

極低酸素ボテンシャル下LBE中金属元素等の
溶解度特性評価に関する研究

—平成15年度共同研究成果報告書—

(研究報告)

2004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

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)
2004

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 15 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（LBE）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 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している。

本年度は以下の知見を得た。

- ① 1223K~1323K にて LBE の酸素溶解度測定を気相平衡法にて行い、酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化、酸素の自己相互作用助係数の温度依存式をそれぞれ得た。
- ② 873K~1323K にて LBE 中の鉄溶解度測定を酸化物平衡法、気相平衡法にて行い、溶融 LBE 中への鉄の溶解反応の標準自由エネルギー変化、鉄に対する酸素の相互作用助係数、鉄の自己相互作用助係数の温度依存式をそれぞれ得た。
- ③ ①②にて得られた値を用いて熱力学的考察を行うことにより、鉄と酸素の相互溶解度特性を明らかにした。
- ④ 873K~1273K にて SUS440C 鋼坩堝、又は Ni 坩堝を用いて、Ar-H₂雰囲気下（極低酸素分圧）での LBE 中の Cr, Ni の溶解度測定を行った。

* 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.

JNC TY9400 2004-015

March, 2004

Solubility of Metallic Elements in LBE under Extra Low Oxygen Potential

- JFY2003 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 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 was measured under extra low oxygen potential. The interactive effect of those elements on the solubility was also to be examined.

- ① The solubility of oxygen in LBE was measured by the gas equilibrium method (1223 K ~ 1323 K). The standard Gibbs free energy change of oxygen solution reaction and the self-interaction parameter of oxygen in LBE were calculated, respectively.
- ② The solubility of iron in LBE was measured by both the gas equilibrium method and the oxide equilibrium method (873K~1323K). The standard Gibbs free energy change of iron solution reaction, interaction parameter of oxygen on iron and self-interaction parameter of iron in LBE were calculated, respectively.
- ③ The interactive effect of iron and oxygen on the solubility in LBE was considered thermodynamically.
- ④ The solubility of chromium and nickel in LBE were measured under Ar-H₂ atmosphere.

* 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.酸素の熱力学的特性	2
2.1.実験条件	2
2.2.実験方法	2
2.3.実験結果及び考察	2
2.3.1.試料組成	2
2.3.2.平衡到達の確認	3
2.3.3.酸素溶解反応における平衡定数及び自己相互作用助係数	3
2.3.4.酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化	4
2.3.5.IPPE の文献値との比較	4
3.酸素溶解への鉄の影響	6
3.1.実験条件	6
3.2.実験方法	6
3.3.実験結果及び考察	6
3.3.1.平衡到達の確認	6
3.3.2.相互作用助係数	7
3.4.鉄の溶解反応の標準自由エネルギー変化	8
3.5. IPPE の文献値との比較	10
3.6.鉄一酸素系の溶解度曲線の作成	11
4.鉄溶解に及ぼすクロムの影響	12
4.1.鉄溶解に対するクロム影響の評価	12
4.2.ステンレス鋼坩堝の選定	12
4.3.酸素分圧の制御法	12
4.4.実験方法	13
4.5.実験結果	13
4.6.考察	13

4.6.1. Fe-Cr 合金中の鉄活量の計算	13
4.6.2. Cr との相互作用の検討	14
5.LBE へのニッケルの溶解度測定	15
5.1. 実験方法	15
5.2. 実験結果	15
6.おわりに	16

図表リスト

- Table 1 Experimental conditions for solubility measurement of oxygen into LBE.
- Table 2 Comparison of composition of LBE before and after experiment.
- Table 3 Experimental conditions for solubility measurement of oxygen and iron into LBE.
- Table 4 Solubility of oxygen and iron in LBE.
- Table 5 Solubility of oxygen and iron in LBE.
- Table 6 Chemical composition of SUS440C crucible (mass%).
- Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus for solubility measurement of oxygen into LBE.
- Fig. 2 Time dependence of oxygen content in LBE.
- Fig. 3 Relation between $\log([C_O / \text{mass\%}] p_{CO} / p_{CO_2}^{-1})$ and oxygen content in LBE.
- Fig. 4 Temperature dependence of $\log K_{(3-3)}$.
- Fig. 5 Temperature dependence of the self-interaction parameter of oxygen.
- Fig. 6 Experimental date and solubility reported by IPPE.
- Fig. 7 Schematic illustration of experimental apparatus for solubility measurement of oxygen and iron into LBE.
- Fig. 8 Schematic illustration of experimental apparatus.
- Fig. 9 Time dependence of concentration of oxygen and iron in LBE.
- Fig. 10 Time dependence of oxygen and iron content in LBE under the Fe-FeO equilibrium.
- Fig. 11 Time dependence of oxygen and iron content in LBE under the FeO-Fe₃O₄ equilibrium.
- Fig. 12 Relation between $\log([C_O / \text{mass\%}] p_{CO} / p_{CO_2}^{-1}) - \log K_{(2-1)} + e_O [C_O / \text{mass\%}]$ and oxygen content in LBE.
- Fig. 13 Temperature dependence of the interaction parameter of iron on oxygen.
- Fig. 14 Temperature dependence of the interaction parameter of iron on oxygen.
- Fig. 15 Relation between experimental date and the interaction parameter of iron on oxygen. (Method (i))
- Fig. 16 Relation between experimental date and the interaction parameter of iron on oxygen. (Method (ii))
- Fig. 17 Relation between $e_{Fe}^0 [\%O] + \log [\%Fe] - \log \alpha_{Fe}$ and Iron Content.
- Fig. 18 Relation between $e_{Fe}^0 [\%O] + \log [\%Fe] - \log \alpha_{Fe}$ and Iron Content.
- Fig. 19 Temperature dependence of $\log K_{(3-10)}$.
- Fig. 20 Experimental data and solubility reported by IPPE.
- Fig. 21 Effect of oxygen content on the iron solubility.
- Fig. 22 Relationship between chromium content and iron content in LBE.

Fig. 23 Temperature dependence of $e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}}$.

Fig. 24 Relation between nickel content and temperature.

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（以下、FBRと略す）であり、我が国では、原子力発電の拠点を軽水炉からFBRへ移行することを基本路線としている^[2]。

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選定された。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配管材料の腐食に関する課題が挙げられている。

以上のような背景をふまえ、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実施している。昨年度は、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、1273K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ったため、熱力学的に考察することはできなかった。

そこで本年度は、まずLBEへの酸素のみの溶解度測定を行い、LBE中における酸素の熱力学的特性を把握した後、酸素を共存させた鉄の溶解度測定を行い、得られた値を用いて熱力学的考察を行うことで、鉄と酸素の相互溶解特性を明らかにした。また、こ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に及ぼす相互影響評価を行った。さらに、LBEへのニッケルのみの溶解度測定も行った。

2. 酸素の熱力学的特性

2.1. 実験条件

実験条件をまとめて Table 1 に示す。実験温度は、実際の冷却材の使用温度範囲である 673 ~ 973 Kにおいては反応が非常に緩慢であり、正確な平衡状態を得られにくいことが当研究室の予備実験で分かっていることから^[3]、CO-CO₂混合ガスによる酸素分圧制御の確実性も考慮し、1223~1323 Kと設定した。また、実験上制御可能な CO-CO₂混合ガスの配合比により達成される酸素分圧を選定した。さらに、測定温度が高く、試料にガスを直上から吹き付けることから試料の蒸発が促進され、実験後の試料組成が変化することが懸念される。そこで、実験後の試料組成をできる限り冷却材としての使用が想定されている LBE 組成に近づけるために、各温度、保持時間における組成変化量を加味し、初期試料の組成を選定した。坩堝には酸素のみを LBE に溶解させるためアルミナ坩堝を用いた。

2.2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。所定の組成に調製した約 15 g の LBE をアルミナ坩堝 (O.D. 38 mm, I.D. 32 mm, L. 45 mm) に充填し、試料の蒸発をできる限り抑制する効果と坩堝内の雰囲気を確実に制御するために、鉄製の蓋で坩堝を覆った。この坩堝を所定温度に制御した電気抵抗炉の上部にセットし、炉内を実験雰囲気にするために、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 CO-CO₂ガスを試料の直上から吹き付け 1.2 ks (0.3h) 保持した。その後、雰囲気を保持したまま電気抵抗炉の均熱帯部に坩堝を下降させて、所定時間保持した。実験後、坩堝を素早く炉内から取り出し、ヘリウムガスを吹きつけ試料を急冷凝固させた。試料は適宜採取し、所定の定量分析に供した。

2.3. 実験結果および考察

2.3.1. 試料組成

実験後の試料組成を Table 2 に示す。これより各実験条件における実験後の試料組成は、LBE 組成 (Pb-44.5mass%Bi) と比べほとんど差がみられない。したがって、種々の条件で得られた酸素溶解度は LBE 組成のものとした。

2.3.2. 平衡到達の確認

実験結果の一例として、以下の条件における LBE 中の酸素濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。

- (i) 実験温度 $T / \text{K} = 1223$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 0.0838$, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -13.0$
- (ii) 実験温度 $T / \text{K} = 1273$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 0.0079$, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -10.0$
- (iii) 実験温度 $T / \text{K} = 1323$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 0.0686$, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -11.0$

これから酸素濃度は実験条件(i), (ii)においては 21.6 ks (6h) 後には一定値となっており、また実験条件(iii)においては 10.8 ks (3h) 後には一定値となっている。したがって実験の反応時間は安全を考慮し、実験温度が 1323 K においては 21.6 ks (6h)、また 1223 K および 1273 K においては 43.2 ks (12h) とした。

2.3.3. 酸素溶解反応における平衡定数および自己相互作用助係数

以下に CO-CO₂ 雰囲気下における LBE への酸素溶解反応およびその平衡定数を示す。



$$K_{(2-1)} = \frac{h_{\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = f_{\text{O}} [\text{mass \% O}] \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) \quad (2-2)$$

ここで、 h_{O} および f_{O} はそれぞれ、酸素の mass % 表示の Henry 基準の活量および活量係数を示す。(2-2)式の両辺の常用対数を取り、 $\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^0 [\text{mass \% O}]$ を代入し整理すると以下の式になる。ここで、 e_{O}^0 は酸素の自己相互作用助係数を示す。

$$\log \left[[\text{mass \% O}] \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) \right] = \log K_{(2-1)} - e_{\text{O}}^0 \cdot [\text{mass \% O}] \quad (2-3)$$

(2-3)式の左辺を縦軸に、[mass % O]を横軸とした図を Fig. 3 に示す。図中のプロットの添え字は $\log p_{\text{O}_2}$ を示す。各温度について直線近似を行い、得られた直線の切片より $\log K_{(2-1)}$ 、傾きより e_{O}^0 を求めた。以下に種々の温度におけるこれらの値を示す。

$$e_{\text{O}}^0 = 22(\pm 5) \quad \log K_{(2-1)} = -3.61(\pm 0.03) \quad (1223 \text{ K}) \quad (2-4)$$

$$e_{\text{O}}^0 = 150(\pm 20) \quad \log K_{(2-1)} = -3.3(\pm 0.2) \quad (1273 \text{ K}) \quad (2-5)$$

$$e_{\text{O}}^0 = 380(\pm 20) \quad \log K_{(2-1)} = -2.98(\pm 0.04) \quad (1323 \text{ K}) \quad (2-6)$$

一般的に $\log K$ および e_{O}^0 は温度の逆数と比例することが知られている。Fig. 4, Fig. 5

にそれぞれの温度依存性を示す。これらから $\log K_{(2-1)}$ および e_0° の温度依存式を以下のように決定した。

$$\log K_{(2-1)} = -\frac{10200(\pm 300)}{(T/K)} + 4.7(\pm 0.3) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K}) \quad (2-7)$$

$$e_0^{\circ} = -\frac{5.7(\pm 0.3) \times 10^6}{(T/K)} + 4700(\pm 300) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K}) \quad (2-8)$$

ここで、(2-8)式を用い e_0° を低温に外挿すると、約 1213K 付近で e_0° の正負が逆転する。このようなことは一般的に考えられない。したがって、約 1213K よりも低温においては $e_0^{\circ} = 0$ と近似した。

2.3.4. 酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化

(2-7)式より(2-1)式の反応の標準自由エネルギー変化は以下のように表せる。



$$\Delta G_{(2-1)}^{\circ} / \text{J} = -RT \ln K_{(2-1)} = 195000(\pm 5000) - 91(\pm 6)(T/\text{K}) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K}) \quad (2-9)$$

また、(2-10)式の反応の標準自由エネルギー変化^[5]は以下のように報告されている。



$$\Delta G_{(2-10)}^{\circ} / \text{J} = -283000 - 86(T/\text{K}) \quad (298 \sim 3000 \text{ K}) \quad (2-11)$$

よって、 $\Delta G_{(2-1)}^{\circ}$ と $\Delta G_{(2-10)}^{\circ}$ を組み合わせることにより、LBE への酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化を以下のように決定した。

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \underline{\text{O}}(\text{in LBE}) \quad (2-12)$$

$$\Delta G_{(2-12)}^{\circ} / \text{J} = 88000(\pm 5000) - 5(\pm 6)(T/\text{K}) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K}) \quad (2-13)$$

2.3.5. IPPE の文献値との比較

(2-13)式より(2-12)式の反応の平衡定数は以下の式になる。

$$\log K_{(2-12)} = \log \left(\frac{h_0}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) = \frac{4600(\pm 300)}{(T/\text{K})} + 0.2(\pm 0.3) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K}) \quad (2-14)$$

これを $\log h_0$ について整理すると以下の式になる。

$$\log h_0 = \frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2} + \frac{4600(\pm 300)}{(T/\text{K})} + 0.2(\pm 0.3) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K}) \quad (2-15)$$

さらにこの式に $\log h_0 = e_0^0 \text{ [mass\%O]} + \log[\text{mass\%O}]$ を代入し、整理すると以下の式になる。但し、 e_0^0 については(2-8)式を用いた。

$$\frac{1}{2} \log p_{O_2} = e_0^0 [\text{mass \% O}] + \log[\text{mass \% O}] - \frac{4600(\pm 300)}{(T/K)} - 0.2(\pm 0.3)$$

(1223~1323 K) (2-16)

この式より酸素分圧を定めることで、温度と LBE へ溶解する酸素濃度の関係が得られる。(2-16)式を用いて、種々の酸素分圧における温度と酸素溶解度の関係を求め、Fig. 6 に示す。また、ロシアの研究機関 (IPPE) により報告されている^[7]以下の溶解度式も併せて示す。また、●、▲はそれぞれ酸素分圧 ($\log p_{O_2} = -11, -13$) における実験結果を表す。

$$\log[\text{mass\%O}] = 1.2 - 3400(T^{-1} / K^{-1}) \quad (673~973 K) \quad (2-17)$$

Fig. 6において、酸素分圧を一定に保持したまま温度を下げてゆくと、やがて LBE と平衡する酸化物相が生成する。Fig. 6 の関係はこの酸化物が生成するまでが有効範囲となる。伊藤ら^[6]は、1173 K において LBE と LBE の溶融酸化物が共存する場合の平衡酸素分圧は、その温度での Pb と PbO, Bi と Bi₂O₃ が共存する場合のそれぞれの平衡酸素分圧の間に位置し、しかも Pb と PbO が共存する側に近い値であると報告している。さらに、冷却材の使用温度範囲である 673~973 K においては、平衡する酸化物は固体に変わり、さらには Pb と Bi の酸化物の中間化合物が存在することが考えられる。これらのことより、酸化物が生成する平衡酸素分圧を Pb と PbO が共存する場合の平衡酸素分圧にて近似し、点 a~e で示す。冷却材の使用範囲である 673~973 K にて、点 a~c と IPPE の溶解度式を比較すると、本研究結果がかなりの温度外挿をしたにもかかわらず、比較的よく一致している。このことから、IPPE の結果は LBE とその酸化物を平衡させた状態で、LBE 中の酸素濃度を測定したものと推測される。

3. 酸素溶解への鉄の影響

3.1. 実験条件

本研究では、酸素分圧制御下において鉄溶解度を測定する。酸素分圧の制御に、気相平衡法、酸化物平衡法を用いた。気相平衡法では、実験温度は LBE への酸素溶解反応と同様に、鉄が溶解する反応性も考慮し 1223~1323 K とした。酸素分圧は鉄が酸化せず、さらに実験上制御可能な CO-CO₂混合ガスの配合比により達成される酸素分圧を選定した。また、試料の蒸発を考慮し初期試料の組成を選定した。以上より、実験条件をまとめて Table 3 に示す。酸化物平衡法では、より低温での実験が可能となるため、873~1273K の温度域において実験を行った。

3.2. 実験方法

Fig. 7 に気相平衡法での、Fig. 8 に酸化物平衡法での実験装置の概略図を示す。気相平衡法では坩堝を鉄坩堝に変え、その他は前章と同様の条件とした。酸化物平衡法では、条件(A)の場合には Fe-FeO 混合ペレット約 2 g を鉄坩堝に、条件(B)の場合には FeO-Fe₃O₄ 混合ペレット約 2 g を FeO-Fe₃O₄ 混合坩堝に充填し、アルゴン雰囲気にて所定時間保持した。実験後、坩堝を素早く炉内から取り出し、ヘリウムガスを吹きつけ試料を急冷凝固させた。試料は適宜採取し、所定の定量分析に供した。

3.3. 実験結果および考察

3.3.1. 平衡到達の確認

<気相平衡法>

実験結果の一例として、以下の条件における LBE 中の酸素濃度および鉄濃度の経時変化をそれぞれ Fig. 9 に示す。

- (i) 実験温度 $T / \text{K} = 1223$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 2.64$, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -16.0$
- (ii) 実験温度 $T / \text{K} = 1273$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 7.91$, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -16.0$
- (iii) 実験温度 $T / \text{K} = 1323$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 68.6$, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -17.0$

これから実験条件(i), (ii)においては酸素濃度および鉄濃度とも 21.6 ks (6h) 後には一定値となっており、また実験条件(iii)においては 10.8 ks (3h) 後には一定値となっている。したがって実験の反応時間は安全を考慮し、実験温度が 1323 K においては 21.6 ks (6h)、また 1223 K および 1273 K においては 43.2 ks (12h) とした。

<酸化物平衡法>

Fig. 10, Fig. 11 に条件(A), 条件(B)それぞれについて, LBE 中の酸素濃度と鉄濃度の経時変化を示す。図中, ▲△が 1273 K, ▼▽が 1027 K, ◆◇が 873K を表し, 黒塗りが鉄濃度を, 白抜きが酸素濃度を表す。なお, ▲は初期 LBE の酸素濃度・鉄濃度を表す。

条件(A)においては 43.2 ks(12h)にて, 条件(B)においては 21.6 ks(6h)にて, いずれの温度についても酸素濃度・鉄濃度の経時変化がなくなっていることから, 平衡に達しているものと考えられる。したがって, Table 4 のように各温度における LBE への鉄溶解度, 酸素溶解度を決定した。なお, 条件(A), 条件(B)の実験前後のペレットを XRD にて分析した結果, 条件(A)では金属 Fe と FeO, 条件(B)では FeO と Fe₃O₄が認められたことから, いずれの条件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。

3.3.2. 相互作用助係数

以下に前章で示した CO-CO₂ 霧囲気下における LBE への酸素溶解反応およびその平衡定数を示す。



$$K_{(2-1)} = \frac{h_{\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = f_{\text{O}}[\text{mass\% O}] \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) \quad (2-2)$$

ここでは, 酸素と同時に鉄も溶解するため, $\log f_{\text{O}}$ は以下のように表され,

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^0 [\text{mass\% O}] + e_{\text{O}}^{\text{Fe}} [\text{mass\% Fe}] \quad (3-1)$$

したがって, (2-2)式を整理すると以下のようになる。

$$\log \left\{ [\text{mass\% O}] \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) \right\} - \log K_{(2-1)} + e_{\text{O}}^0 [\text{mass\% O}] = -e_{\text{O}}^{\text{Fe}} \cdot [\text{mass\% Fe}] \quad (3-2)$$

ここで, e_{O}^{Fe} は酸素と鉄の間の相互作用助係数を示す。(3-2)式の左辺を縦軸に, [mass%Fe] を横軸とした場合, 原点から引いた直線の傾きより e_{O}^{Fe} が求まる。そこで e_{O}^{Fe} の温度依存式を算出するにあたって, 以下の 2 つの方法を検討した。

- (i) 種々の温度における e_{O}^{Fe} を求め, それから e_{O}^{Fe} の温度依存式を算出する

当研究室における酸化物平衡法により得られた実験結果と併せて(3-2)式の関係を

Fig.12 に示す。但し、図中のプロットの添え字は $\log p_{O_2}$ を示す。図中の直線の傾きより求めた種々の温度における e_0^{Fe} を以下に示す。

$$e_0^{Fe} = -40(\pm 30) \quad (1323 \text{ K}) \quad (3-3)$$

$$e_0^{Fe} = -50(\pm 50) \quad (1273 \text{ K}) \quad (3-4)$$

$$e_0^{Fe} = -70(\pm 10) \quad (1223 \text{ K}) \quad (3-5)$$

$$e_0^{Fe} = -260(\pm 150) \quad (1073 \text{ K}) \quad (3-6)$$

$$e_0^{Fe} = -1260(\pm 80) \quad (873 \text{ K}) \quad (3-7)$$

次にこれらを用いて、 e_0^{Fe} の温度依存性を Fig. 13 に示す。これから e_0^{Fe} の温度依存式を以下のように決定した。

$$e_0^{Fe} = -\frac{31.8(\pm 0.8) \times 10^5}{(T/K)} + 2490(\pm 80) \quad (873 \text{--} 1323 \text{ K}) \quad (3-8)$$

(ii) 種々の実験条件ごとに e_0^{Fe} を求め、それらを用いて e_0^{Fe} の温度依存式を算出する酸化物平衡法により得られた e_0^{Fe} と本実験で得られた e_0^{Fe} を併せて Table 5 に示す。これらの値を温度の逆数に対しプロットすると、Fig. 14 となる。これより e_0^{Fe} の温度依存式を以下のように決定した。

$$e_0^{Fe} = -\frac{32.3(\pm 0.6) \times 10^5}{(T/K)} + 2480(\pm 50) \quad (873 \text{--} 1323 \text{ K}) \quad (3-9)$$

次に(3-8)式と(3-9)式に種々の温度を代入し e_0^{Fe} を求め、これらを実験結果と併に Fig.15, Fig.16 に示す。両図を比較すると、(3-9)式の方が実験結果とよく一致している。よって本研究では e_0^{Fe} の温度依存式を(3-9)式に決定した。

3.4. 鉄の溶解反応の標準自由エネルギー変化

LBE 中へ鉄が溶解する反応式とその平衡定数 K は、それぞれ以下のように表せる。



$$K_{(3-10)} = \frac{h_{Fe}}{a_{Fe}} = \frac{f_{Fe} [\text{mass \% Fe}]}{a_{Fe}} \quad (3-11)$$

ここで、 h_{Fe} は mass% 表示 Henry 基準の鉄の活量、 a_{Fe} は Raoult 基準の鉄の活量、 f_{Fe} は鉄

の活量係数を示す。

さらに両辺の対数をとり、 $\log f_{\text{Fe}} = e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} [\text{mass \% Fe}] + e_{\text{Fe}}^{\text{O}} [\text{mass \% O}]$ を代入し整理すると、以下のように変形できる。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{O}} [\text{mass \% O}] + \log[\text{mass \% Fe}] - \log a_{\text{Fe}} = \log K_{(3-10)} - e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} [\text{mass \% Fe}] \quad (3-12)$$

ここで、 e_{Fe}^{O} は鉄に対する酸素の相互作用助係数、 $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ は鉄の自己相互作用助係数を示す。

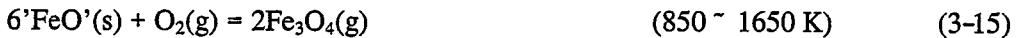
式中の e_{Fe}^{O} は、前述の e_{O}^{Fe} より(3-13)式^[5]を用いて、(3-14)式のように導出することができる。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Fe}} \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{O}}} + 0.434 \times 10^{-2} \frac{M_{\text{O}} - M_{\text{Fe}}}{M_{\text{O}}} \quad (3-13)$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{O}} = -1.1(\pm 0.1) \times 10^7 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 8700(\pm 100) \quad (3-14)$$

次に、(3-12)式中の a_{Fe} の値には、条件(A)では純鉄が共存するので $a_{\text{Fe}} = 1$ を代入し、条件(B)では以下の計算によって求めた鉄活量を代入した。

FeO と Fe_3O_4 との平衡反応は以下のように表される。



$$\log p_{\text{O}_2} = -3.06 \times 10^4 (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 10.8 \quad [5] \quad (3-16)$$

(3-16)式より、各温度において酸素分圧を求め、これと $a_{\text{FeO}} = 1$ を(3-18)式に代入することにより a_{Fe} を求めた。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -528860 + 129.46T^{[14]} = -RT \ln \frac{a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}}^2 p_{\text{O}_2}} \quad (3-18)$$

以下に各温度に対する計算結果を示す。

$$a_{\text{Fe}} = 0.60 \quad (873 \text{ K}) \quad (3-19)$$

$$a_{\text{Fe}} = 0.29 \quad (1073 \text{ K}) \quad (3-20)$$

$$a_{\text{Fe}} = 0.14 \quad (1273 \text{ K}) \quad (3-21)$$

このようにして求めた e_{Fe}^{O} 、 a_{Fe} の値を(3-12)式に代入することにより、未知数は $\log K_{(3-10)}$ と $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ のみとなる。したがって、(3-12)式の左辺を縦軸にとり、[mass%Fe]を横軸にとった図に結果をプロットすれば直線関係が得られ、その直線の傾きから $-e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ が、切片から $\log K_{(3-10)}$ が求められる。

この関係を利用し、酸化物平衡法と、気相平衡法双方の実験結果を解析した。結果を

Fig. 17 に示す。図のように、873K, 1223K, 1323K では、直線関係を導出することができない。そこで、信頼性の高い 1273 K 又は 1073 K の結果についてます $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ を算出した。結果を以下に示す。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -26.5 (\pm 0.5) \quad (1073 \text{ K}) \quad (3-22)$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -15.4 (\pm 0.5) \quad (1273 \text{ K}) \quad (3-23)$$

一般に相互作用助係数は、 $1/T$ の一次関数で近似することができるので、上記の二つの温度から、以下の(3-12)式のような $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ の温度依存式を導出した。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -7.6(\pm 0.5) \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 44.1(\pm 0.5) \quad (3-24)$$

この関係を用いて、873 K, 1223 K, 1323 K における $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ の値を計算した。結果を以下に示す。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -42.7 (\pm 0.5) \quad (873 \text{ K}) \quad (3-25)$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -17.9 (\pm 0.5) \quad (1223 \text{ K}) \quad (3-26)$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -13.2 (\pm 0.5) \quad (1323 \text{ K}) \quad (3-27)$$

これら $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ の値を用いて、873 K, 1223 K, 1323 K について、平均点を通るよう直線をひき、その切片を決定した。切片から求めた $\log K_{(3-10)}$ の値を Fig. 18 に示す。これより、Fig. 19 に示すように最小二乗法によって(3-28)式のように $\log K_{(3-10)}$ の温度依存式を決定した。

$$\log K_{(3-10)} = -1.7(\pm 0.5) \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 10.6 (\pm 0.5) \quad (873 \sim 1323 \text{ K}) \quad (3-28)$$

これを用いて、(3-10)式の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(3-10)}$ を(3-29)式のように導出した。

$$\text{Fe}(\alpha, \gamma) = \text{Fe}(\text{in LBE}) \quad (3-10)$$

$$\Delta G^\circ_{(3-10)} / J = -RT \ln K = 3.3(\pm 0.1) \times 10^5 - 200(\pm 10)(T / \text{K}) \quad (873 \sim 1323 \text{ K}) \quad (3-29)$$

3.5. IPPE の文献値との比較

ロシアの IPPE によって、以下のような鉄の溶解度式が提示されている。

$$\log C_{\text{Fe}} = 2.1 - 4380(T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (673 \sim 1173 \text{ K}) \quad (3-30)$$

今回の実験結果と、IPPE の溶解度式との比較を Fig. 20 に示す。◇は Fe-FeO 平衡、▲は $a_{\text{Fe}} = 1$ の条件下での気相平衡法での実験点を表す。なお、FeO-Fe₃O₄ 平衡の実験点は鉄活量が変化しているため、単純な比較はできないため図には載せなかった。Oxygen

Freeとして示した線は、以下のようにして酸素の影響がない状態での鉄溶解度を算出したものである。

LBEに酸素が全く溶解していない場合には、(3-11)式に $\log f_{\text{Fe}} = e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} [\text{mass}\% \text{Fe}]$ を代入することにより、次式が得られる。

$$\log[\text{mass}\% \text{Fe}] - \log a_{\text{Fe}} = \log K_{(3-10)} - e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} [\text{mass}\% \text{Fe}] \quad (3-31)$$

上式において、 $\log K_{(3-10)}$ 、 $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ はこれまでにすでに温度の関数として算出しているので、 $a_{\text{Fe}} = 1$ を代入すれば、(3-31)式は酸素の影響がない状態での鉄濃度の温度関数として見ることができる。このようにして(3-32)式を得る。

$$\log C_{\text{Fe}} = 10.7(\pm 0.3) - 1.7(\pm 0.1) \times 10^4 \cdot (T^{-1}/\text{K}^{-1}) \quad (873 \sim 1323 \text{ K}) \quad (3-32)$$

冷却配管の使用温度範囲である 673 ~ 973 K にて、酸素影響のない状態での溶解度式を IPPE の溶解度式と比較すると、鉄濃度に大きな差が見られた。また、今回の Fe-FeO 平衡での実験結果が比較的 IPPE の溶解度式に近い値を示したため、IPPE の結果は LBE に若干酸素が溶解している状態における実験結果ではないかと考えられる。

3.6. 鉄一酸素系の溶解度曲線の作成

本研究のまとめとして、これまで得られたデータに基づき計算した、 $a_{\text{Fe}} = 1$ とした場合における各温度においての鉄一酸素系の溶解度曲線を実験点とともに Fig. 21 に示す。これより、酸素の溶解に伴って鉄の溶解度が上昇し、また温度が低下するに伴い、その相互作用が大きくなっていくことがわかる。

4. 鉄溶解に及ぼすクロムの影響

4.1. 鉄溶解に対するクロム影響の評価

これまで、鉄と酸素の相互溶解挙動を明らかにするため、純鉄坩堝や酸化鉄坩堝からの LBE への鉄の溶解特性を評価してきた。しかし現在、実際の高速増殖炉の冷却配管にはステンレス鋼の使用が検討され、主要鉄鋼元素であるクロムやニッケルの LBE への溶解度が基礎データとして必要となる。そのなかで既に、ビスマスとニッケルは化学的親和力が強く、LBE へのニッケルの溶解度は非常に高くなるという報告がある^[7]。この結果から、ニッケルを多く含むオーステナイト系鉄鋼材料は、LBE 冷却材に対して適用しづらいことがうかがえる。そこでここでは、ステンレス鋼坩堝を用いることにより、鉄溶解に対するクロムの影響を評価した。

4.2. ステンレス鋼坩堝の選定

ステンレス鋼坩堝には、クロムだけを添加した場合の挙動を見るため、ニッケル等他の元素の量が比較的少なく、クロムの量が多いフェライト系 SUS440C 鋼を Fe-Cr 合金坩堝に使用することとした。SUS440C 鋼の組成を Table 6 に示す。

4.3. 酸素分圧の制御法

次式(3-17), (4-1)に Fe(s) と FeO(s) の平衡反応とその酸素分圧を、(4-2), (4-3)式に Cr(s) と Cr₂O₃(s) の平衡反応とその酸素分圧を示す。



$$\log p_{\text{O}_2} = -2.76 \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 6.76 \quad [5] \quad (4-1)$$



$$\log p_{\text{O}_2} = -3.95 \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 8.88 \quad [5] \quad (4-3)$$

(4-1)式と(4-3)式を比較すると、Cr(s) と Cr₂O₃(s) の平衡酸素分圧はこれまで行ってきた Fe-FeO 平衡での平衡酸素分圧よりもはるかに低いため、CO/CO₂ 混合ガスを用いた気相制御による酸素分圧制御法は、実験操作上困難と思われる。また、例えば Fe-FeO の平衡反応により酸素分圧を制御しようと試みても、先に Cr-Cr₂O₃ の平衡反応が起こり、条件を達成することができないため、これまで行ってきた酸化物平衡法も用いることができない。そこで、Ar-H₂ 雾囲気下で実験を行い、クロムの酸化を抑え Cr₂O₃(s) が生成しないような極低酸素分圧下において、LBE への鉄、クロムの溶解挙動を評価した。

4.4. 実験方法

実験装置は気相平衡法で使用したものと同様のものを用いた。所定の組成になるよう調整した約 20 g の LBE を SUS440C 坩堝 (O.D. 30 mm, I.D. 26 mm, L. 38 mm) に充填し、所定の温度にあらかじめ保持しておいた電気抵抗炉の最上段に位置するようアルミニウム管 (O.D. 30 mm, I.D. 26 mm, L. 38 mm) に吊り下げ、Ar-5%H₂ガスを $4.98 \times 10^6 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (200 ml / min) の流速で試料に吹き付け、炉内を十分に置換した。次に、坩堝を均熱帯部まで下ろし、所定の時間保持した。その後、坩堝を素早く炉内から取り出し、水冷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。

4.5. 実験結果

平衡到達の確認は、測定温度中で最も低温である、平衡到達まで最も時間がかかると思われる 873 K にて調べたところ、21.6 ks(6h), 43.2 ks(12h)の鉄濃度およびクロム濃度がほぼ変化が見られなかった。このことから、いずれの温度においても 43.2 ks(12h)にて平衡に達しているとし、溶解度とした。Fig. 22 に縦軸に鉄溶解度、横軸にクロム溶解度をとり実験結果をプロットした図を示す。鉄溶解度、クロム溶解度ともに温度の上昇に伴って増加していく傾向が見られた。

4.6. 考察

4.6.1. Fe-Cr 合金中の鉄活量の計算

Fe-Cr 合金坩堝に LBE を溶解させた場合においては、これまでの鉄坩堝を用いた実験とは異なり、鉄活量は 1 ではなくなるため、計算によって求める必要性がある。

ここでは、既知の 1873 K における Fe-Cr 合金の $\Delta\bar{H}_i$, $\Delta\bar{S}_i^{ss}$ [8] から

$$\Delta\bar{G}_i^{ss} = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i^{ss} = RT \ln \gamma_i \quad (4-4)$$

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (4-5)$$

の 2 式を用い、今回実験を行った温度について活量 a_{Cr} , a_{Fe} を計算し、これらの計算結果から近似直線の関係式を導出し、今回使用した Fe-Cr 合金坩堝の Cr モル分率 0.17, Fe モル分率 0.83 を代入することにより、Fe-Cr 合金坩堝中のクロム活量、鉄活量を得た。計算結果を以下に示す。

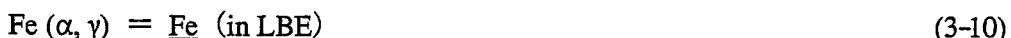
$$a_{\text{Cr}} = 0.24 \quad a_{\text{Fe}} = 0.84 \quad (873 \text{ K}) \quad (4-6)$$

$$a_{\text{Cr}} = 0.21 \quad a_{\text{Fe}} = 0.86 \quad (1073 \text{ K}) \quad (4-7)$$

$$a_{\text{Cr}} = 0.20 \quad a_{\text{Fe}} = 0.83 \quad (1273 \text{ K}) \quad (4-8)$$

4.6.2. クロムとの相互作用の検討

前述より, LBE 中へ鉄が溶解する反応式とその平衡定数は, それぞれ以下の(3-10)式, (3-11)式のように表せる。



$$K_{(3-10)} = \frac{h_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe}}} = \frac{f_{\text{Fe}} [\% \text{Fe}]}{a_{\text{Fe}}} \quad (3-11)$$

(3-11)式の両辺に対数をとり, ステンレス鋼を用いた実験条件のためクロムの溶解を考慮し, $\log f_{\text{Fe}} = e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} [\text{mass \% Fe}] + e_{\text{Fe}}^{\text{O}} [\text{mass \% Cr}] + e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} [\text{mass \% Cr}]$ を代入し整理すると, 以下の(4-9)式のように変形できる。

$$\begin{aligned} \log K_{(3-10)} &= e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} [\text{mass \% Fe}] + e_{\text{Fe}}^{\text{O}} [\text{mass \% O}] + e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} [\text{mass \% Cr}] \\ &\quad + \log [\text{mass \% Fe}] - \log a_{\text{Fe}} \end{aligned} \quad (4-9)$$

$\log K_{(3-10)}$, $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$, e_{Fe}^{O} については3章において既に温度の関数で表されており, a_{Fe} には前節で求めた値を, [mass % Fe], [mass % Cr], [mass % O] に実験結果を代入することにより, (4-9)式から各温度における $e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}}$ を算出できる。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} = -6.4 (\pm 0.2) \quad (873 \text{ K}) \quad (4-10)$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} = -3.0 (\pm 0.2) \quad (1073 \text{ K}) \quad (4-11)$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} = -0.8 (\pm 0.2) \quad (1273 \text{ K}) \quad (4-12)$$

また, $e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}}$ の温度依存式を, Fig. 23 から次式のように決定した。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} = -1.5(\pm 0.1) \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 11.3(\pm 0.2) \quad (873 \text{--} 1273 \text{ K}) \quad (4-13)$$

これより, 測定温度域では $e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}}$ は負の値をとっており, クロムの溶解に伴って鉄の溶解度が上昇し, また温度が低下するに伴い, その相互作用が大きくなる。

5. LBE へのニッケルの溶解度測定

5.1. 実験方法

所定の組成になるよう調整した約 15 g の LBE をニッケル坩堝 (O.D. 15 mm, I.D. 13 mm, L. 50 mm) に充填し、所定の温度にあらかじめ保持しておいた電気抵抗炉の最上段に位置するようアルミナ管 (O.D. 30 mm, I.D. 26 mm, L. 38 mm) に吊り下げ、Ar-5%H₂ ガスを $4.98 \times 10^6 \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (200 ml / min) の流速で試料に吹き付け、炉内を十分に置換した。次に、坩堝を均熱帯部まで下ろし、所定の時間保持した。その後、坩堝を素早く炉内から取り出し、水冷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。但し、実験温度は 873~1273 K とした。

5.2. 実験結果

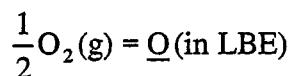
平衡到達の確認は、測定温度中で最も低温である、平衡到達まで最も時間がかかると思われる 873 Kにおいて、43.2 ks(12h)と 86.4 ks(24h)ではニッケル濃度の変化はほぼ見られなかった。このことから、いずれの温度においても保持時間を 86.4 ks(24h)とし、得られた値を溶解度とした。Fig. 24 に LBE 中のニッケル溶解度の温度依存性を示す。これより LBE 中のニッケル溶解度の温度依存式を以下のように決定した。

$$\log(C_{\text{Ni}}/\text{mass \%}) = 1.51 - \frac{1080}{(T/\text{K})} \quad (5-1)$$

6. 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 の鉄溶解度測定ならびにクロム溶解度、ニッケル溶解度測定を行い、以下の知見を得た。

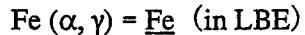
- ① LBE 中における酸素の熱力学的特性について、酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化および酸素の自己相互作用助係数として以下の式を得た。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -88000(\pm 5000) - 5(\pm 6) \cdot (T / \text{K})$$

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -5.7(\pm 0.3) \times 10^6 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 4700(\pm 100) \quad (1223 \sim 1323 \text{ K})$$

- ② LBE 中における鉄の溶解反応の標準自由エネルギー変化、鉄に対する酸素の相互作用助係数、鉄の自己相互作用助係数として次式を得た。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -200(\pm 10) \cdot (T / \text{K}) + 3.3(\pm 0.1) \times 10^5 \quad (873 \sim 1323 \text{ K})$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{O}} = -1.1(\pm 0.1) \times 10^7 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 8700(\pm 100) \quad (873 \sim 1323 \text{ K})$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = -7.6(\pm 0.5) \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 44.1(\pm 0.5) \quad (873 \sim 1323 \text{ K})$$

- ③ これらの算出したデータから鉄一酸素の溶解度曲線を作成し、鉄と酸素の相互溶解特性を明らかにした。本系は各元素間の相互作用が非常に大きく、これらを無視することはできない。

- ④ 溶融 LBE 中の Fe-Cr 間の相互作用助係数として次式を得た。

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}} = -1.5(\pm 0.1) \times 10^4 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 11.3(\pm 0.2) \quad (873 \sim 1273 \text{ K})$$

- ⑤ LBE 中における極低酸素分圧下でのニッケル溶解度の温度依存式として次式を得た。

$$\log C_{\text{Ni}} = 1.51 - 1080 \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (873 \sim 1273 \text{ K})$$

参考文献

- [1] OECD: NEA, IAEA URANIUM 2001, (2001).
- [2] 大蔵省印刷局: 原子力安全白書(平成 7 年度版),(1995).
- [3] H.Sano, T.Fujisawa : JFY2001 Joint Research Report, JNC TY9400 2002-005
- [4] H.Okamoto, : J.Phase Equilibria, 15(3), (1994), 361-362
- [5] 日本金属学会編: 金属物理化学, 丸善, (2000)
- [6] 伊藤聰, 川名俊行 : 資源と素材, D3-6, (2002), 337-338
- [7] B. F. Gromov et al.: The Problems of Technology of the Heavy Liquid Metal Coolants (Lead-Bismuth, Lead)(1998).
- [8] Haltgren et al.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary alloys (1981),700.

Table 1 Experimental conditions for solubility measurement of oxygen into LBE.

No.	Temp., T / K	$p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$	$\log p_{\text{O}_2}$	Time, t / ks	Initial LBE
1	1223	0.0084	-11	21.6	Pb - 57% Bi
2	1223	0.027	-12	21.6	Pb - 57% Bi
3	1223	0.084	-13	21.6	Pb - 57% Bi
4	1273	0.0079	-10	21.6	Pb - 60% Bi
5	1273	0.045	-11.5	21.6	Pb - 60% Bi
6	1273	0.25	-13	21.6	Pb - 60% Bi
7	1323	0.069	-11	10.8	Pb - 60% Bi
8	1323	0.22	-12	10.8	Pb - 60% Bi
9	1323	0.69	-13	10.8	Pb - 60% Bi

Table 2 Comparison of composition of LBE before and after experiment.

No.	Initial	Final
1	Pb – 57.0% Bi	Pb – 55.9% Bi
2	Pb – 57.0% Bi	Pb – 55.4% Bi
3	Pb – 57.0% Bi	Pb – 55.4% Bi
4	Pb – 60.0% Bi	Pb – 58.0% Bi
5	Pb – 60.0% Bi	Pb – 56.5% Bi
6	Pb – 60.0% Bi	Pb – 56.4% Bi
7	Pb – 60.0% Bi	Pb – 56.2% Bi
8	Pb – 60.0% Bi	Pb – 55.9% Bi
9	Pb – 60.0% Bi	Pb – 56.4% Bi

Table 3 Experimental conditions for solubility measurement of oxygen and iron into LBE.

No.	Temp., T / K	$p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$	$\log p_{\text{O}_2}$	Time, t / ks	Initial LBE
1	1223	2.64	-16	21.6	Pb - 58% Bi
2	1223	8.41	-17	21.6	Pb - 58% Bi
3	1273	3.16	-15.2	21.6	Pb - 60% Bi
4	1273	7.92	-16	21.6	Pb - 61% Bi
5	1273	25.0	-17	21.6	Pb - 61% Bi
6	1323	8.64	-15.2	10.8	Pb - 60% Bi
7	1323	21.7	-16	10.8	Pb - 60% Bi
8	1323	68.6	-17	10.8	Pb - 60% Bi

Table 4 Solubility of oxygen and iron in LBE.

	Temp., T / K	P_{O_2} / atm	Oxygen, C_O / ppm	Iron, C_{Fe} / ppm
(A)Fe-FeO	1273	-15	22±5	170±10
	1073	-19	16±5	98±10
	873	-25	17±5	40±10
(B)FeO-Fe ₃ O ₄	1273	-13	15±2	21±5
	1073	-18	16±2	24±5
	873	-24.5	15±2	28±5

Table 5 Solubility of oxygen and iron in LBE.

No.	Method	Temp., T / K	$\log p_{\text{O}_2}$	e_{O}^{Fe}
1	Fe-FeO	873	-24.9	-1198
2	Fe-Fe ₃ O ₄	873	-24.3	-1355
3	Fe-FeO	1073	-19	-237
4	Fe-Fe ₃ O ₄	1073	-17.7	-651
5	CO-CO ₂	1223	-16	-51
6	CO-CO ₂	1223	-17	-79
7	Fe-FeO	1273	-14.9	-67
8	Fe-Fe ₃ O ₄	1273	-13.2	-108
9	CO-CO ₂	1273	-15.2	-27
10	CO-CO ₂	1273	-16	-46
11	CO-CO ₂	1273	-17	-73
12	CO-CO ₂	1323	-15.2	-24
13	CO-CO ₂	1323	-16	-35
14	CO-CO ₂	1323	-17	-69

Table 6 Chemical composition of SUS440C crucible (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
1.02	0.25	0.25	0.023	0.001	0.27	16.16	0.36	81.66

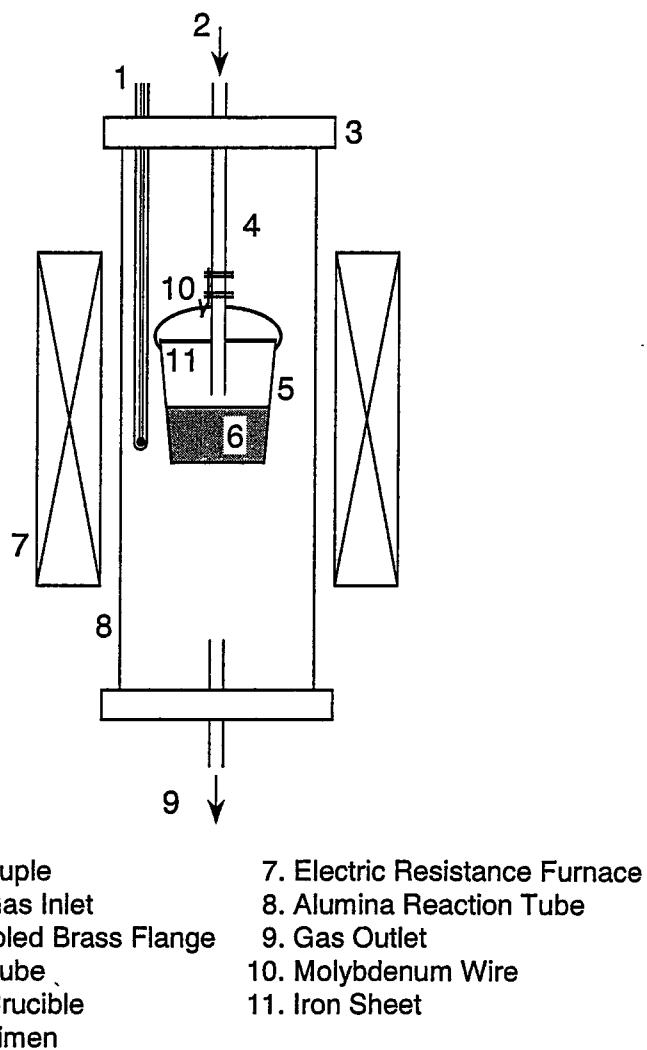


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus for solubility measurement of oxygen into LBE.

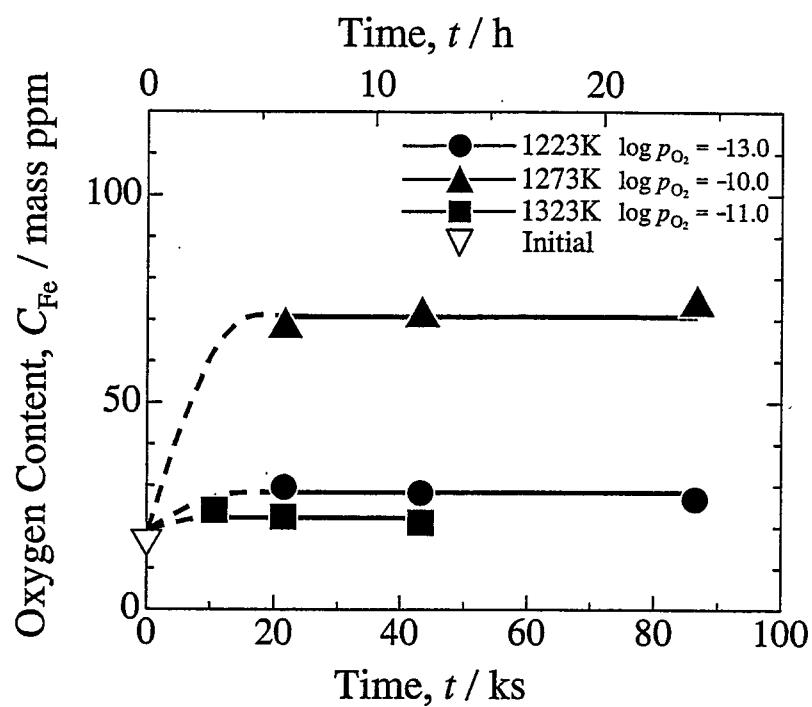


Fig. 2 Time dependence of oxygen content in LBE.

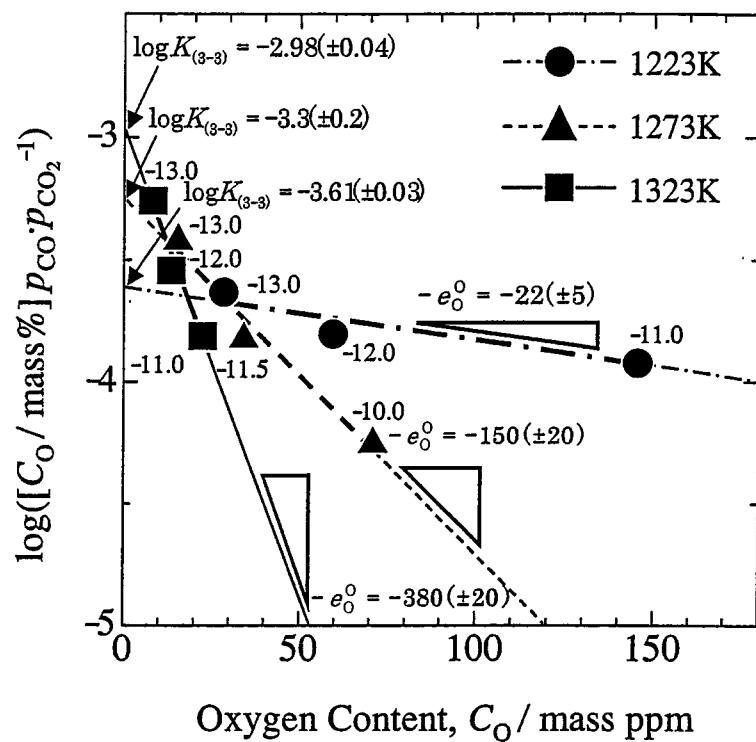


Fig. 3 Relation between $\log([C_O / \text{mass \%}] p_{CO} \cdot p_{CO_2}^{-1})$ and oxygen content in LBE.

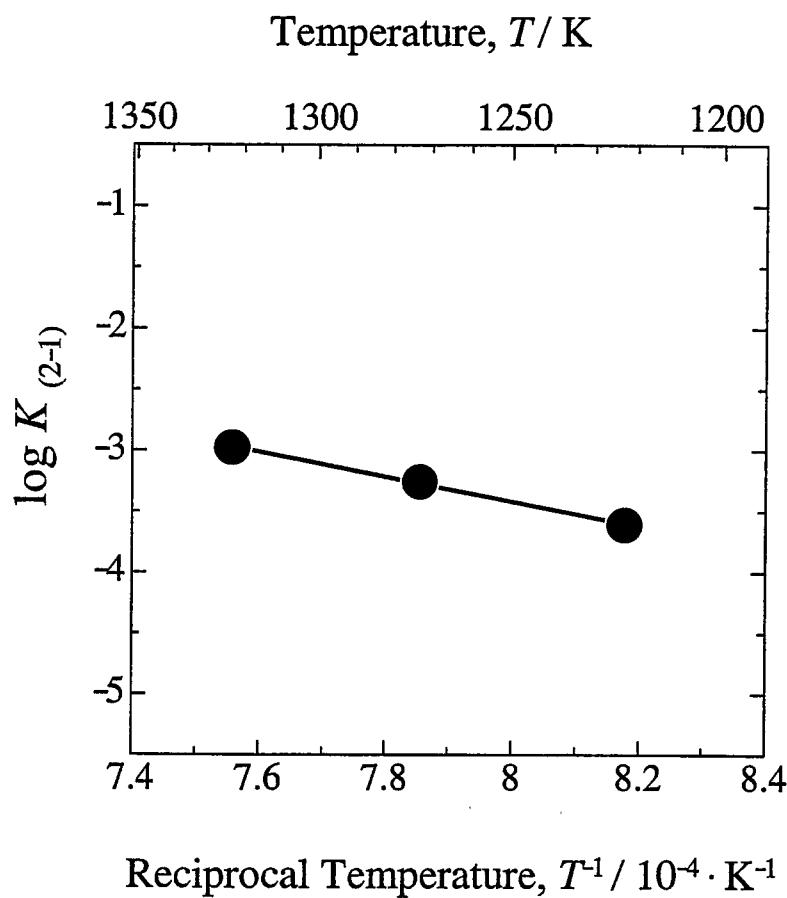


Fig. 4 Temperature dependence of $\log K_{(2-1)}$.

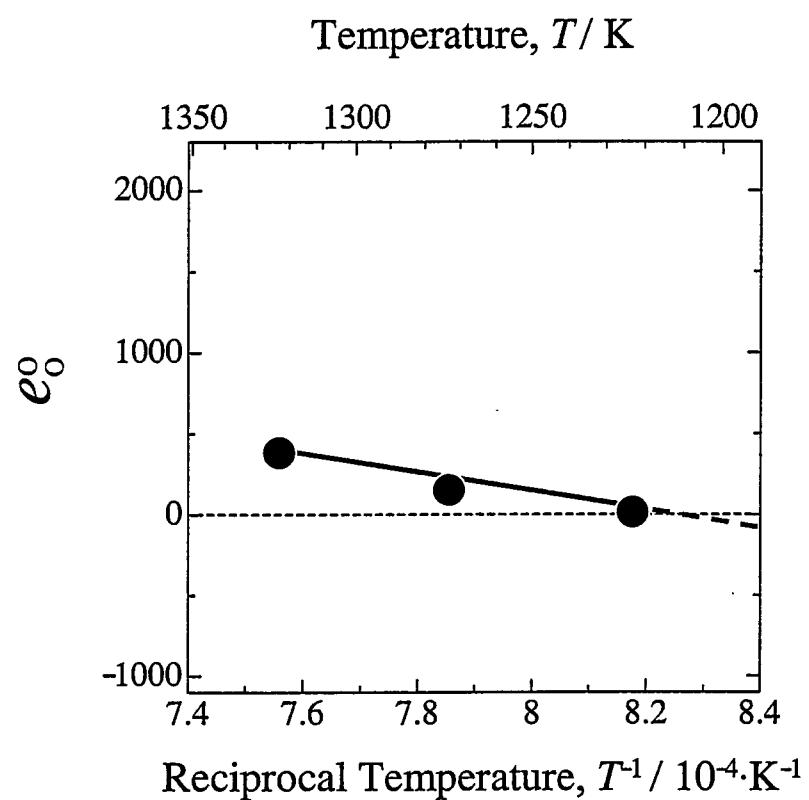


Fig. 5 Temperature dependence of the self- interaction parameter of oxygen.

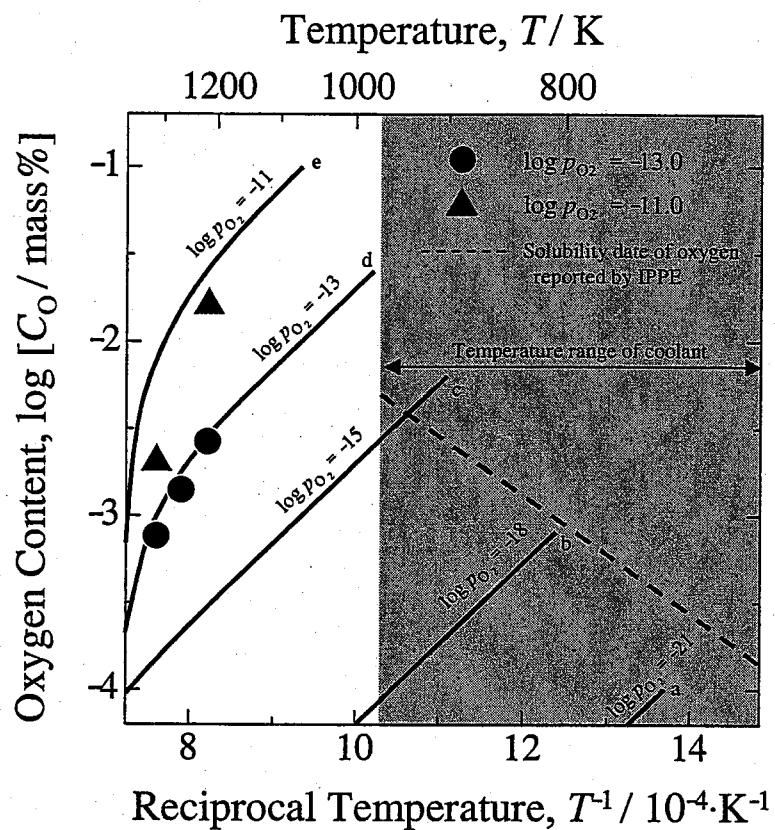


Fig. 6 Experimental date and solubility reported by IPPE.

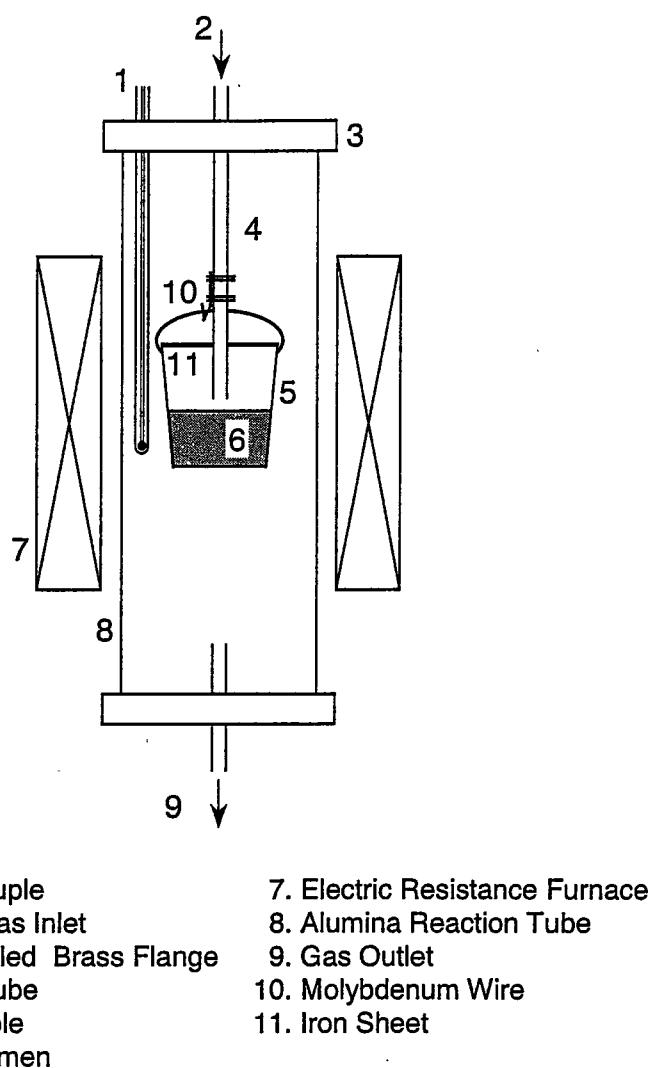


Fig. 7 Schematic illustration of experimental apparatus for solubility measurement of oxygen and iron into LBE.

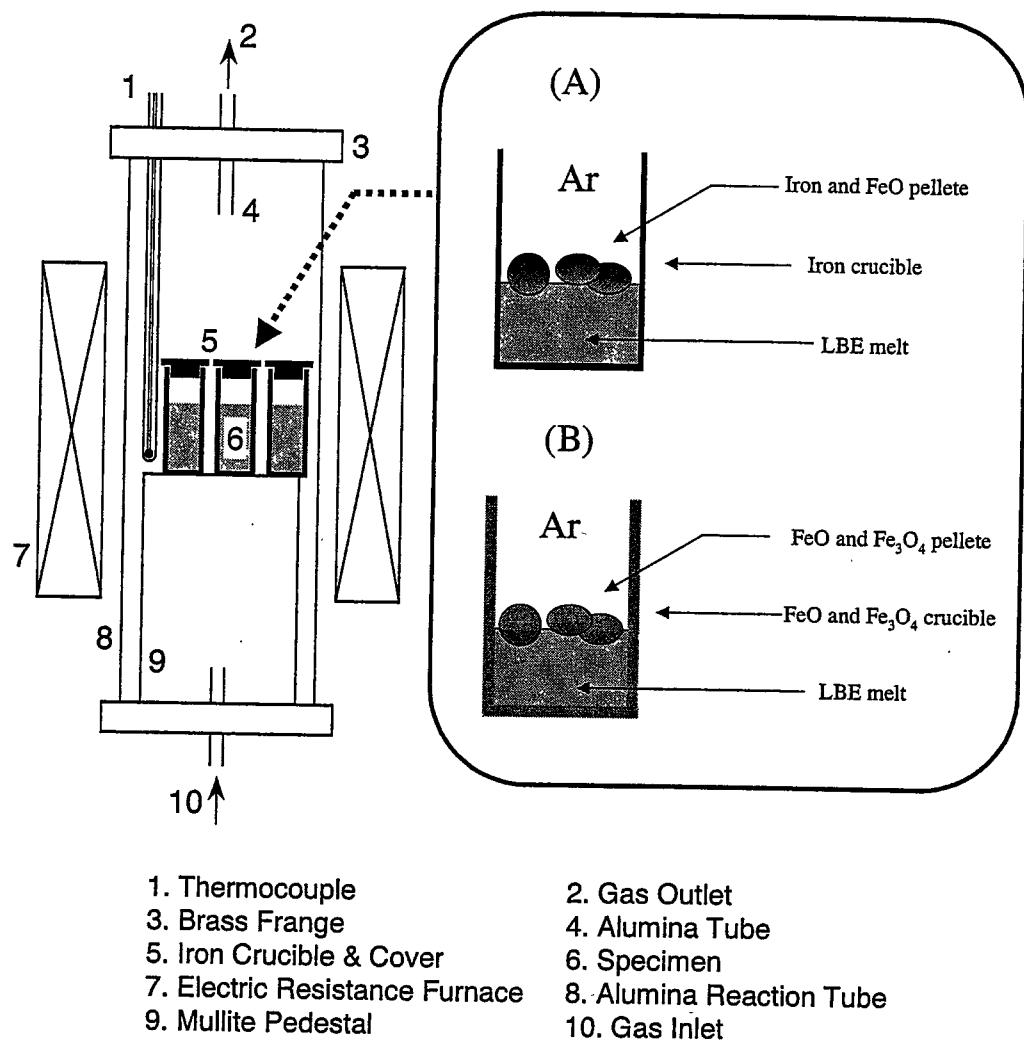


Fig. 8 Schematic illustration of experimental apparatus.

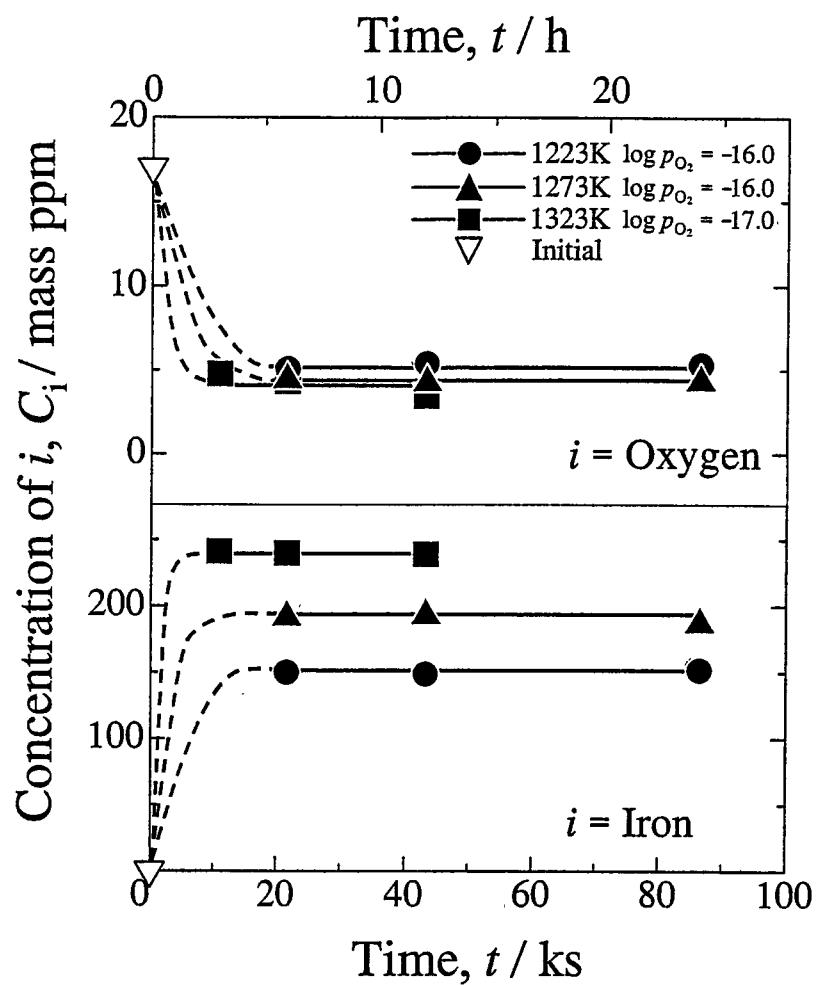


Fig. 9 Time dependence of concentration of oxygen and iron in LBE.

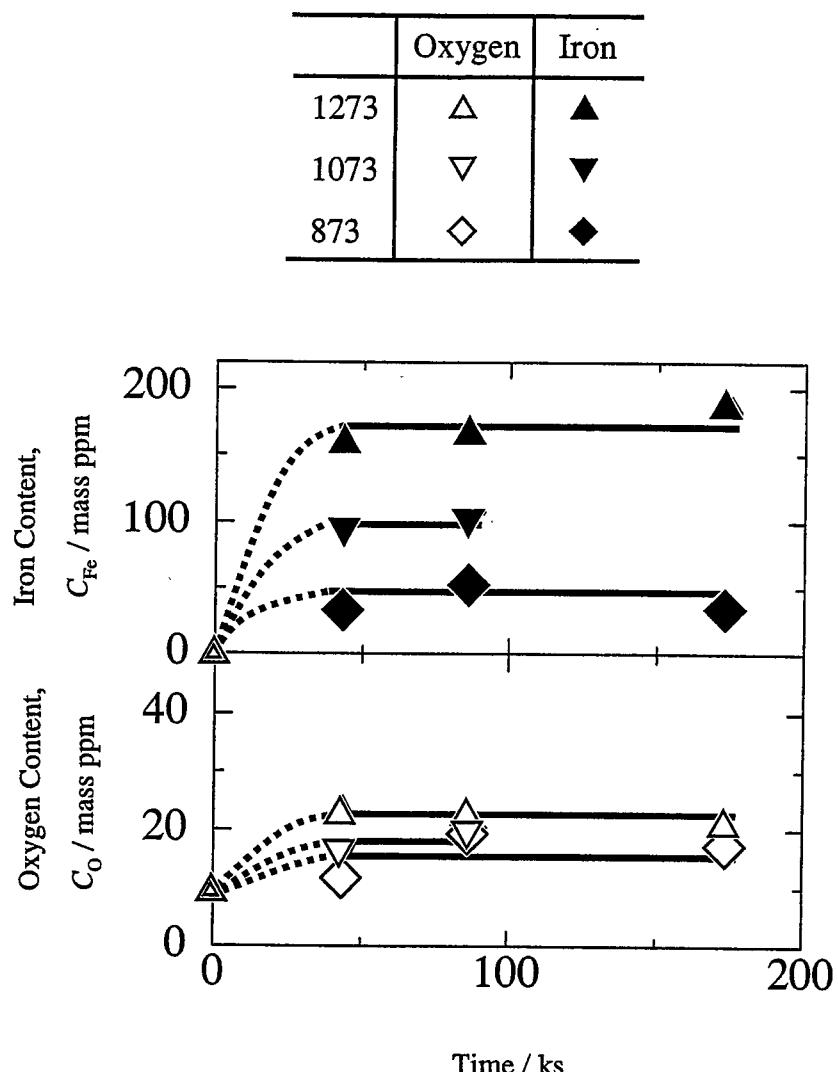


Fig. 10 Time dependence of oxygen and iron content in LBE under the Fe-FeO equilibrium.

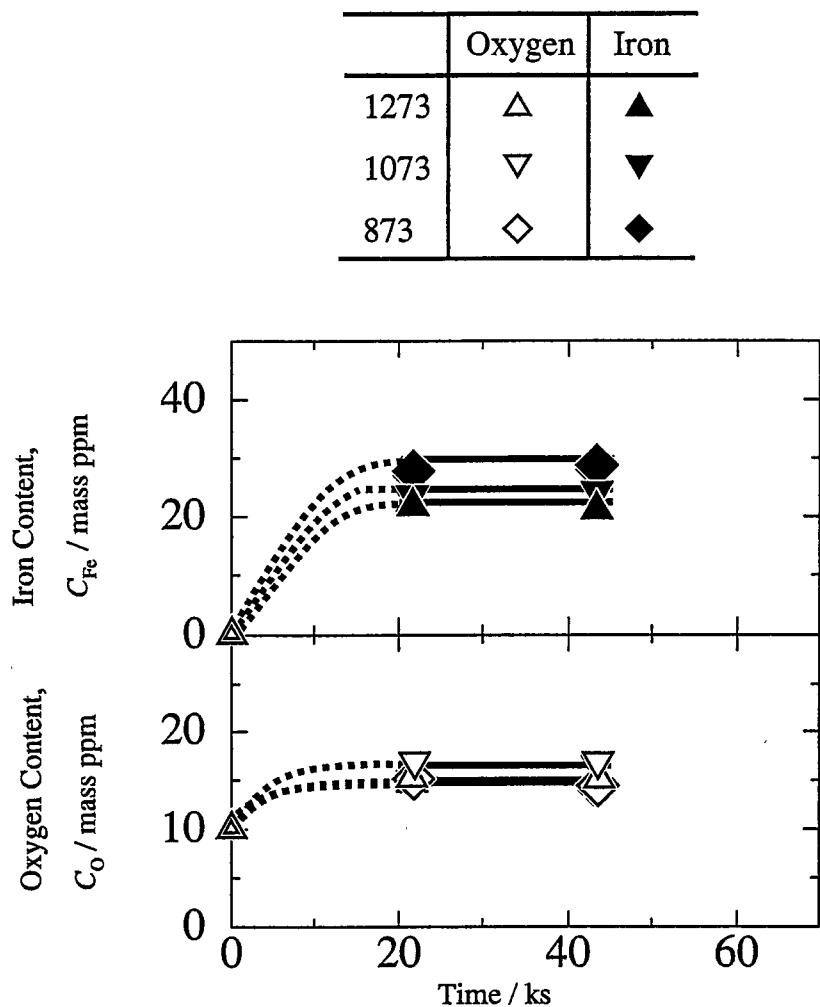


Fig. 11 Time dependence of oxygen and iron content in LBE under the $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ equilibrium.

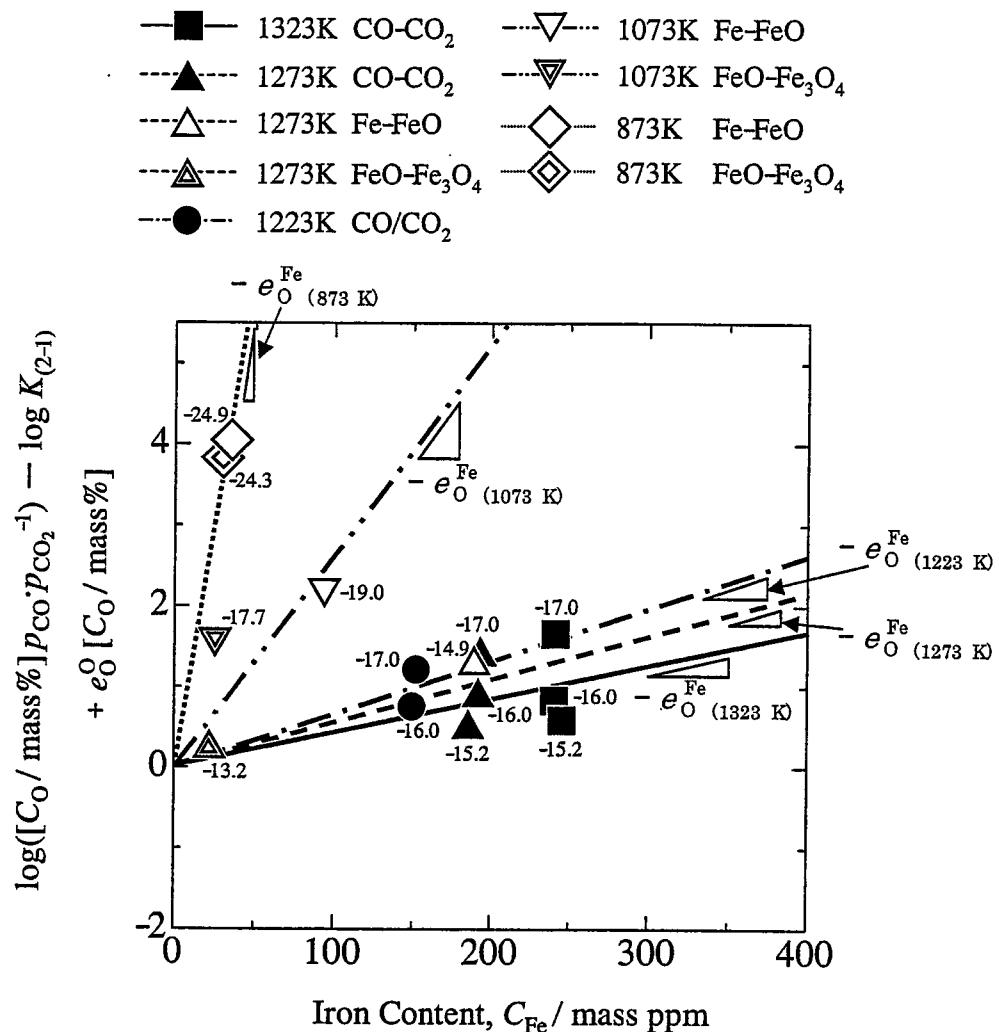


Fig. 12. Relation between $\log([C_O / \text{mass\%}] p_{CO} \cdot p_{CO_2}^{-1}) - \log K_{(2-1)} + e_O [C_O / \text{mass\%}]$ and oxygen content in LBE.

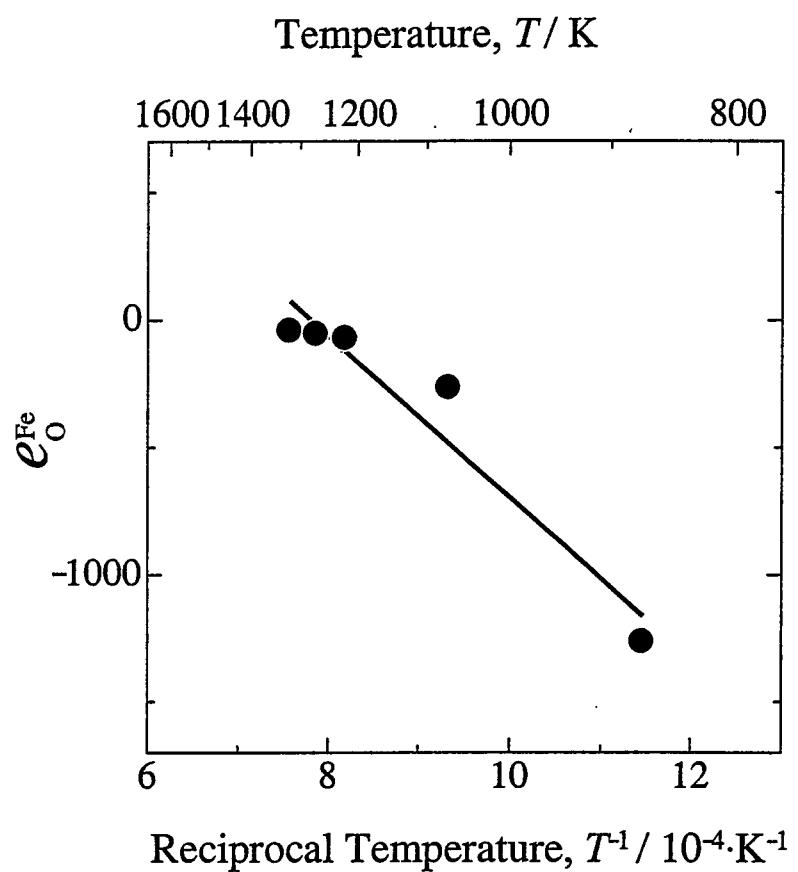


Fig. 13 Temperature dependence of the interaction parameter of iron on oxygen.

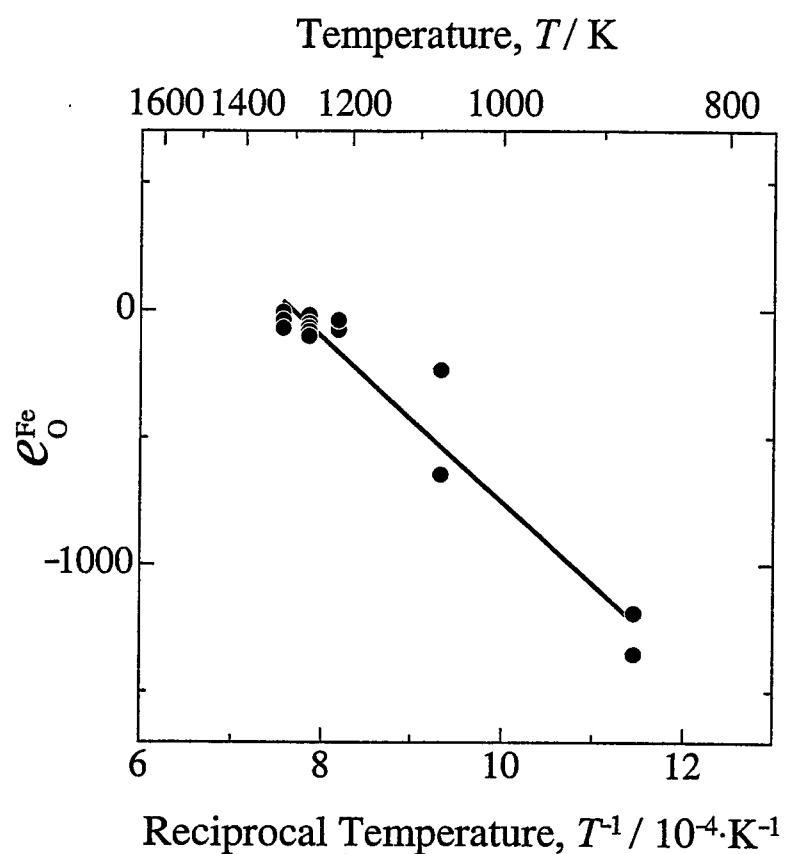


Fig. 14 Temperature dependence of the interaction parameter of iron on oxygen.

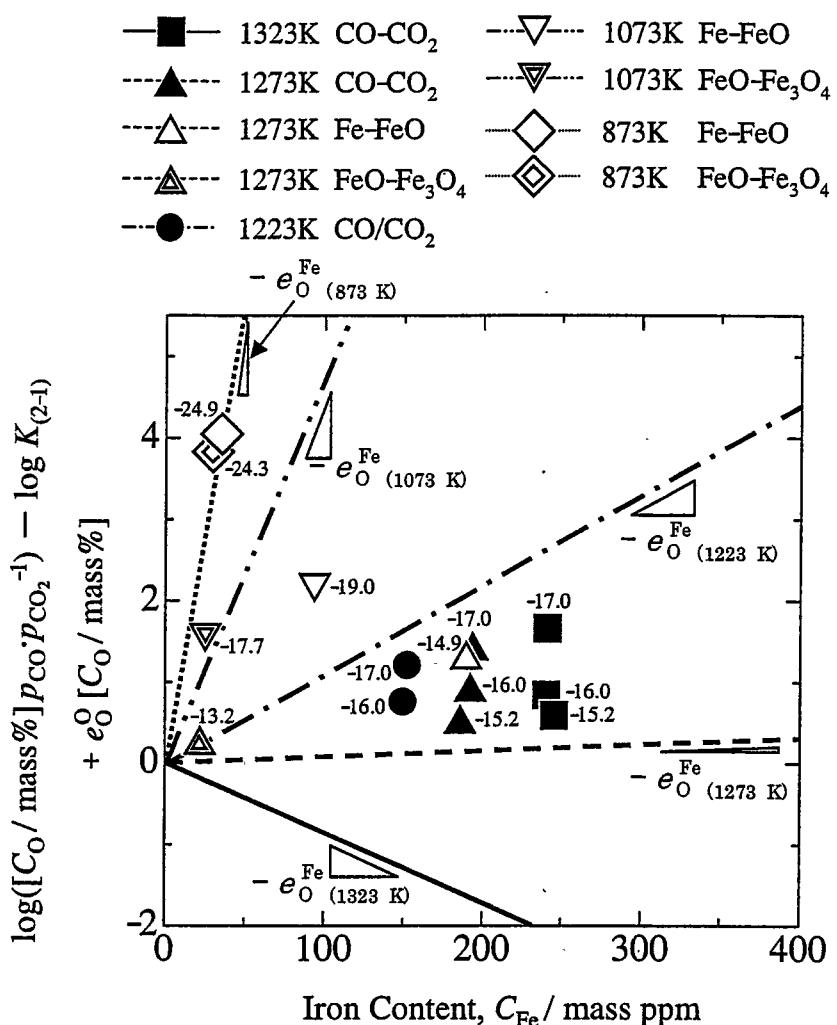


Fig. 15 Relation between experimental date and the interaction parameter of iron on oxygen. (Method (i))

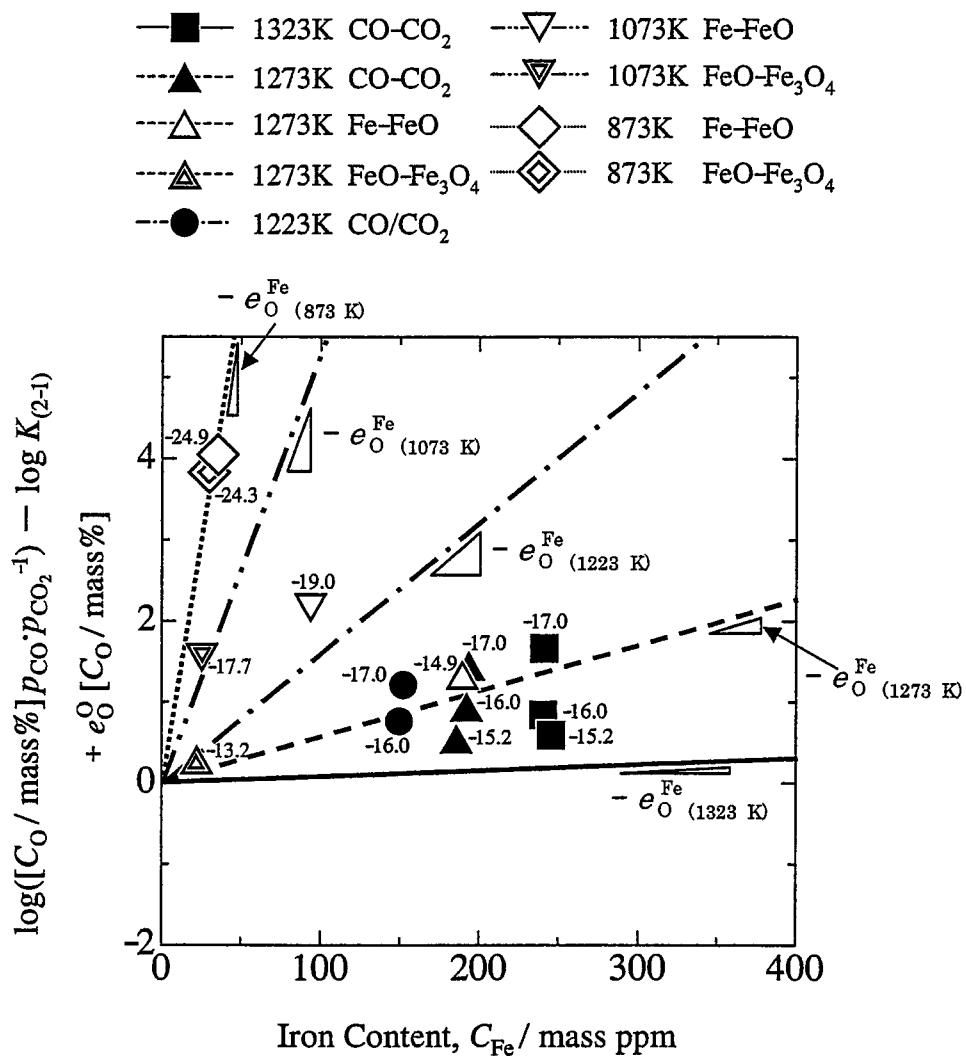


Fig. 16 Relation between experimental date and the interaction parameter of iron on oxygen. (Method (ii))

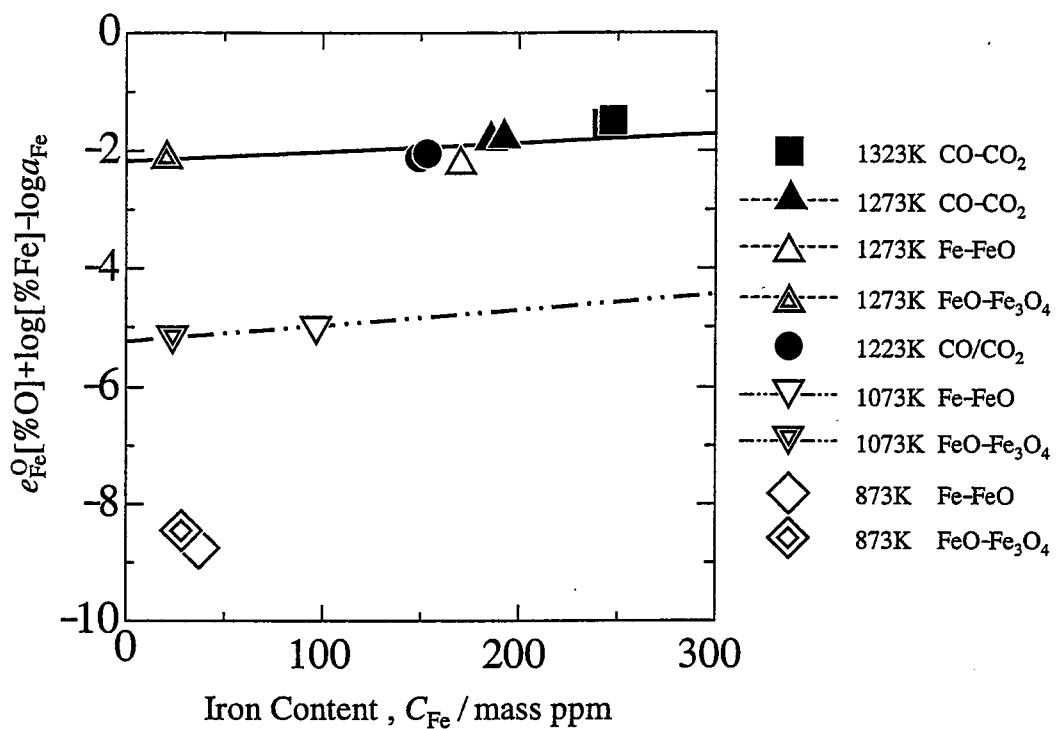


Fig. 17 Relation between $e_{\text{Fe}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + \log [\% \text{Fe}] - \log a_{\text{Fe}}$ and Iron Content.

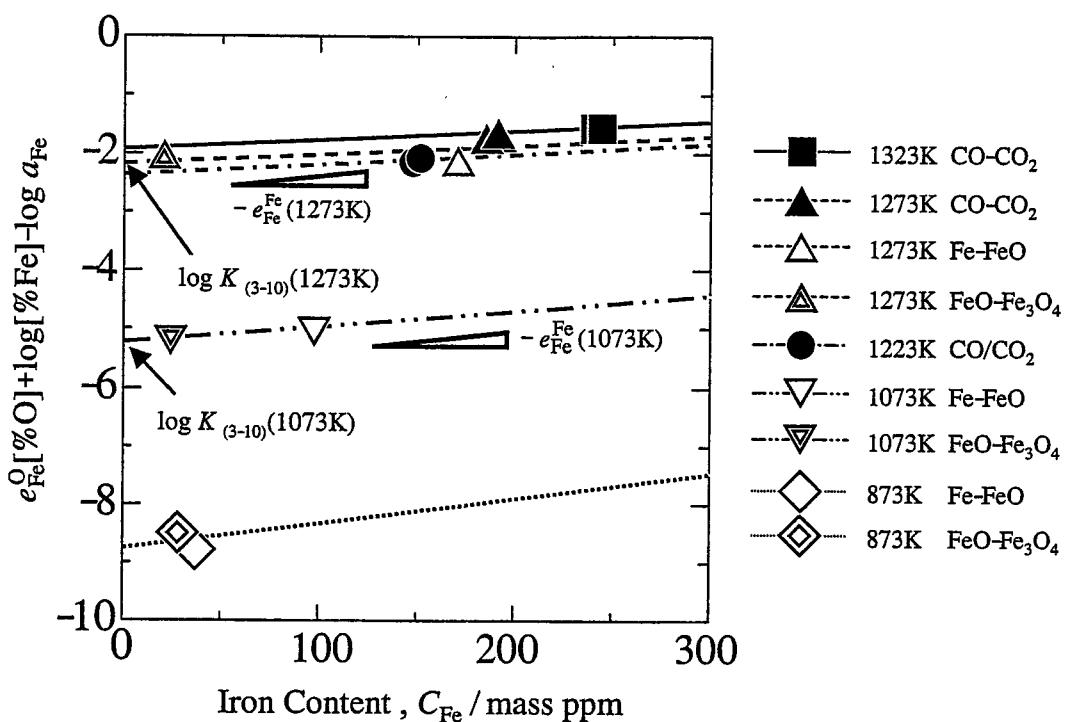


Fig. 18 Relation between $e_{\text{Fe}}^{\text{O}}[\% \text{O}] + \log[\% \text{Fe}] - \log a_{\text{Fe}}$ and Iron Content.

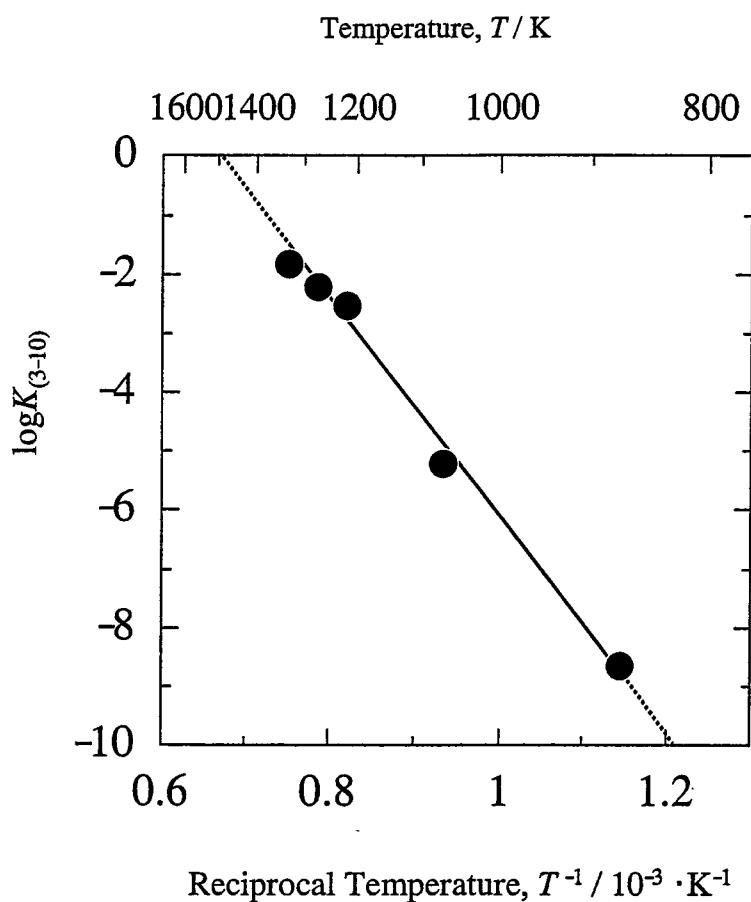


Fig. 19 Temperature dependence of $\log K_{(3-10)}$.

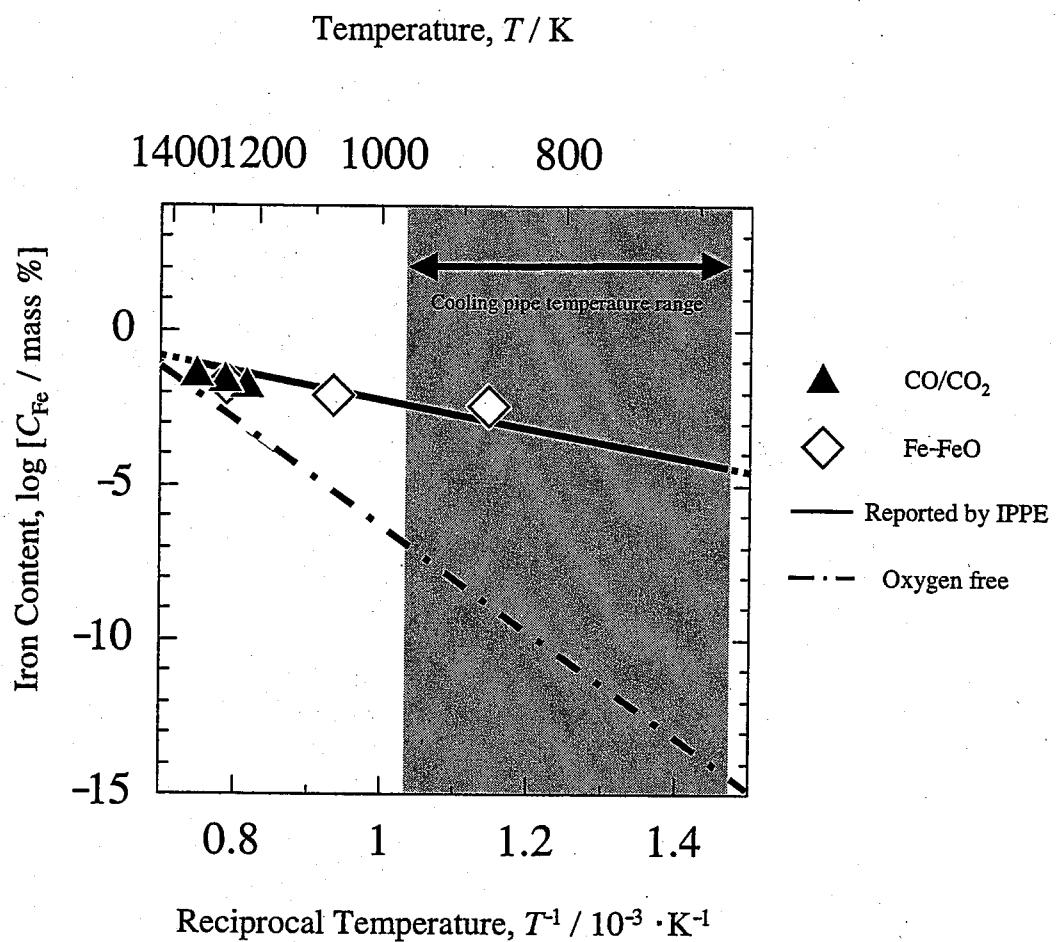


Fig. 20 Experimental data and solubility reported by IPPE.

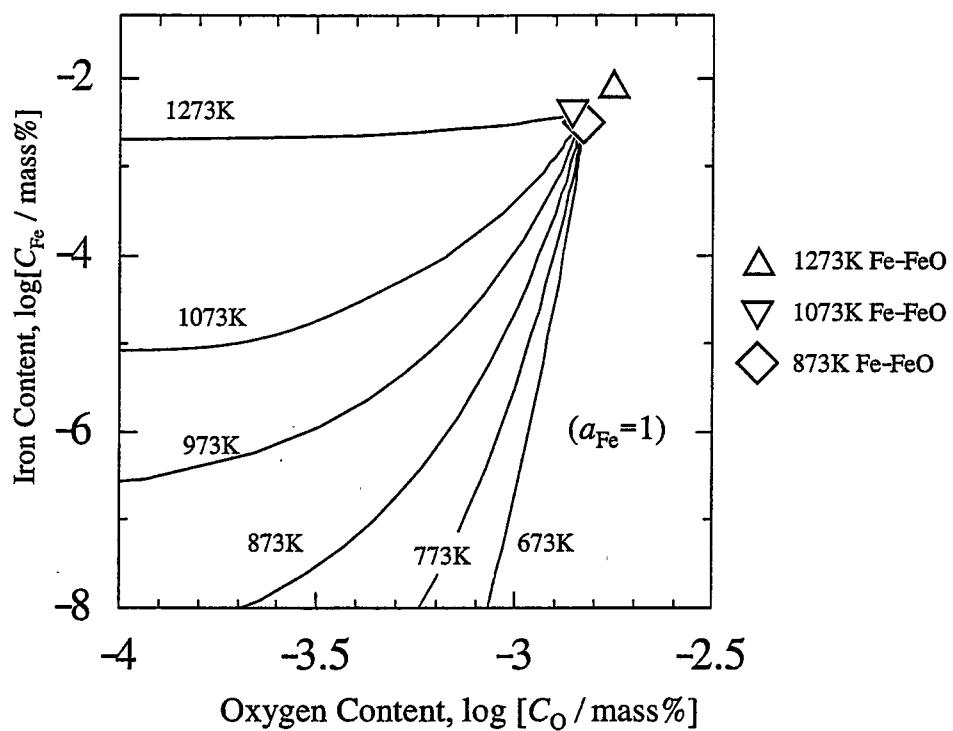


Fig. 21 Effect of oxygen content on the iron solubility.

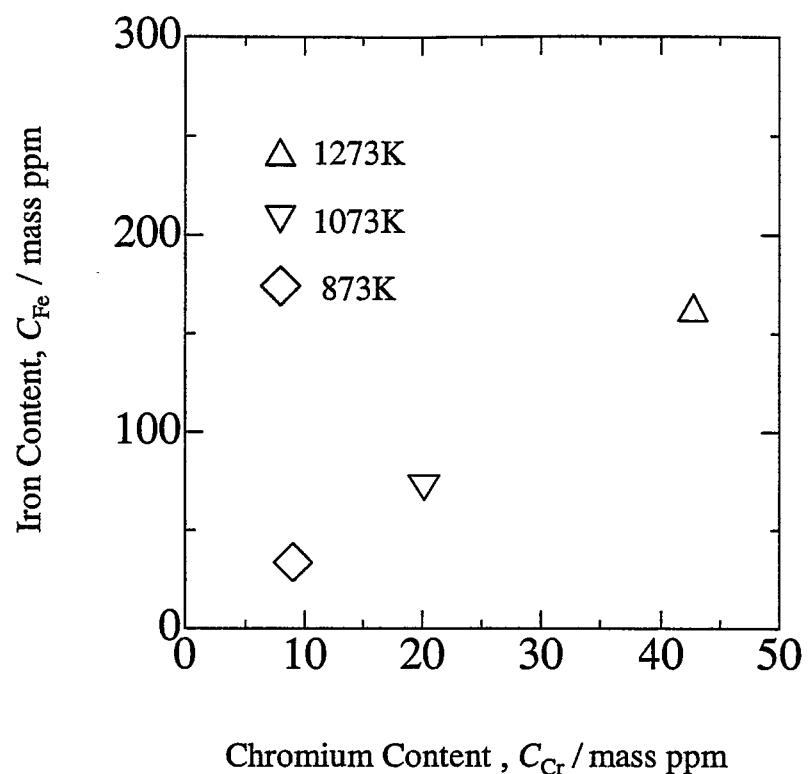


Fig. 22 Relationship between chromium content and iron content in LBE.

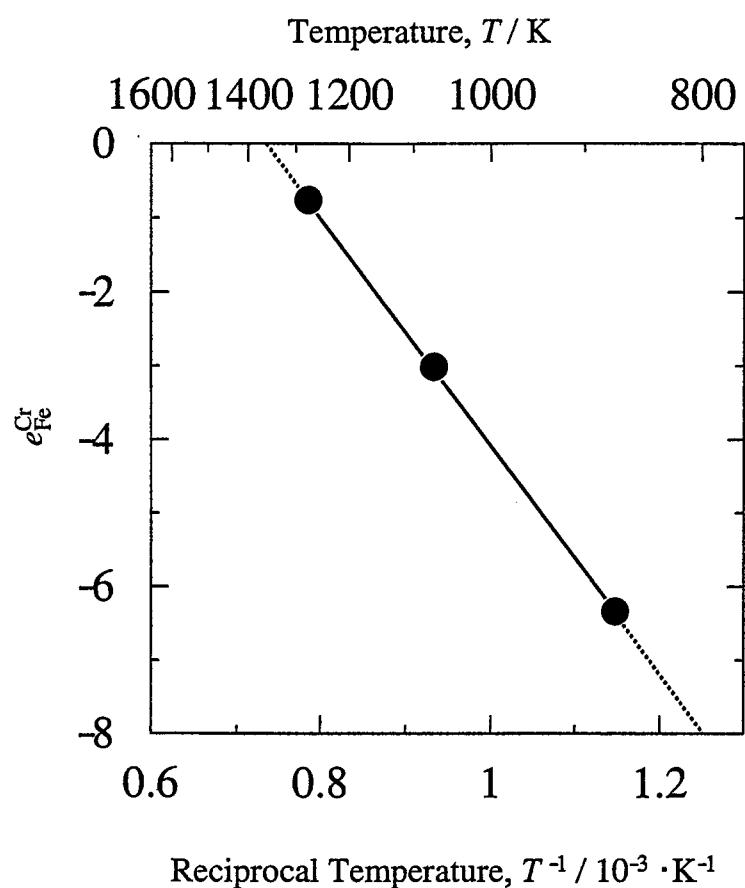


Fig. 23 Temperature dependence of $e_{\text{Fe}}^{\text{Cr}}$.

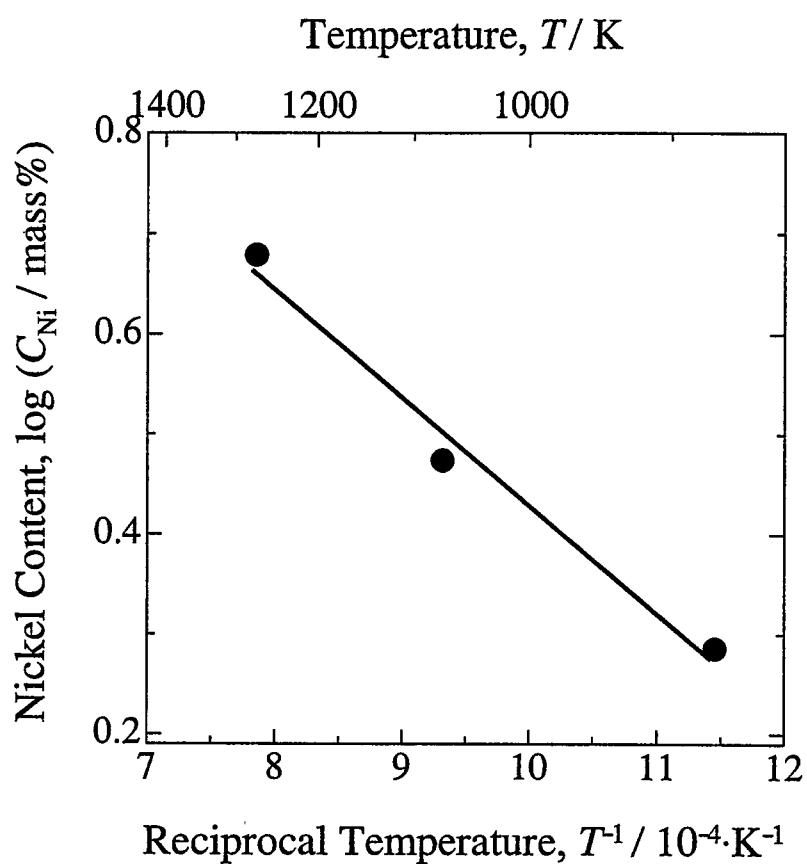


Fig. 24 Relation between nickel content and temperature.