

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14年度共同研究成果報告書 —

(研究報告)

2003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  
電話：029-282-1122（代表）  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

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)  
2003

## 極低酸素ポテンシャル下 L B E 中金属元素等の溶解度特性評価に関する研究

## —平成 14 年度共同研究成果報告書—

佐野 浩行\* , 藤澤 敏治\*

古川 智弘\*\* , 青砥 紀身\*\*

## 要 旨

鉛ビスマス共晶合金 (L B E) は, 高速増殖炉における冷却材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 L B E 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 L B E 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る。

本年度は, 昨年度の研究により得られた検討課題をもとに, LBE の鉄溶解度測定を酸化物平衡法ならびに気相平衡法を用いて酸素分圧を制御し, 1273 K を中心とした高温域において行った。また, LBE 中の酸素濃度の分析方法について詳細に検討を行い, 酸素分析条件を確立した。その結果, 酸化物平衡法においては溶解度データが得られたが, 相互のデータから熱力学的考察をするには至らなかった。

これらの結果をもとに, ①LBE の鉄溶解度測定データの蓄積により熱力学的考察を行うこと, ならびにそれらの知見をもとに, ②ステンレス鋼の主要構成元素の溶解度測定, および各元素同士の溶解度に及ぼす相互影響評価を行っていく, 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

\*\* 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr.

Solubility of Metallic Elements in LBE under Extra Low Oxygen Potential

- JFY2001 Joint Research Report -

Hiroyuki SANO\*, Toshiharu FUJISAWA\*

Tomohiro FURUKAWA\*\*, Kazumi AOTO\*\*

Abstract

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

Based on the results of JFY2001, measurements of the solubility of iron in LBE at 1273 K were conducted where the partial pressure of oxygen was controlled by using two equilibrium methods: the oxide equilibrium method and the gas equilibrium method. Analytical condition of oxygen content in LBE was also determined. Several solubility data were obtained. However it was not yet enough to do thermodynamic consideration.

From the above results, following subjects were extracted for JFY2003 study.

- ① To accumulate the solubility data of iron and oxygen in LBE and to consider them thermodynamically.
- ② To obtain the solubility data of the other composition element of stainless steels and to evaluate mutual influence of them.

---

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

\*\* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目 次

1.はじめに	1
2.酸素分析	2
2.1.分析条件	2
2.1.1.助燃剤の選定	2
2.1.2.抽出温度の検討	2
2.2.検量線の確認	3
3.実験方法	4
3.1.酸素分圧の制御	4
3.2.酸化物平衡法	4
3.3.気相平衡法	5
4.結果および考察	6
4.1.酸化物平衡法	6
4.2.気相平衡法	7
5.おわりに	8

図表リスト

- Fig. 1 Effect of tin, nickel or platinum addition on the oxygen analysis of lead and bismuth at 1873K.
- Fig. 2 Effect of extraction temperature on the oxygen analysis of lead and bismuth.
- Fig. 3 Relation between measured oxygen mass and theoretical one.
- Fig. 4 Schematic illustration of the experimental apparatus for the oxide equilibrium method.
- Fig. 5 Schematic illustration of the experimental apparatus for the gas equilibrium method.
- Fig. 6 Relationship between oxygen content and iron content in LBE measured by the oxide equilibrium method.
- Fig. 7 Relationship between oxygen content and iron content in LBE measured by the gas equilibrium method at 1273 K.

## 1. はじめに

日本の原子炉の大半は軽水炉であり、 $^{235}\text{U}$ を燃料としている。この $^{235}\text{U}$ 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<sup>[1]</sup>。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（以後、FBRと略す）へ移行することを基本路線としている<sup>[2]</sup>。

核燃料サイクル開発機構では、平成11年度よりFBRサイクルの実用化戦略調査研究を開始し、Pb-Bi共晶合金（以後、LBEと略す）を冷却材とする炉型が有望概念の一つとして挙げられた。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。その反面、プラント成立性を左右する課題として、ナトリウムと比較すると高密度であること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。

以上のような背景から、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およ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昨年度より実施している。昨年度は、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が、実験点が少ないことおよび精度の問題点から溶解度データを評価するには至らなかった。これの対策として、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行い、データの補完ならびに実験精度の向上を図ること、が挙げられた。

そこで本年度は、酸素分析方法を確立するとともに、LBEの鉄溶解度を高温域において酸化物平衡法ならびに気相平衡法においてそれぞれ測定した。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. 酸素分析

### 2.1. 分析条件

本研究において、正確に酸素濃度を定量することは重要である。酸素分析方法としては、当研究室においてこれまで種々の金属に対し実績のある、不活性ガス融解-赤外線吸収法を用いた<sup>[3][4]</sup>。この方法は、ヘリウム気流中で、黒鉛坩堝に電流を流して加熱し、試料を黒鉛坩堝と反応させ、試料中の酸素を一酸化炭素ガスとして抽出し、その赤外線吸収量から酸素濃度を決定するものである。本法では①助燃剤、②抽出温度、を測定対象金属ごとに決定する必要がある。そこでまず、これまでの経験をもとに、LBE の分析における助燃剤ならびに抽出温度について検討した。なお、酸素分析に供する前には、試料表面に形成した酸化膜を完全に除去しておく必要がある。試料前処理方法はこれまで、酸素との親和力がもっとも強い希土類金属中の酸素濃度測定<sup>[3]</sup>の際に十分に検討済みであり、非常に簡便でかつ有効な方法であるカッターナイフによる試料表面研削法を本研究においても採用した。

#### 2.1.1. 助燃剤の選定

抽出温度を 1873 K と仮に定め、LBE 合成に使用している市販の粒状鉛、粒状ビスマスを用いて助燃剤の選定を行った。助燃材としては、スズ、ニッケル、白金を用い、試料に対する助燃剤のモル比を種々変化させ、酸素抽出量を比較した。結果を Fig. 1 に示す。鉛、ビスマスともに助燃剤としてスズを用いたときのモル分率 0.6 近傍において、酸素の抽出量をもっとも高く、かつ安定していることが分かる。したがって、助燃剤としてスズを選定し、モル分率で約 0.6 になるように添加する条件を採用した。なお、以後の検討はこの条件を用いて行った。

#### 2.1.2. 抽出温度の検討

抽出温度について、1473 K、1673 K、1873 K、2073 K の 4 種類を検討した。結果を Fig. 2 に示す。これより、抽出温度が高くなるにつれ酸素抽出量は増加するが、逆に高くなりすぎてもマトリックスである金属分の蒸発等の影響からか、抽出量は減少した。したがって、抽出温度としては 1873 K を採用した。



## 2.2. 検量線の確認

これまでの検討により分析条件を確立したので、それをもとに検量線を作成した。当初、酸素濃度 1 mass ppm の鉛標準試料を用い検量線の作成を試みたが、分析精度の観点から適当な検量線を得られなかった。そこで、この鉛標準試料をベースとして、あらかじめ秤量した市販の PbO (99%含有) あるいは Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純度 99.9 %) を適宜混合した試料を調製し、それを模擬標準試料として、検量線を作成した。Fig. 3 に作成した検量線を使用して、測定した模擬標準試料の実測値と理論値の関係を示す。これより、いずれの試料についても傾き 1 の良好な直線関係が得られた。このうち、鉛と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を合成した試料については、実際の LBE に比較的近似した試料と考えられるので、本検量線をそのまま LBE 中の酸素濃度定量に用いることにした。

以上より、酸素分析条件としては、助燃剤としてスズ (モル分率で約 0.6)、抽出温度は 1873 K として、以後の測定を行うことにした。

### 3. 実験方法

#### 3.1. 酸素分圧の制御

昨年度の実験では、実際に増殖炉で LBE を冷却材として用いる際の使用温度範囲 (673 K~973 K) を考慮して行ったが、測定温度が低いことによる反応速度の緩慢性により、平衡到達の確認が困難であった。そこで今年度は、昨年度より高温域において溶解度測定を行い、そのデータをもとに必要な温度域へアプローチすることにした。測定温度を高温にしたことにより、酸素分圧の制御として、これまで行っている鉄酸化物と鉄坩堝による酸化物平衡法の他に、CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスを使用した気相平衡法によっても行うことが可能となるため、両者の方法により溶解度測定を行った。

酸化物平衡法の原理については、昨年度の報告書に記述済みであるため、ここでは、CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスの反応 (式(1)) を利用した気相平衡法について述べる。気相平衡法では、坩堝で使用する鉄が酸化しない条件を選定することが必要である。つまり、所定の温度において式(2)より得られる平衡酸素分圧より式(1)で得られる酸素分圧が低い値でなければならない。また、CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスの混合比は実験操作上、確実に酸素分圧が制御できる範囲である必要がある。したがって、実験条件は以上のことを考慮して選定した。



$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = 2\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) - 2.95 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 8.99 \quad [7]$$



$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -2.76 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 6.76 \quad [7]$$

#### 3.2. 酸化物平衡法

実験温度は 1073 K および 1273 K で行い、酸素分圧制御は以下の 2 条件で行った。

条件(A) : Fe-FeO 系,  $\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -19$  at 1073K,  $-15$  at 1273 K (鉄坩堝を用い、溶融 LBE と Fe-FeO 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。)

Fig. 4 に実験装置の概略図を示す。初期 LBE の調製は昨年度と同様の方法で行った。約 15 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-FeO 混合ペレット

を鉄坩堝（O.D. 10 mm, I.D. 8 mm, L. 60 mm）に充填した。高温での実験であるため、鉛・ビスマスの蒸気圧を考慮し、蒸発による LBE の損失を防ぐため、鉄製の蓋を設けた。所定の温度に保持した電気抵抗炉の均熱帯部に坩堝を複数個セットし、アルゴン雰囲気中（ $4.98 \times 10^6 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ （200 ml/min））にて溶解保持した。所定の時間ごとに坩堝を順次取り出し、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、所定の定量分析に供した。また、必要に応じて酸化物ペレットの XRD 分析も行った。

### 3.3. 気相平衡法

実験温度は 1273 K, 酸素分圧制御条件は  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 25$  ( $\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = -17$ ) とした。

Fig. 5 に実験装置の概略図を示す。所定の組成に調整した約 25 g の LBE を鉄坩堝（O.D. 25 mm, I.D. 23 mm, L. 60 mm）に充填し、1273 K に保持した電気抵抗炉の均熱帯部にセットした。CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスを所定の混合比になるように流量計にて制御し、十分に混合させたものを試料に吹き付け、所定時間保持した。その後、坩堝を素早く炉内から取り出しヘリウムガスにより急冷凝固させた。実験後の LBE を適宜採取し、所定の定量分析に供した。

## 4. 結果および考察

### 4.1. 酸化物平衡法

Fig. 6にLBE中の酸素濃度と鉄濃度の関係の経時変化を示す。図中、●○が1273 K、▲△が1027 Kを表し、黒塗りが条件(A)：Fe-FeO系を、白抜きが条件(B)：Fe系を表す。また、各プロット脇の数値は保持時間 (h) を示す。

1273 Kにおける経時変化から、両条件とも概ね平衡に達しているものと考えられる。したがって、1273 K、 $\log(P_{O_2} / \text{atm}) = -15$ におけるLBEの鉄溶解度として $170 \pm 15$  mass ppm、酸素溶解度として $41 \pm 2$  mass ppmが、アルゴン雰囲気下におけるLBEの鉄溶解度として $105 \pm 15$  mass ppm、酸素溶解度として $26 \pm 2$  mass ppmがそれぞれ得られた。これらは、文献<sup>8)</sup>による鉄溶解度(1273 K：460 mass ppm)と比べると低い値となった。

次に、1073 Kにおける経時変化をみると、条件(B)では平衡に近づきつつあるようにみられるが、いずれの条件についても反応時間が短かったため、平衡到達の確認には至らなかった。なお、条件(A)の12 hの酸素濃度が他と比べて高くなっているのは、分析時のミスと考えられたが、試料採取の関係から再分析が出来なかった。したがって、1273 Kにおける経時変化を考慮して、より長時間反応させ平衡到達を確認する必要がある。

また、条件(A)の実験前後のペレットをXRDにて分析した結果、ともに金属FeとFeOが認められ、条件(B)においては初期濃度からの酸素濃度の増加がほとんど認められないことから、いずれにおいても酸素分圧は制御されていたものと考えられる。

### 4.2. 気相平衡法

Fig. 7にLBE中の酸素濃度と鉄濃度の関係の経時変化を示す。図中の各記号は、鉄坩堝の側面に近い部分を外側(●)、試料の中心部分を内側(▲)として各元素の濃度を表し、■は初期LBEを表す。また、各プロット脇の数値は保持時間を示す。

保持時間が8 hにおいて、概ね平衡に近づいていると考えられが、現状では平衡到達の確認には至っていない。また、酸化物平衡法の結果と比較すると、酸素分圧が低い条件で測定を行っているため、酸素濃度が低くなることが予測されるが、本結果はそれとは逆になっている。したがって、現状では両方法での測定データを比較するには至らなかった。

今後は、平衡到達の確認のためのより長時間の実験と併せて、酸素分圧の制御が正しく行われているかの確認を行う必要があると考えられる。また、現状の実験ではいずれの方法においても、LBE 中に鉄と酸素の両方を溶解させているため、熱力学的考察をするにあたり相互が関与しない状態での溶解度が把握できない。そこで、気相平衡法では、鉄坩堝を用いずに酸素のみを溶解させる実験も行っていく。

## 5. 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 の鉄溶解度測定を酸化物平衡法ならびに気相平衡法を用いて酸素分圧を制御し、1273 K を中心とした高温域において行った。また、LBE 中の酸素濃度の分析方法について詳細に検討を行い、酸素分析条件を確立した。その結果、酸化物平衡法においては溶解度データが得られたが、気相平衡法では溶解度データを得るには至らなかった。また、溶解度データが揃い始めた段階であるため、熱力学的に考察することはできなかった。

以上のことから、今後はまず、高温側において溶解度を測定し、それをもとに低温側へアプローチする方針において、データ測定が緒に就いたので、早急にデータを蓄積し、酸素分圧制御下における LBE の鉄溶解度を熱力学的に考察すること、ならびにそれらの知見をもとに、ステンレス鋼の主要構成元素の溶解度測定、および各元素同士の溶解度測定に及ぼす相互影響評価を行っていく。

参考文献

- [1] OECD / NEA, IAEA URANIUM 1999, (1999).
- [2] [http://www.fepc-atomic.jp/basic\\_study/cycle/cycle\\_06.html](http://www.fepc-atomic.jp/basic_study/cycle/cycle_06.html)
- [3] 黒田健介, 高井章治, 藤澤敏治, 興戸正純, 山内睦文: 資源と素材, 112(1996), 893-897.
- [4] K. Kuroda, T. Yoshida, T. Fujisawa and C. Yamauchi: Metallurgical Review of MMIJ, Vol.15, No.2, (1998), 159-174.
- [5] 佐野浩行, 吉田貴行, 高井章治, 黒田健介, 藤澤敏治, 山内睦文: 資源と素材, 115(1999), 49-53.
- [6] H. Sano, J. Sugiyama, H. Takeuchi, T. Fujisawa and C. Yamauchi: Proc. Second Int. Conf. on Processing Materials for Properties, Nov. 5-8, San Francisco, U.S.A., (2000), pp. 921-924.
- [7] 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).
- [8] B. F. Gromov et al.: "The Problems of Technology of the Heavy Liquid Metal Coolants (Lead-Bismuth, Lead)".

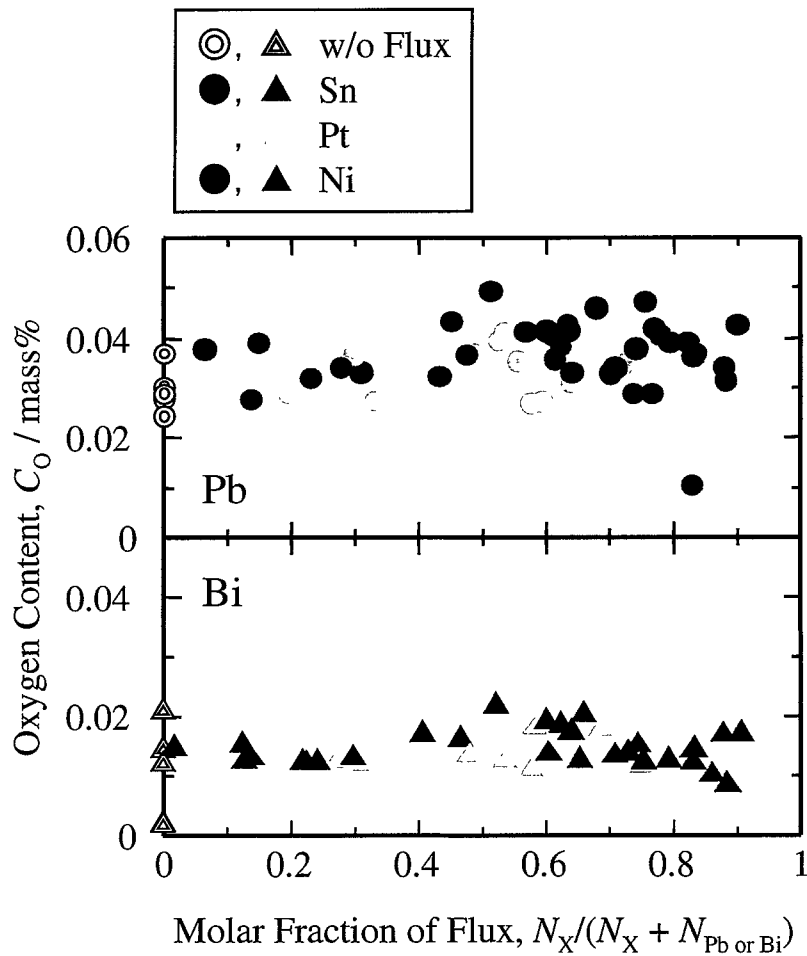


Fig. 1 Effect of tin, nickel or platinum addition on the oxygen analysis of lead and bismuth at 1873K.



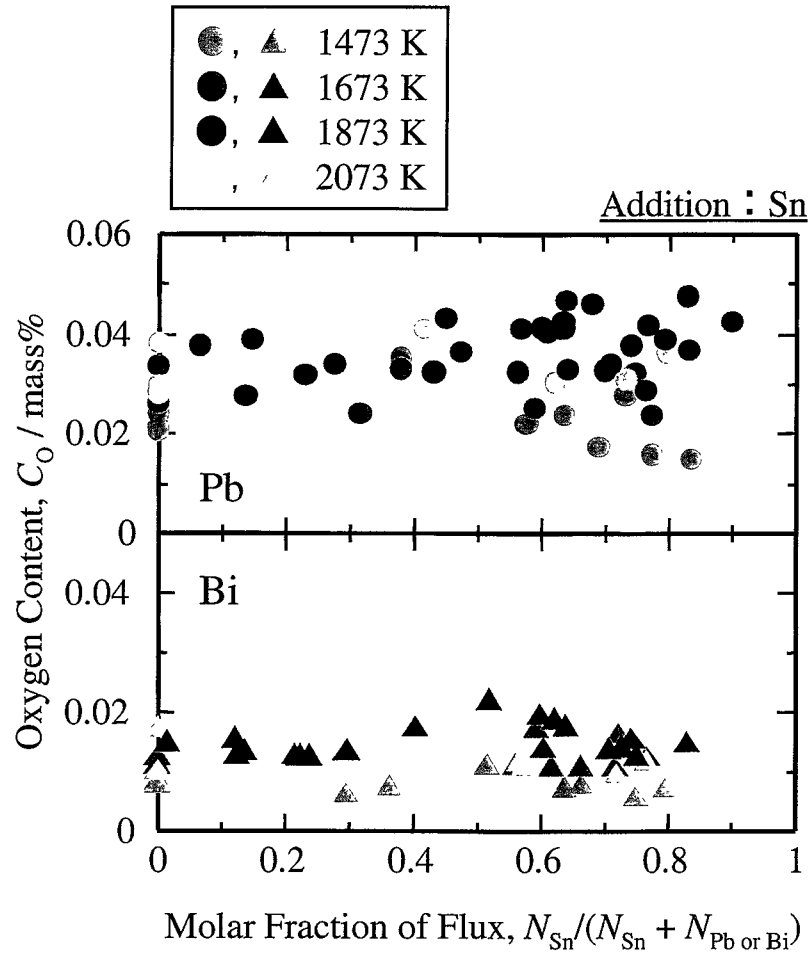


Fig. 2 Effect of extraction temperature on the oxygen analysis of lead and bismuth.

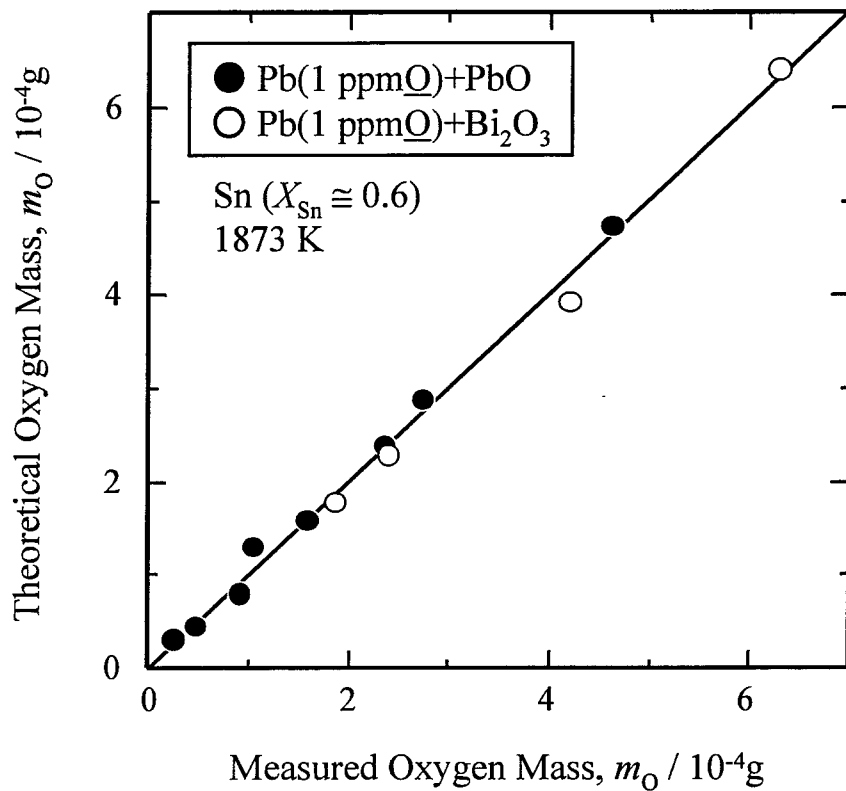
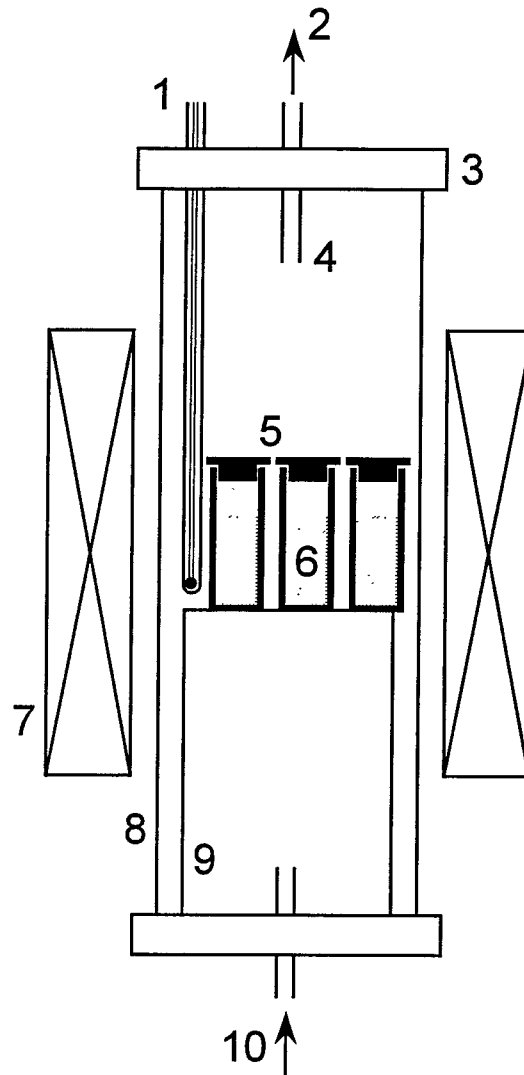
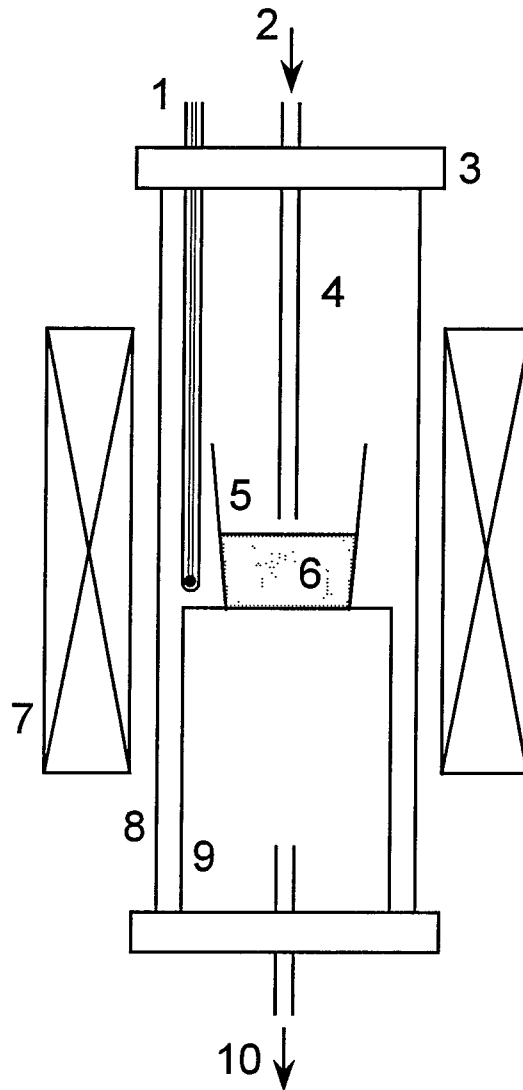


Fig. 3 Relation between measured oxygen mass and theoretical one.



- |                                |                          |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Thermocouple                | 2. Gas Outlet            |
| 3. Brass Frange                | 4. Alumina Tube          |
| 5. Iron Crucible & Cover       | 6. Specimen              |
| 7. Electric Resistance Furnace | 8. Alumina Reaction Tube |
| 9. Mullite Pedestal            | 10. Gas Inlet            |

Fig. 4 Schematic illustration of the experimental apparatus for the oxide equilibrium method.



- |                                |                          |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Thermocouple                | 2. Gas Inlet             |
| 3. Brass Frange                | 4. Alumina Tube          |
| 5. Iron Crucible               | 6. LBE Specimen          |
| 7. Electric Resistance Furnace | 8. Alumina Reaction Tube |
| 9. Magnesia Pedestal           | 10. Gas Outlet           |

Fig. 5 Schematic illustration of the experimental apparatus for the gas equilibrium method.

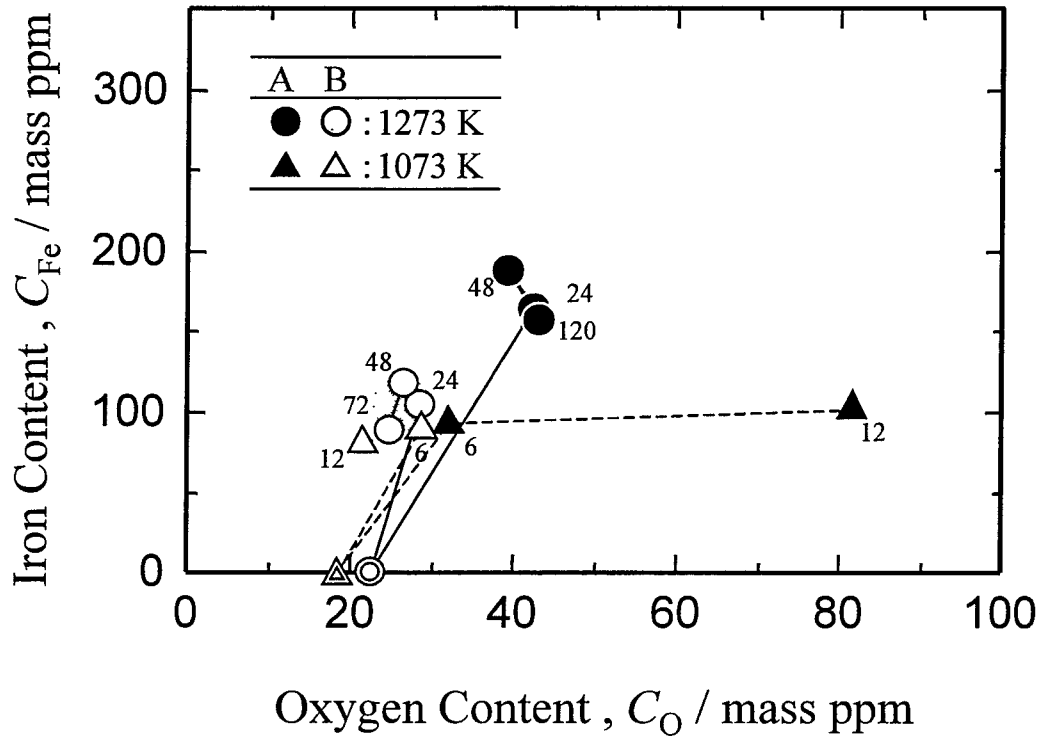


Fig. 6 Relationship between oxygen content and iron content in LBE measured by the oxide equilibrium method.

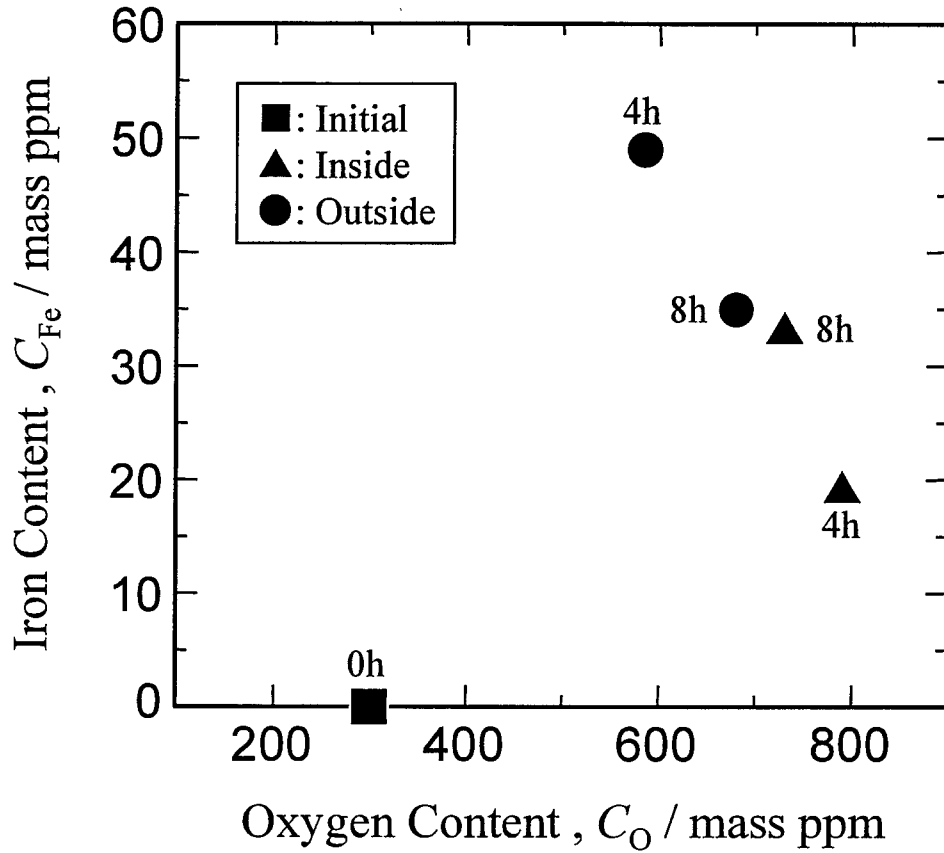


Fig. 7 Relationship between oxygen content and iron content in LBE measured by the gas equilibrium method at 1273 K.