) M. Takahashi, T. Suzuki and H. Sekimoto, Trans Americal Nuclear Society, Vol. 85, p. 300 (2001)
- (11) M. Takahashi, H. Sekimoto, K. Ishikawa, N. Sawada, T. Suzuki, K. Hata, S. Yoshida, S. Qiu, T. Yano and M. Imai, Proceedings of Tenth International Conference on Nuclear Engineering, ICONE10-22226 (2002)
- (12) 澤田直樹、石川幸太郎、高橋実、鈴木正、富田陸博、市川成彦、三浦邦明、内田正治、日本原子力学会 2001年春の年会、予稿集 G54 (2001)
- (13) 高橋実、鈴木正、石川幸太郎、三浦邦明、鬼沢達也、松澤孝治、日本原子力学会 2001年秋の大会、予稿集 F61 (2001)
- (14) 三浦邦明、鬼沢達也、高橋実、日本原子力学会 2001年秋の大会、予稿集 F62 (2001)
- (15) M. Takahashi, H. Sekimoto, K. Ishikawa, N. Sawada, T. Suzuki, K. Hata, S. Yoshida, S. Qiu, T. Yano and M. Imai, Proceedings of Tenth International Conference on Nuclear Engineering, ICONE10-22226 (2002)
- (16) M. Takahashi, N. Sawada, H. Sekimoto, M. Kotaka, T. Yano, S. Uchida, T. Takahashi, K. Hata, and T. Suzuki, Proceedings of 8th International Conference on Nuclear

- Engineering, ICONE-8507 (2000)
- (17) J.A.Shercliff, "The Theory of Electromagnetic Flow Measurement", Cambridge Univ. Press (1962)
 - (18) N.I.Loginov, Heavy Liquid Metal Coolants in Nucl. Tech. Obninsk, Vol.2, pp.700-709 (1999)
 - (19) 高橋実、澤田直樹、鈴木正、石川幸太郎、本郷卓也、矢野隆、関本博、内田正治、羽田晃治、日本原子力学会 2001 年春の年会、予稿集 G51 (2001)
 - (20) 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)
 - (21) M.Takahashi and H.Sekimoto, Proceedings of 3rd Workshop on the Materials Tech. For Spallation Neutron Source, March 14-15, 2002
 - (22) 鈴木正、澤田直樹、高橋実、関本博、日本原子力学会 2001 年春の年会、予稿集 G52 (2001)
 - (23) 西敏郎、松澤孝治、内田正治、高橋実、澤田直樹、鈴木正、日本原子力学会 2001 年春の年会、予稿集 G53 (2001)
 - (24) M.Takahashi, T.Suzuki and H.Sekimoto, Trans Americal Nuclear Society, Vol. 85, p. 300 (2001)
 - (25) 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)