

分置

酸素濃度制御下LBE中溶解度特性評価に関する研究
－液体LBE中の溶解酸素の分析とポテンシャル測定－
【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-Ken 319-1184, Japan

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

2004

【平成 15 年度共同研究成果報告書】

酸素濃度制御下 LBE 中溶解度特性評価に関する研究

—液体 LBE 中の溶解酸素の分析とポテンシャル測定—

大石敏雄*、古川智弘**、青砥紀身**

要 旨

高温鉛ビスマス共晶合金(LBE)中における鉄鋼材料構成元素(Fe, Cr, Ni 等)およびガス成分(O₂, C 等)の溶解度測定データを取得するために、LBE 中酸素濃度と酸素分圧測定技術確立に向けた研究を実施した。

得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 不活性ガス融解一赤外線吸収法により、878K、973K、1023K および 1073K の LBE 中の酸素飽和溶解度を測定した。酸素飽和溶解度は、以下の温度依存式で表された。

$$\log(C_O/\text{mass ppm}) = -4.85 \times 10^3 / T + 7.16 \quad (878 \leq T/K \leq 1073)$$

- (2) ジルコニア固体電解質を用いた固体電池起電力法により、酸素飽和させた LBE 中の酸素分圧と温度の関係を得た。

$$\log(p_{O_2}/P^\circ) = 11.34 - 2.288 \times 10^4 / T \quad (720 \leq T/K \leq 1098)$$

$$\log(p_{O_2}/P^\circ) = 2.87 - 1.359 \times 10^4 / T \quad (1098 \leq T/K \leq 1252)$$

ここで P° は 101325 Pa である。

- (3) これらの結果より、LBE の酸素未飽和溶解時の酸素濃度と酸素分圧の関係を推定し、ポテンシャル相図を作成した。

* 関西大学 工学部 先端マテリアル工学科

** 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.

March, 2004

【JFY2003 Joint Research Report】

**Study on Solubility Properties in Oxygen Controlled
Lead Bismuth Eutectic**

- Analysis and Potential Measurements of Dissolved Oxygen in Liquid LBE -

Toshio OISHI*, Tomohiro FURUKAWA** and Kazumi AOTO**

Abstract

In order to obtain the solubilities of the steel elements (Fe, Cr, Ni etc.) and gases (O₂, etc. including carbon) in high temperature lead-bismuth eutectic (LBE), the research for the establishment of measurement techniques of oxygen analysis and oxygen partial pressure has been performed.

The results are as follows:

(1) Oxygen concentrations in oxygen saturated LBE at 878K, 973K, 1023K and 1073K have been measured using the inert gas fusion method. The oxygen solubility was shown as follows:

$$\log(C_0/\text{mass ppm}) = -4.85 \times 10^3 / T + 7.16 \quad (878 \leq T/K \leq 1073)$$

(2) Oxygen partial pressure in oxygen saturated LBE has been measured using an oxygen sensor of a solid electrolyte conductor (ZrO₂-Y₂O₃). Relationship between the pressure and the temperature was shown as follows:

$$\log(p_{O_2}/P^\circ) = 11.34 - 2.288 \times 10^4 / T \quad (720 \leq T/K \leq 1098)$$

$$\log(p_{O_2}/P^\circ) = 2.87 - 1.359 \times 10^4 / T \quad (1098 \leq T/K \leq 1252),$$

where P° is 101325 Pa.

(3) Based on the results, relationship between oxygen concentration and oxygen partial pressure in oxygen unsaturated LBE has been estimated, and the chemical potential diagram was constructed.

* Department of Materials Science and Engineering, Kansai University

** Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, OEC/JNC

目 次

1 緒言	1
2 LBE 中の溶解酸素分析	2
2.1 はじめに	2
2.2 Pb, Bi および LBE 中の溶解酸素の文献調査	2
2.3 酸素分析	3
2.3.1 各種急冷法における冷却速度の比較	3
2.3.2 Pb の標準試料作製	3
2.3.3 973 K における Pb 中の飽和酸素濃度	4
2.3.4 Bi および LBE の 973 K における酸素飽和試料の作製と酸素分析	4
2.3.5 種々の温度における PbO と平衡する LBE 中の飽和酸素濃度	5
3 LBE-PbO 平衡の酸素分圧測定	7
3.1 はじめに	7
3.2 酸素分圧測定の原理	7
3.3 実験方法	7
3.3.1 固体電解質および試料	7
3.3.2 電極の作製	7
3.3.2.1 標準極の作製	7
3.3.2.2 Pb - PbO および Bi - Bi ₂ O ₃ 電極の作製	7
3.3.2.3 LBE - PbO 電極の作製	7
3.3.3 起電力測定の実験装置および方法	8
3.4 結果および考察	9
3.4.1 Pb - PbO および Bi - Bi ₂ O ₃ の起電力測定	9
3.4.2 Pb - Bi - O 系合金の酸素分圧測定	10
4 酸素未飽和の LBE 中の酸素濃度と酸素分圧の関係	12
5 結言	14
参考文献	15

図表リスト

Table 1 Analytical oxygen concentration in Pb equilibrated with PbO at 973 K
Table 2 Analytical oxygen concentration in Bi equilibrated with Bi₂O₃ at 973 K
Table 3 Analytical oxygen concentration in LBE equilibrated with PbO at 973 K
Table 4 Analytical oxygen concentration in LBE equilibrated with its oxides.

- Fig. 1 Comparison of cooling rates
Fig. 2 Schematic apparatus for quenching of lead or LBE
Fig. 3 Schematic apparatus for quenching of bismuth
Fig. 4 XRD patterns of the oxide equilibrated with LBE at 973K.
Fig. 5 Bi₂O₃ – PbO phase diagram
Fig. 6 Solubility of oxygen in Pb-Bi system at 973K
Fig. 7 Dependencies of oxygen concentrations in LBE on the temperature
Fig. 8 Schematic diagram for EMF measurements of the cell
(-)Pt-LaCrO₃/Pb-PbO/ZrO₂(+Y₂O₃)/Cu-Cu₂O/Pt(+)
or (-)Pt-Ir/Bi-Bi₂O₃/ZrO₂(Y₂O₃)/Cu-Cu₂O/Pt(+)
Fig. 9 Schematic diagram for EMF measurements:
(-)Pt-LaCrO₃/LBE-PbO(+Bi₂O₃)/ZrO₂(+Y₂O₃)/Cu-Cu₂O/Pt(+)
Fig. 10 Relationship between EMF and Temperature of the cell,
(-)Pt-LaCrO₃/Pb-PbO/ZrO₂(+Y₂O₃)/Cu-Cu₂O/Pt(+)
Fig.11 Relationship between EMF and temperature of the cell,
(-)Pt-Ir/Bi-Bi₂O₃/ZrO₂(+Y₂O₃)/Cu-Cu₂O/Pt(+)
Fig.12 Relationship between EMF and temperature of the cell,
(-)Pt-LaCrO₃/LBE-PbO(+Bi₂O₃)/ZrO₂(+Y₂O₃)/Cu-Cu₂O/Pt(+)
Fig.13 Relationship between oxygen concentration and oxygen potential in liquid LBE

1 緒言

原子炉冷却材は燃料の核分裂反応によって生じた熱を燃料から運び出すとともに、燃料を冷却して安全に保つ役目を持っている。原子炉に用いる冷却材は通常の冷却材に要求される化学的、物理的、熱的性質、安全性、経済性などのほかに、核的性質、放射線特性が要求されている。原子炉用冷却材として必要な性質は

- (1) 高い熱伝導性を有し、熱的に安定であること。
- (2) 中性子吸収断面が小さいこと。
- (3) 高い沸点と低い融点を有すること。
- (4) 放射線に安定であること。
- (5) 腐食性が少ないこと。
- (6) 誘導放射能が低いこと。
- (7) 爆発、毒性など危険が少ないこと。
- (8) 入手しやすく経済的に安価であること。
- (9) 循環時のポンプ動力が少ないこと。

と言われている。

現在、Pb-Bi 共晶合金(Lead Bismuth Eutectic ; LBE と記す)は高速増殖炉の Na に代わる冷却材として有望視されている。この合金はその共晶組成(55.5 mol% Bi)の融点が 127.5 °C (400.7 K)であり、Na のそれ(97.8 °C、371.0 K)に比較しても大差がなく、液体金属冷却材として優れた可能性が指摘されている。

LBE 冷却材を使用する原子力関連の装置を開発するために解決すべき課題の一つが LBE 中での鋼材腐食の問題である。液体金属中の腐食は、鋼材成分が液体金属に溶解することにより生ずる。冷却材としての使用を考慮した場合、液体金属は装置内を循環し、温度差が生ずる。このため、溶解度に起因した質量移行(高温部での溶解と低温部での析出)を生じ、鋼材腐食が連続的に進行する。この鋼材腐食は LBE 中に溶け込んでいる酸素濃度に依存すると考えられる。

そこで本研究は LBE 中の酸素濃度と酸素分圧の関係を明らかにすることを目的とし、

- 1) LBE 中の酸素濃度分析法の確立
- 2) LBE 中の酸素濃度と酸素分圧の関係

に関する実験および考察を行った。

2 LBE 中の溶解酸素分析

2.1 はじめに

金属中の酸素分析は通常「不活性ガス溶解赤外線吸収法」により行われている。本研究においても同原理による堀場製作所製の酸素・窒素同時分析装置(EMGA 620W)を用いて行った。本研究で対象としているLBEの構成元素であるPb, Biともに融点が低く、沸点も比較的低い(Pb:融点327°C、沸点1750°C Bi: 融点271°C、沸点1564°C)。したがって、分析に際してニッケルまたは錫などの浴を用いて、試料金属(Pb, Bi または Pb-Bi 合金)の蒸気圧を下げる必要があるため、パワーを下げ、試料の最高到達温度を出来るだけ低くする必要がある。しかしながら、本装置は酸素を CO ガスとして抽出する必要があり、ブードア反応を考慮すると、1500~1700°C(1773 ~1973 K)の酸素抽出温度が必要ではないかと考えられる。さらに酸素濃度一定の標準試料が存在しないため、基準となる酸素濃度既知の標準試料の作製が必要になる。以上のことから、本研究では酸素濃度既知の標準試料の作製を行い、分析条件を決め Pb, Bi および LBE の飽和酸素濃度を求めた。

2.2 Pb, Bi および LBE 中の溶解酸素の文献調査

Pb-PbO, Bi-Bi₂O₃ および LBE-PbO 平衡におけるそれぞれの液体金属中の酸素の溶解度 Co(mass %)は文献によると、

[Pb – PbO 平衡]

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{5201}{T} + 3.34 \quad (601 - 1073 \text{ K})^1)$$

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{5240}{T} + 3.438 \quad (600 - 1153 \text{ K})^2)$$

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{5000}{T} + 3.2 \quad (673 - 973 \text{ K})^3)$$

[Bi – Bi₂O₃ 平衡]

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{4820}{T} + 3.26 \quad (545 - 979 \text{ K})^1)$$

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{4937}{T} + 2.995 + \left(\frac{2322}{T} - 1.14 \right) \times (\text{mass}\% O) (1073 - 1673 \text{ K})^4)$$

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{3400}{T} + 1.480 \quad (673 - 1023 \text{ K})^5)$$

[LBE- PbO 平衡]

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{3400}{T} + 1.2 \quad (673 - 973 \text{ K})^3)$$

で与えられている。したがって Pb-PbO 平衡においては、973 K でそれぞれ 99¹⁾, 113²⁾および 115 mass ppmO³⁾、Bi - Bi₂O₃ 平衡においては同じく 973 K でそれぞれ 202¹⁾, 86⁴⁾および 97 mass ppmO⁵⁾と計算される。文献値間の一致はよくないが、Pb-PbO 平衡においては 100 mass ppm O 程度、Bi - Bi₂O₃ 平衡においては 100~200 mass ppmO 程度と見積もれる。また、LBE - PbO 平衡においては、973 K では 51 mass ppmO³⁾と計算され、Pb-PbO 平衡、Bi-Bi₂O₃ 平衡の場合に比べ酸素濃度がかなり小さくなっているが、実際には Pb-PbO 平衡の酸素濃度と Bi - Bi₂O₃ 平衡のそれの中間程度の値をとるものと予想される。したがって本研究では、まず 973 K における飽和溶解酸素濃度が文献値間で比較的良く一致している Pb を用いて標準試料を作製し、最適分析条件を調査した。

2.3 酸素分析

2.3.1 各種急冷法における冷却速度の比較

これまでに各種方法で溶解・急冷を行い、酸素分析値とそのばらつきを考察し、Pb および Bi の酸素飽和溶解試料の作製方法を検討してきた。その際、冷却速度が遅ければ試料内に温度差が生じ、酸素濃度が均一な試料が得られない。そこで、金属に LBE を用い各種急冷法における冷却時間を測定し評価した。試料は次の3つの方法を用いて溶解し、石英管を氷水中に浸漬することにより冷却した。

- ① 石英管内で金属を直接溶解する。
- ② 石英管内にアルミナ製タンマン管を入れ、その中で金属を溶解する。
- ③ ②に加えて、冷却時の熱伝導を促進するため、石英管とアルミナタンマン管の間隙に Sn 粒を入れる。

実験はクロメル-アルメル熱電対を試料金属(LBE)の中心部に設置し、モバイル型レコーダー(NR1000)を取り込み、熱分析ソフト(Time - Temperature Curve Analysis System)を用いて試料温度の冷却過程を 973 K から LBE の凝固点以下まで連続的に測定することにより行った。

冷却曲線の結果を Fig. 1 に示す。①の方法が最も冷却速度が早く、約 15 s で 400 K に達した。③がそれに続き、約 30 s であった。本結果より石英管内に直接金属を入れ、溶解する方法が最適であるが、Pb および LBE に対しては平衡させる酸化物に PbO (LBE と平衡する酸化物に関しては後述する) を用いるため、PbO と SiO₂ の反応が懸念され、不適当と判断し、③の冷却法を採用し、Bi に対してのみ①の方法を用いた。

2.3.2 Pb の標準試料作製

出発原料として三菱マテリアル(株)製電解鉛を用いた。装置概略図を Fig. 2 に示す。溶解用るつぼにはニッカト一製のアルミナタンマン管(15 O.D. × 12 I.D. × 100 mmH)を用いた。

まず、タンマン管に約 25 g の Pb を入れ、大気中、670 K で Pb を溶解後、石英管を炉外へ取り出し空冷を行った。冷却後の Pb の表面に予め直径 10 mm, 厚さ 2 mm 程度の円板状に圧

粉成型した PbO を置き、図に示すようにタンマン管を石英製反応管内に設置した。この際、アルミナタンマン管と石英製反応管の間隙に Sn 粒を入れ、冷却時の熱伝導を促進するようにした。

加熱には SiC を発熱体とする電気炉を用いた。予め 973 K に加熱保持された電気炉に Ar 置換後、真空引きをおこなった石英製反応管を挿入し、54 ks 保持した。冷却は石英製反応管を炉から素早く取り出し、氷水中に浸漬することにより行った。

反応管およびタンマン管を割って Pb を取り出した。得られた塊状 Pb の上端および下端部をそれぞれ 5 mm 程度切捨て、側面も 4 方向を切り落とし、ほぼ直方体の試料から 1 個 0.5 g 程度をできるだけ多く切り出し分析に供した。

2.3.3 973 K における Pb 中の飽和酸素濃度

酸素分析は堀場製作所製の酸素・窒素同時分析装置 (EMGA 620W) を用いて行った。分析条件は以下の通りである。

試料洗浄液:HCl (1 + 3)

洗浄時間:10 秒

試料重量:0.3~0.8 g

抽出温度:1773, 1873 K

浴金属:Sn (Sn のモル分率 $x_{Sn} \approx 0.6$)

抽出温度についてはすでに報告しているように、Pb, Bi の蒸気圧と Boudouard 反応を考慮し、1773 および 1873 K で分析を行った。また、Sn 浴は Pb および Bi の蒸気圧を下げるために用いている。

Table 1 に酸素分析結果を示した。試料の上部から試料番号を付しているため、小さい番号は試料塊の上部の、大きい番号は下部の酸素濃度に対応している。この結果では試料位置による酸素濃度のばらつきは無視できるものと思われる。また、抽出温度が高い (1873 K) 方が若干高い分析値を示しているが、分析誤差内にあると考えても差し支えないと思われる。

以上のことより、冷却法を含む本酸素分析法は満足できるものと判断した。

2.3.4 Bi および LBE の 973 K における酸素飽和試料の作製と酸素分析

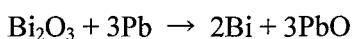
Pb について Bi の酸素飽和溶解試料の作製を行った。前述したように、Bi₂O₃を共存させた Bi を石英管内で直接溶解し、石英管ごと氷水に入れて急冷するという方法で酸素飽和試料を作製した。

Bi の溶解の装置図を Fig. 3 に示す。Bi₂O₃ は圧粉成形が困難であったため、1273 K で Bi₂O₃を内径 7 mm のジルコニア坩堝内で溶解し、凝固させた後にジルコニアごと輪切りにしたものを使いた。

粒状 Bi 約 25 g を石英管(外径 16 mm, 内径 13 mm, 長さ 500 mm, 丸底)に入れ、大気下、973 K で一旦溶解後空冷した Bi の上部に上記手順で作製したリング状のジルコニアで固定された

Bi_2O_3 を置いて、真空引きとアルゴン置換を行った後、973 K に保持した炉に挿入し、36 ks 保持した。その後、Pb の場合と同様の手順で水中急冷を行った。

LBE に対しては平衡する酸化物の組成を決める必要がある。本研究では出発物質として LBE と PbO を用いた場合と、LBE と Bi_2O_3 を用いた場合の平衡後の酸化物の種類について検討した。両酸化物とも 973 K で 36 ks 保持した。冷却後の酸化物の X 線回折測定結果を Fig.4 に示す。出発物質が PbO の場合、PbO のピークのみが認められた。また、 Bi_2O_3 を出発物質にした場合、PbO のピークに加えて、 Bi_2O_3 の最強ピークがわずかに認められた。さらに、冷却後の LBE の蛍光 X 線分析で合金の組成が Bi の高濃度側に移行していた。以上の事実より、973 K において



の置換反応が起こったものと考えられる。

PbO - Bi_2O_3 の状態図を Fig. 5 に示す⁶⁾。Fig. 5 によると、973 K において PbO と Bi_2O_3 が共存することはあり得ない。したがって、上記置換反応が完全に行われなかつたか、冷却時に何らかの反応により Bi_2O_3 が析出したのではないかと考えられるが、詳細は現段階では明らかでない。いずれにしろ、PbO を出発試料とした場合には、完全に PbO のピークのみであったため、LBE と平衡する酸化物は状態図から Bi_2O_3 がわずかに溶け込んだ PbO の固溶体であると判断し、LBE と平衡させる初期酸化物として PbO を用いることにした。

LBE の溶解、急冷方法は Pb および Bi の場合と同じであるが、異なる点は、LBE 合金の前溶解の際、合金の均一化を促進するためアルミナ保護管で溶湯を攪拌したことである。なお試料質量は全量で約 25 g になるように Pb と Bi を秤量した。

Bi および LBE 中の 973 K における飽和酸素の分析結果を Tables 2 および 3 にそれぞれ示した。また、Fig. 6 には横軸に合金組成をとり、Pb, Bi および LBE の酸素分析結果を示した。

酸素濃度は上に凸の形状を示している。また比較のため同図には純 Pb と純 Bi に対して他の研究結果の値も示した。純 Bi に対しては Otsuka ら¹⁾に近い値となった。

2.3.5 種々の温度における PbO と平衡する LBE 中の飽和酸素濃度

973 K における分析値の信頼性を確認することを兼ねて、878, 1023 および 1073 K における飽和酸素濃度測定を行った。試料作製のための実験操作は 973 K におけるものと同様である。この場合も出発試料として LBE と PbO を用いたが、各温度の急冷後の酸化物の粉末 X 線回折結果からすべて PbO のピークのみであることを確認している。Table 4 に酸素の分析結果を、また、Fig. 7 に酸素濃度の対数を温度の逆数に対して示した。図から明らかなように酸素濃度の対数は $1/T$ に対して良好な直線関係を示している。最小二乗法により次に示す直線回帰式を得た。

$$\log(C_o / \text{mass ppm}) = 7.16 - \frac{4.85 \times 10^3}{T} (\pm 0.003) \quad (878 \leq T/K \leq 1073) \quad (1)$$

式(1)を用いて低温に外挿すると、573 K で 0.05, 673 K で 0.90, 773 K で 7.7 mass ppmO を得

る。

3 LBE-PbO 平衡の酸素分圧測定

3.1 はじめに

LBE 合金中の酸素の溶解量と酸素分圧の関係を調べることを最終目的とし、イットリアで安定化されたジルコニア固体電解質を用いた電気化学的方法により昨年度に引き続き、まず Pb-PbO および Bi-Bi₂O₃ 平衡の酸素分圧測定を行い、本法の信頼性を確認した後、LBE と酸化物との平衡酸素分圧の測定を行った。LBE と平衡する酸化物について検討した結果、すでに述べたように LBE と PbO を出発試料とした場合には X 線回折では PbO 以外の酸化物は認められなかった。

3.2 酸素分圧測定の原理

昨年度の報告書に詳細に述べているので、割愛する。

3.3 実験方法

3.3.1 固体電解質および試料

本研究では固体電解質はニッカトー(株)製の安定化ジルコニア(0.92 ZrO₂ - 0.08 Y₂O₃, Yttria Stabilized Zirconia YSZ)であり、形状は外径 8 mm, 内径 6 mm, 長さ 80 mm のタンマン管を用いた。また、使用した試薬を Table 5 に示す。

3.3.2 電極の作製

3.3.2.1 標準極の作製

本研究で構成したいずれの電池の場合も、標準極として Cu - Cu₂O 粉末混合物を用いた。Cu - Cu₂O 平衡試料は、平衡後にモル比で Cu : Cu₂O = 1 : 1 の組成になるように、Cu と CuO 粉末を質量比で Cu : CuO = 6.1 : 3.9 の組成で秤量した後、メノウ乳鉢で十分混合したもの用いた。実験後 X 線回折測定により Cu および Cu₂O の 2 相であることを確認した。

3.3.2.2 Pb - PbO および Bi - Bi₂O₃ 電極の作製

直径約 5 mm の粒状 Bi と厚さ約 1 mm の板状 Pb を約 5×5 mm の正方形に切断したものを、アセトン浴中で超音波洗浄して実験に供した。Pb - PbO および Bi - Bi₂O₃ の電極の場合、Pb あるいは Bi を約 60 g, PbO あるいは Bi₂O₃ を約 3 g 用いて電極を構成した。

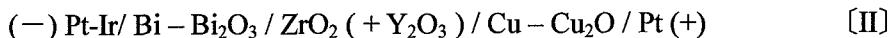
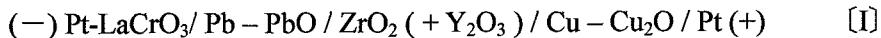
3.3.2.3 LBE - PbO 電極の作製

LBE - PbO 電極は、アセトン中で超音波洗浄した Pb 44.8 g と Bi 55.2 g を混合し共晶合金とした。PbO は約 6 g を用いた。

3.3.3 起電力測定の実験装置および方法

(a) Pb - PbO および Bi - Bi₂O₃ 系

本実験で使用した装置図を Fig. 8 に示す。構成したそれぞれの電池は



である。

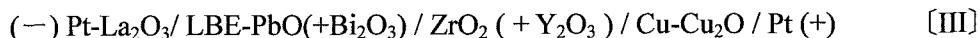
タンマン管状ジルコニア固体電解質の内部に Cu と CuO の混合粉末を充填し、Pt リード線の先端を渦巻状にし Cu-CuO の混合粉末内に埋め込み、さらにリード線の保護管である外径 5 mm のムライト管で押さえつけた。

一方、試料電極側はアルミナタンマン管(ニッカト一㈱製 外径 21 mm, 内径 17 mm, 長さ 100 mm)の内側に Bi, Bi₂O₃ または Pb, PbO を入れた。

Bi - Bi₂O₃ を電極とする場合には Pt 線の先端部に Ir 線(直径 0.5 mm)をスポット溶接したものも用いた。しかしながら Pb - PbO 電極の場合は、Ir 線が液体鉛と反応することが認められたため、リード線は Pb 浴に浸かる部分のみ LaCrO₃ 焼結体(径 2 mm, 長さ 10 mm)を用いた。すなわち LaCrO₃ に Pt 線を巻きつけ、その上から Pt ペーストを塗って接触を良くした。さらに溶融金属の這い上がりから守るため、図に示すように Pt 線を巻き付け部分をアルミナセメントで覆った。

(b) LBE - PbO 系

Fig. 9 に装置図を示す。構成した電池は



である。

LBE-PbO(+Bi₂O₃)のるつぼとして、当初アルミなるつぼを用いたが、PbO の融点以上の高温領域では安定した起電力が得られず、アルミなるつぼまたはムライト管中の SiO₂ と PbO との反応が確認されたため、るつぼにはジルコニア(ZrO₂ + 9 mol% MgO)るつぼを用い、熱電対のムライト保護管もジルコニア管で覆い、PbO が直接アルミなるつぼまたは管に触れないようにした。

電池[I], [II] および[III]は試料電極、標準電極を反応管内の均熱帶(±2K 以内)に設置した後、反応管を油回転式真空ポンプ(真空機工㈱製 GLD-200)により約 500 K で排気しながら 10.8~18 ks 保持し、管内を十分乾燥させ、その後シリカゲルを通して脱水した高純度アルゴンガスを充填した。Ar ガスを充填する際は、水銀ブリーダーにより反応管内が加圧状態になることを避けた。SiC を発熱体とする電気炉を電池の加熱に用いた。所定の温度に達した後、起電力測定を行った。温度は精密自動温度調節器(㈱シマデン製)を用いて一定温度(±1K の誤差)になるように制御した。試料近傍の温度測定には温度補正したクロメルーアルメル熱電対を用いた。起電力の測定には入力インピーダンスが 10¹³ Ω 以上のデジタルエレクトロメータ

ー(㈱アドバンテスト製 R8240)を用い、一定温度において 1.8ks で $\pm 0.2 \sim \pm 0.3 \text{mV}$ 以内の変動幅の場合を平衡起電力値とした。その後、なるべく昇温と降温を交互に行うようにし、その系統的誤差をできるだけ少なくなるようにした。

3.4 結果および考察

3.4.1 Pb - PbO および Bi - Bi₂O₃ の起電力測定

Fig.10 に電池[Ⅰ]、Fig.11 に電池[Ⅱ]でそれぞれ得られた起電力と温度の関係を示す。

最初の安定起電力値は、所定の温度に達した後、電池[Ⅰ]では 3.6 ks.、電池[Ⅱ]では 1.8ks. で得られ、その後は温度を変化させた場合、温度が安定するのとほぼ同時に起電力値も安定した。

Fig. 10 から明らかなように電池[Ⅰ]の起電力と温度の間には 700 K 以上で良好な直線関係が得られた。本研究ではジルコニア固体電解質の測定下限温度を得ることを目的の一つとしたため、800 K から徐々に降温して起電力測定を行った。その結果、約 700 K を境に起電力値は直線からずれはじめた。これは電池の抵抗が大きくなつたためと考えられる。したがつて、本測定方法では 700 K 以上で酸素分圧測定が可能であると判断した。

次に Fig. 11 に示すように電池[Ⅲ]に対して 1012 K で起電力の勾配に変化が見られるが、文献によると 1003 K で Bi₂O₃ は α (单斜晶) から δ (立方晶) への変態があり⁷⁾、若干温度差はあるが、この変態に起因しているものと考えられる。

電池[Ⅰ]の 700 K 以上および電池[Ⅲ]の 1012 K 以下と以上の温度で起電力値の直線回帰式を求め、それぞれ式(2), (3)および(4)に示した。

(電池[Ⅰ])

$$E / \text{mV} = 263 - 0.142 T (\pm 0.34) \quad (709 \leq T/K \leq 970) \quad (2)$$

(電池[Ⅲ])

$$E / \text{mV} = 131 - 0.125 T (\pm 0.44) \quad (771 \leq T/K \leq 1012) \quad (3)$$

$$E / \text{mV} = 73.6 - 0.0680 T (\pm 0.067) \quad (1012 \leq T/K \leq 1067) \quad (4)$$

これらの起電力値と Cu - Cu₂O の文献値⁷⁾から、PbO および Bi₂O₃ の標準生成ギブズエネルギーを算出し、式(5), (6)および(7)に示した。

$$\Delta G_f^\circ(\text{PbO})/\text{kJ mol}^{-1} = -221 + 0.102T \quad (\pm 0.30) \quad (709 \leq T/K \leq 970) \quad (5)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -585 + 0.294T \quad (\pm 0.95) \quad (771 \leq T/K \leq 1012) \quad (6)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -553 + 0.264T \quad (\pm 0.30) \quad (1012 \leq T/K \leq 1067) \quad (7)$$

PbO の標準生成ギブズエネルギーに対しては Roine⁸⁾のデータ集の値を式(8)に、Barin⁹⁾のデータ集の値を式(9)に示した。Bi₂O₃ の標準生成ギブズエネルギーに対しては Roine⁸⁾の値を式(10)および(11)に、Isecke⁴⁾の値を式(12)および(13)に、亀田ら¹⁰⁾のそれを式(14)および(15)に示した。

$$\Delta G_f^\circ(\text{PbO})/\text{kJ mol}^{-1} = -219 + 0.100T \quad (650 \leq T/K \leq 1150)^{8)} \quad (8)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{PbO})/\text{kJ mol}^{-1} = -219 + 0.100T \quad (700 \leq T/K \leq 1000)^{9)} \quad (9)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -585.5 + 0.291T \quad (750 \leq T/K \leq 1003)^{8)} \quad (10)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -553 + 0.264T \quad (1003 \leq T/K \leq 1100)^{8)} \quad (11)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -553 + 0.264T \quad (800 \leq T/K \leq 979)^{4)} \quad (12)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -544.0 + 0.2535T \quad (979 \leq T/K \leq 1089)^{4)} \quad (13)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -582.5 + 0.293T \quad (838 \leq T/K \leq 997)^{10)} \quad (14)$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3)/\text{kJ mol}^{-1} = -549.7 + 0.261T \quad (997 \leq T/K \leq 1070)^{10)} \quad (15)$$

本研究のデータと文献値を比較すると、PbO および Bi₂O₃ ともによく一致しており、本実験で使用するジルコニア固体電解質の電池が正常に作動することを確認した。

3.4.2 Pb—Bi—O 系合金の酸素分圧測定

前述した Bi—Bi₂O₃ および Pb—PbO を試料極に用いた起電力測定により得た実験技術を生かして、電池[III]を用いて LBE(44.5 mol% Pb — 55.5 mol% Bi 合金)と PbO 系酸化物(PbO(+Bi₂O₃)と記す)平衡の起電力測定を行った。

最初の起電力値は温度が安定してから 1.8 ks で得られ、その後は温度が安定するとほぼ同時に安定した起電力値が得られた。得られた起電力と温度の関係を Fig. 12 に示した。図中の起電力値の温度に対する 1100 K における急激な勾配の変化は PbO の融解に対応していると思われる。純粋な PbO の融点は 1160 K であり、この 60 K の差は次のように考えることができる。

Bi₂O₃—PbO 系の状態図⁶⁾によると、PbO 側では少量の Bi₂O₃ により、液相線は急激に下降

している。したがって、PbO に少量の Bi₂O₃ が溶け込んでいると PbO の融点は見かけ上、下がることになる。本実験ではまず 1100 K 以下において起電力測定を行い、起電力と温度の間で直線関係を確認した後、1100 K 以上に昇温し、起電力測定を行った。したがって 1100 K 以下では少量の Bi₂O₃ が溶け込んだ PbO 固溶体と LBE との平衡であり、1100 K 以上では Bi₂O₃ がさらに溶け込んだ液体との平衡である。これらのことから考慮すると、PbO の液相領域では Bi₂O₃ が 5 mol% 溶け込むことになる。なお、初期の配合 LBE は 100 g, PbO は 6 g であるため、LBE 合金の組成変化は無視できると見なせる。

起電力値の直線回帰式を式(16)および(17)に示す。

$$E / \text{mV} = 256.3 - 0.1792 T (\pm 0.40) \quad (720 \leq T/K \leq 1098) \quad (16)$$

$$E / \text{mV} = -204.5 + 0.2406 T (\pm 1.33) \quad (1098 \leq T/K \leq 1252) \quad (17)$$

次に、得られた起電力値の直線回帰式(16)および(17)から算出した平衡酸素分圧の対数と温度の逆数の関係をそれぞれ式(18)および(19)に示す。

$$\log(p_{O_2} / P^\circ) = 11.34 - 2.288 \times 10^4 / T \quad (720 \leq T/K \leq 1098) \quad (18)$$

$$\log(p_{O_2} / P^\circ) = 2.874 - 1.359 \times 10^4 / T \quad (1098 \leq T/K \leq 1252) \quad (19)$$

ここで P° は 101325Pa である。

4 酸素未飽和の LBE 中の酸素濃度と酸素分圧の関係

本研究では、これまでに LBE の酸素飽和溶解度と酸化物平衡の酸素分圧をそれぞれ温度の関数で求めた。しかし、実際に LBE を原子炉冷却材として使用する際には、酸素濃度をこの酸素溶解度より低く制御しなければならないだけでなく、LBE の未飽和溶解時の酸素濃度と酸素分圧の関係を把握しておく必要がある。そこで、これまでに求めたデータを用いて、LBE の酸素未飽和溶解時の酸素濃度と酸素分圧の関係を推定した。

まず、LBE と PbO 系酸化物平衡の酸素ポテンシャルは式(18)より

$$RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -438400 + 218.2T \quad (20)$$

により与えられる。

次に、本研究で求めた式(1)および(18)が測定温度範囲以下の温度でも成り立ち、また液体 LBE の酸素濃度は飽和溶解度まで Sieverts の法則に従うと仮定すると、式(1)および(18)から、酸素未飽和の液体 LBE 中の酸素ポテンシャルは温度および酸素濃度により式(21)のように与えられる。

$$RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -56.04T - 2.527 \times 10^5 + 38.29T \log(C_O / \text{mass ppm}) \quad (21)$$

式(21)から酸素濃度が 100, 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 および 0.00001 mass ppm の各濃度における酸素ポテンシャルの温度依存性を算出した。結果を式(22)～(28)に示す。

$$\text{LBE-100 mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 + 20.5T \quad (22)$$

$$\text{LBE-10 mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 17.8T \quad (23)$$

$$\text{LBE-1 mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 56.0T \quad (24)$$

$$\text{LBE-0.1 mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 94.3T \quad (25)$$

$$\text{LBE-0.01 mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 132.6T \quad (26)$$

$$\text{LBE-}10^{-3} \text{ mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 170.9T \quad (27)$$

$$\text{LBE-}10^{-4} \text{ mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 209.2T \quad (28)$$

$$\text{LBE-}10^{-5} \text{ mass ppmO: } RT \ln(p_{O_2} / P^\circ) / (\text{J/mol O}_2) = -252700 - 247.5T \quad (29)$$

これらの結果を Fig. 13 に Fe – Fe₃O₄ および Fe – FeO 平衡⁸⁾の酸素ポテンシャルとともに示した。同図には H₂/H₂O 比も点線で示した。例えば 700 K で考えるならば、PbO が析出する 1.7 mass ppm O から冷却材の配管材料の被膜 Fe₃O₄ 生成に必要な約 3×10^{-6} mass ppm O の間に LBE 中の酸素濃度を制御しなければならない。また、同温度で H₂/H₂O 混合ガスによりこれを制御する場合、 $0.00001 < H_2/H_2O < 10$ の範囲の混合比にする必要がある。

5 結言

鉛－ビスマス液体合金中の酸素の溶解度測定と酸化物と平衡する液体 Pb－Bi 合金の酸素分圧測定を行い、以下の知見を得た。

- (1) 酸素分析の標準試料を 973 K でそれぞれの酸化物と平衡する純 Pb および純 Bi 中の飽和酸素濃度とするため、種々の急冷法で分析試料の作製を試みた。その結果、Bi に対しては「石英管内で Bi を直接溶解」し、石英管を氷水中急冷する方法が、Pb に対しては「石英管内に冷却時の熱伝導を促進するため Sn 粒を入れ、続いてアルミナ製タンマン管を入れ Pb を溶解」し、石英管を氷水中急冷する方法が最適であることがわかった。
この結果より、LBE に対しては Pb と同じ方法で急冷試料を作製した。
- (2) 酸素分析は浴に錫を用い($x_{\text{Sn}} = 0.6$)、洗浄に使用する酸は Pb, LBE の場合(1 + 3)の塩酸、Bi の場合(1 + 4)の硝酸、抽出温度は 1773 および 1873 K で行った。
- (3) 分析の結果、973 K における Pb 中の飽和酸素濃度は 91 mass ppm, Bi に対して 178 mass ppm が得られ、文献値と近似した値が得られた。
- (4) 878, 973, 1023 および 1073 K で溶解・急冷することで LBE の酸素飽和溶解度を測定した。その結果、それぞれ 43 ± 7 , 156 ± 9 , 262 ± 62 および 435 ± 56 mass ppm O が得られ、酸素濃度の対数は温度の逆数に対して良好な直線関係を示しており、次の直線回帰式を得た。

$$\log(C_O / \text{mass ppm}) = -4.85 \times 10^3 / T + 7.16 \quad (878 \leq T / \text{K} \leq 1073)$$

- (5) ジルコニア固体電解質を用いた固体電池起電力法により、次の電池の起電力測定を行った。
(-) Pt - LaCrO₃ / LBE - PbO(+Bi₂O₃) / ZrO₂ (+ Y₂O₃) / Cu - Cu₂O / Pt (+)
その結果、以下の平衡酸素分圧の対数と温度の逆数の関係の直線回帰式を得た。

$$\log(p_{O_2} / P^\circ) = 11.34 - 2.288 \times 10^4 / T \quad (720 \leq T / \text{K} \leq 1098)$$

$$\log(p_{O_2} / P^\circ) = 2.87 - 1.359 \times 10^4 / T \quad (1098 \leq T / \text{K} \leq 1252)$$

- (6) 以上の結果より、LBE の酸素未飽和溶解時の酸素濃度と酸素分圧の関係を推定し、ポテンシャル相図を作成した。

参考文献

- (1) S. Otsuka and Z. Kozuka: Trans. JIM, 22(8), (1981), 558-566.
- (2) C. B. Alcock and T. N. Belford: Trans. Faraday Soc.,60(1964)822-835.
- (3) B. F. Gromov, Y. I. Orlov, P. N. Martynov and V. A. Gulevsky: HLMC 98, (1998).
- (4) B. Isecke and J. Osterwald: Z. Phys. Chem., N.F., 115(1979)17-24.
- (5) C. B. Griffith and M. W. Mallett: J. Amer. Chem. Soc., 75(1953)1832-1834.
- (6) R. M. Biefeld and S. S. White: J. Am. Ceram. Soc., 64(3),(1981),182-184.
- (7) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer Verlag (1991).
- (8) A.Roine: *Outokumpu HSC Chemistry for Windows,Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*,(2000).
- (9) I.Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*,3rd ed.
- (10)亀田和夫,山口勉功,昆 利子:日本金属学会誌,56(1992)900-906.

Table 1 Analytical oxygen concentration in Pb equilibrated with PbO at 973 K

Sample No.	Extraction temp.	Oxygen conc. /mass ppm
1	1873 K	87
2	1773 K	90
3	1873 K	91
4	1773 K	87
5	1873 K	95
6	1773 K	89
7	1873 K	92
8	1773 K	87
9	1873 K	89
10	1773 K	88
11	1873 K	94
12	1773 K	87
13	1873 K	102
14	1773 K	91
Average value, \bar{x}	—	90.6
Standard deviation, σ	—	4.0

Table 2 Analytical oxygen concentration in Bi equilibrated with Bi₂O₃ at 973 K

Sample No.	Extraction temp.	Oxygen conc. /mass ppm
1	1873 K	193
2	1873 K	178
3	1873 K	183
4	1873 K	182
5	1873 K	153
6	1873 K	181
Average value, \bar{x}	—	178.3
Standard deviation, σ	—	13.4

Table 3 Analytical oxygen concentration in LBE equilibrated with PbO at 973 K

Sample No.	Extraction temp.	Oxygen conc. /mass ppm
1	1873 K	155
2	1873 K	141
3	1873 K	149
4	1873 K	160
5	1873 K	160
6	1873 K	159
7	1873 K	161
8	1873 K	168
9	1873 K	164
10	1873 K	161
11	1873 K	153
12	1873 K	141
Average value, \bar{x}	—	156.0
Standard deviation, σ	—	8.6

Table 4 Analytical oxygen concentration in LBE equilibrated with its oxides.

Oxygen conc. /mass ppm		
878 K	1023 K	1073 K
46	319	367
35	199	392
33	216	363
45	344	414
48	317	411
37	209	422
51	230	522
38	—	491
52	—	486
39	—	478
45	—	—
41	—	—
47	—	—
54	—	—
36	—	—
Average value, $\bar{x}=43$	Average value, $\bar{x}=262$	Average value, $\bar{x}=435$
Standard deviation, $\sigma=7$	Standard deviation, $\sigma=62$	Standard deviation, $\sigma=56$

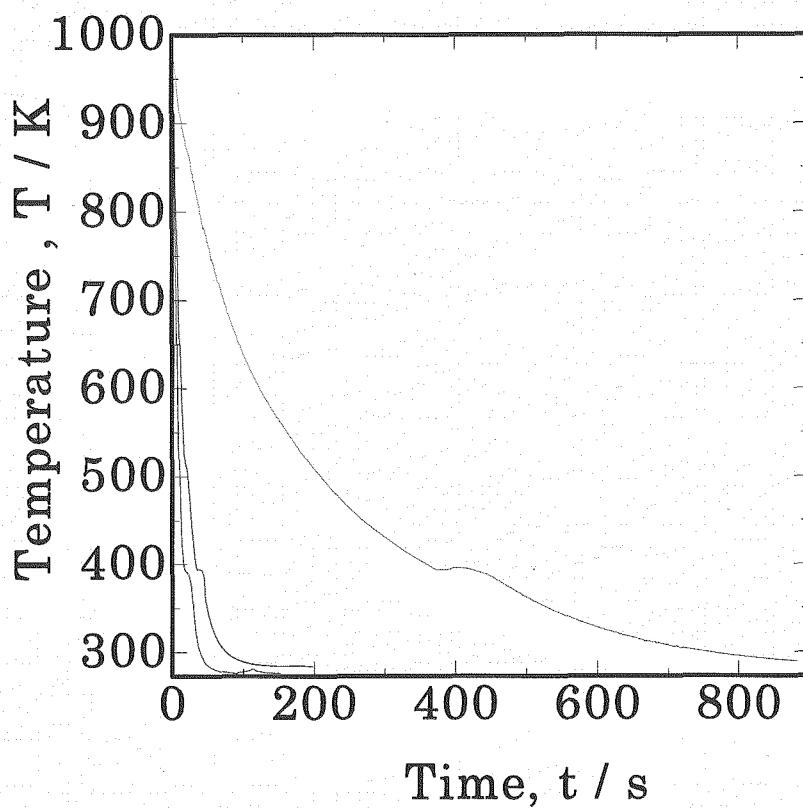


Fig.1 Comparison of cooling rates among ①, ② and ③.

The LBE was melted

①directly in silica protection tube,

②in alumina crucible in silica protection tube, and

③in alumina crucible in silica protection tube

putting Sn between the crucible and the protection tube.

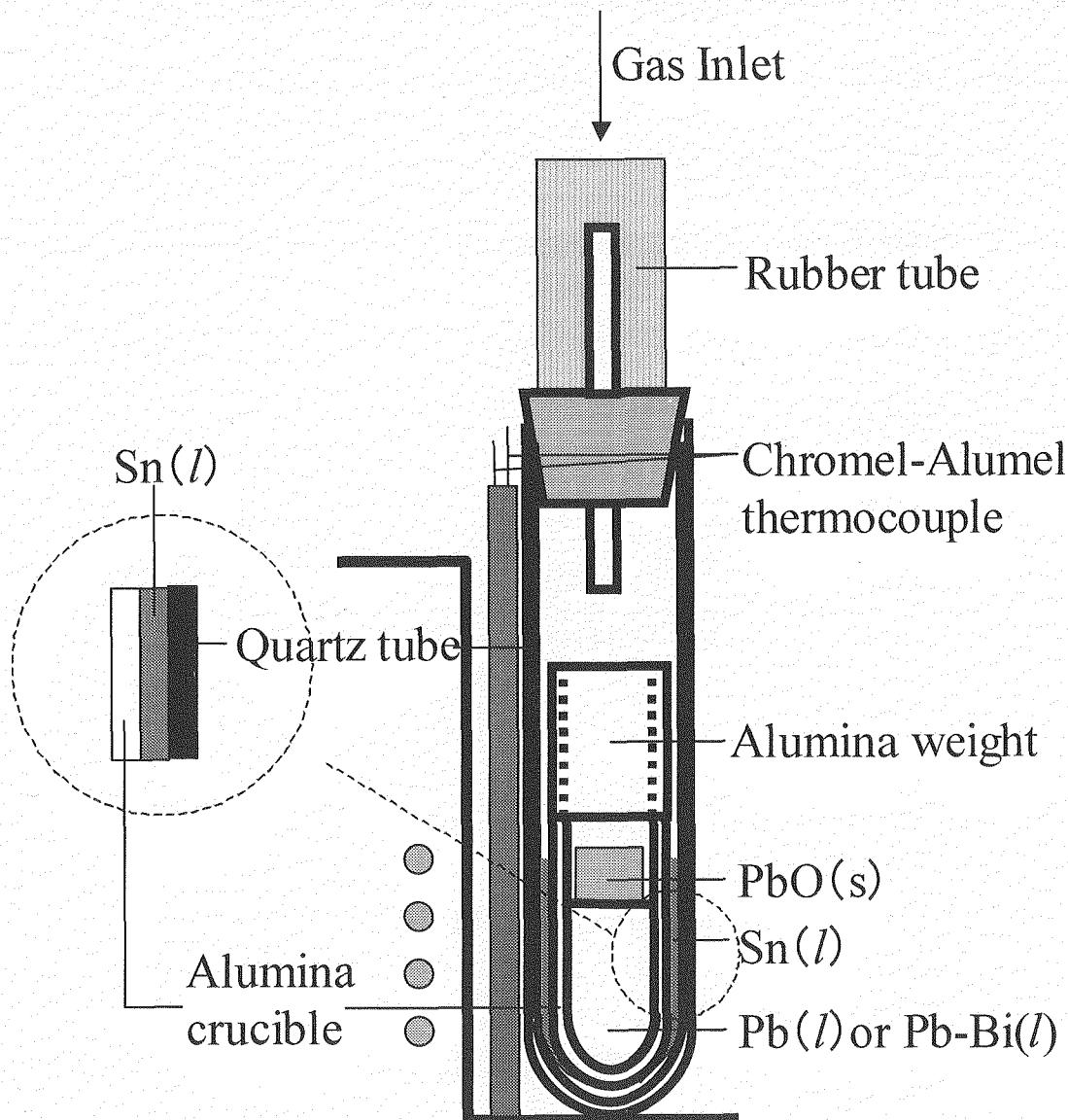


Fig.2 Schematic apparatus for quenching of lead or LBE.

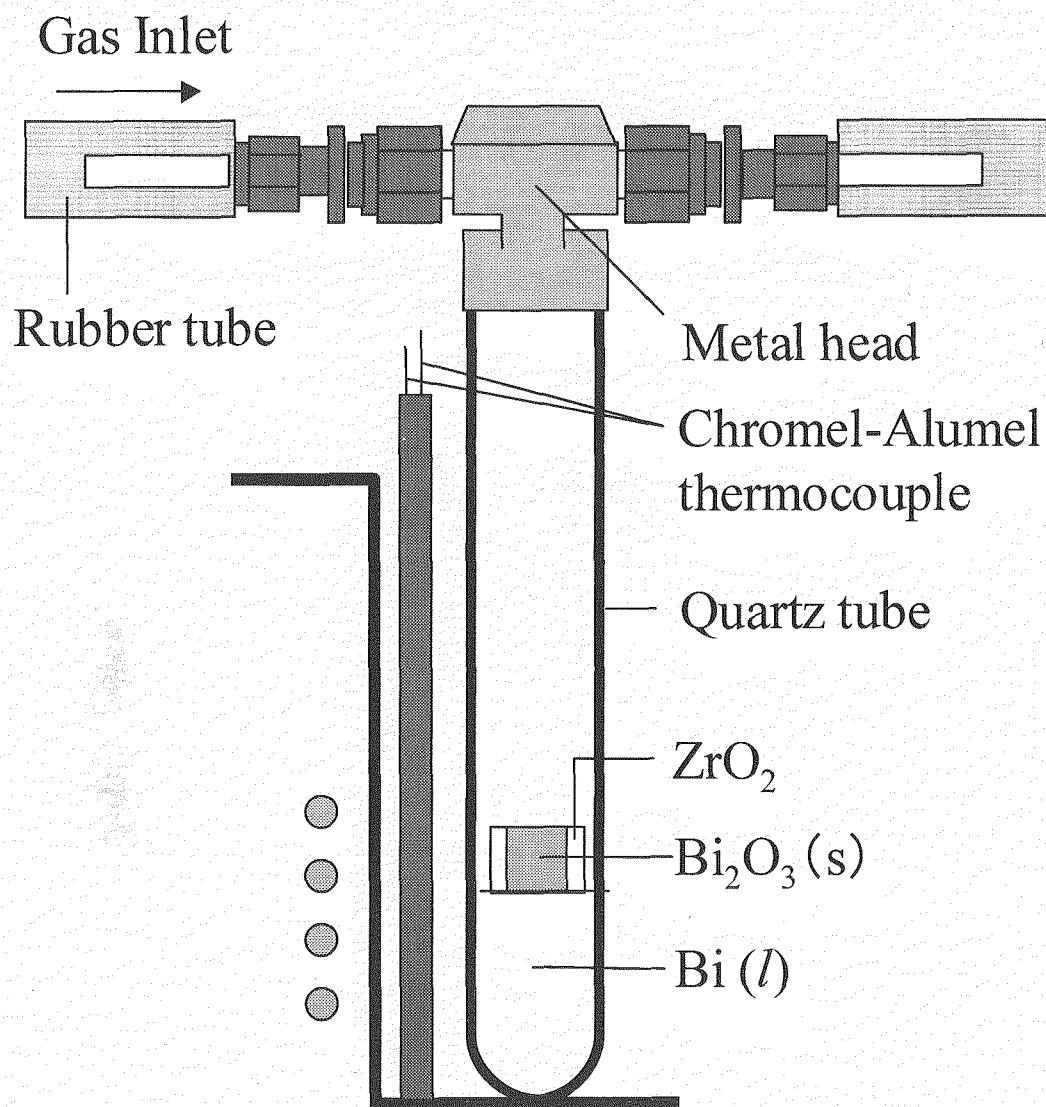


Fig.3 Schematic apparatus for quenching of bismuth.

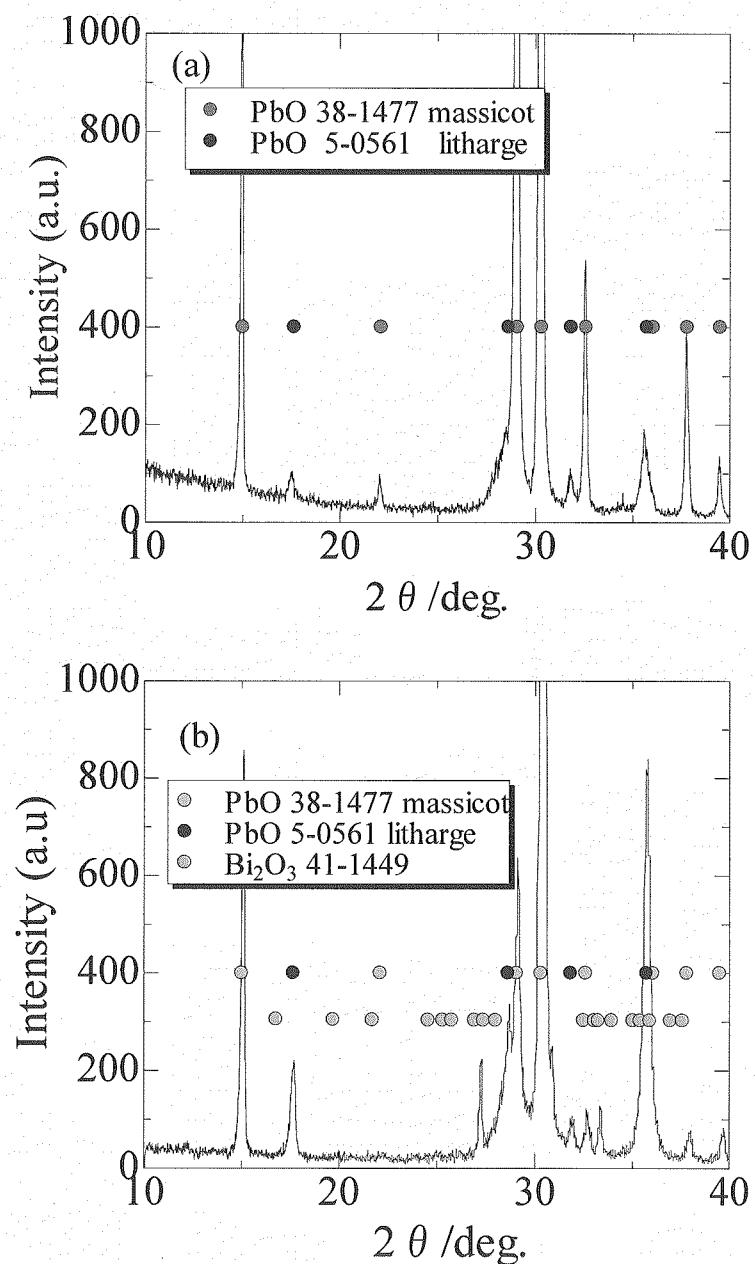


Fig.4 XRD patterns of the oxide equilibrated with LBE at 973 K. Starting materials were LBE + PbO: (a) , and LBE + Bi₂O₃ : (b).

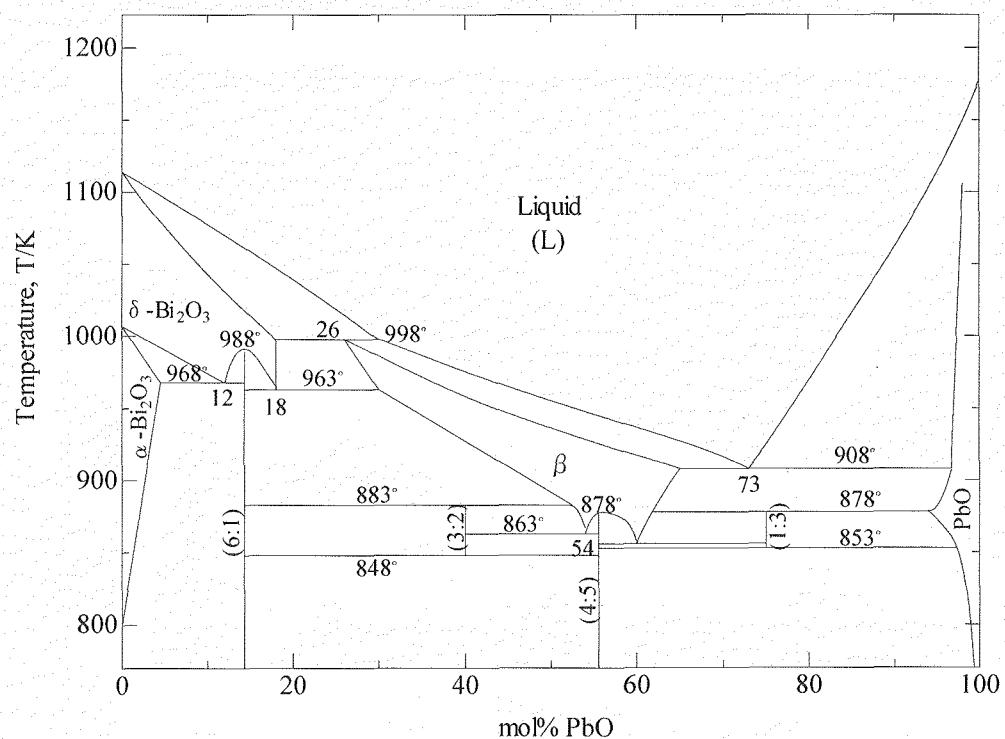


Fig.5 Bi_2O_3 - PbO phase diagram.⁶⁾

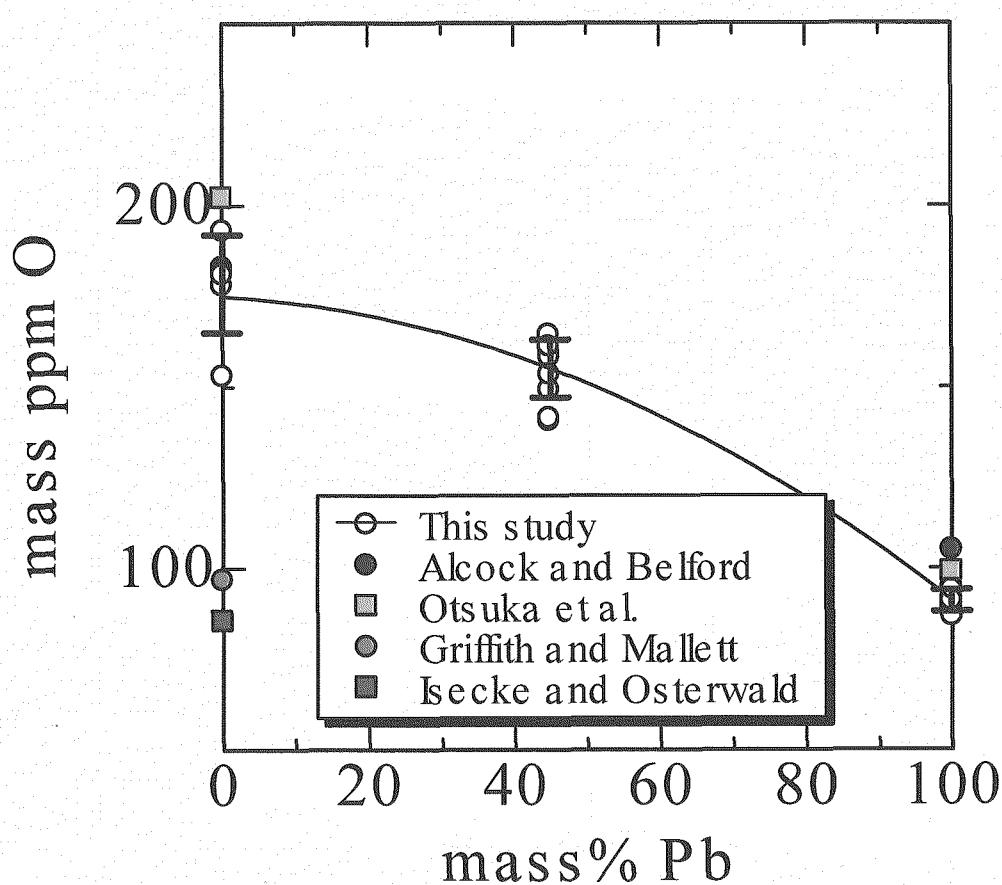


Fig.6 Solubility of oxygen in Pb-Bi system at 973 K.

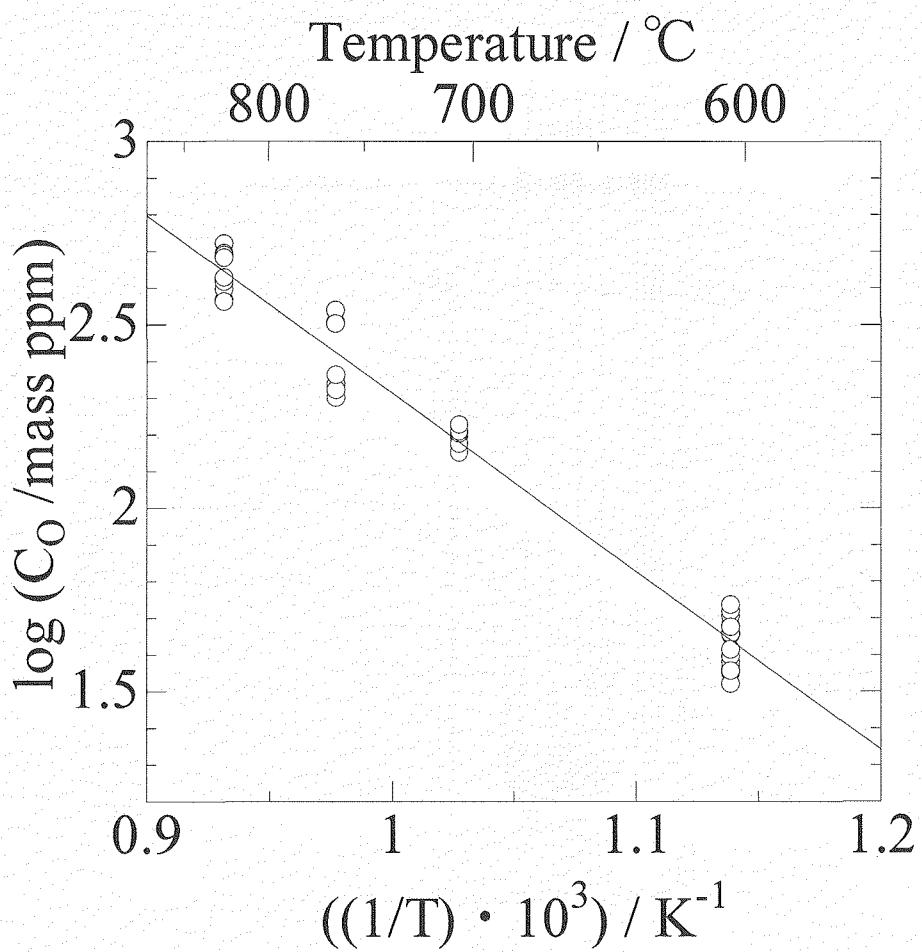


Fig.7 Dependencies of oxygen concentrations in LBE on the temperature.

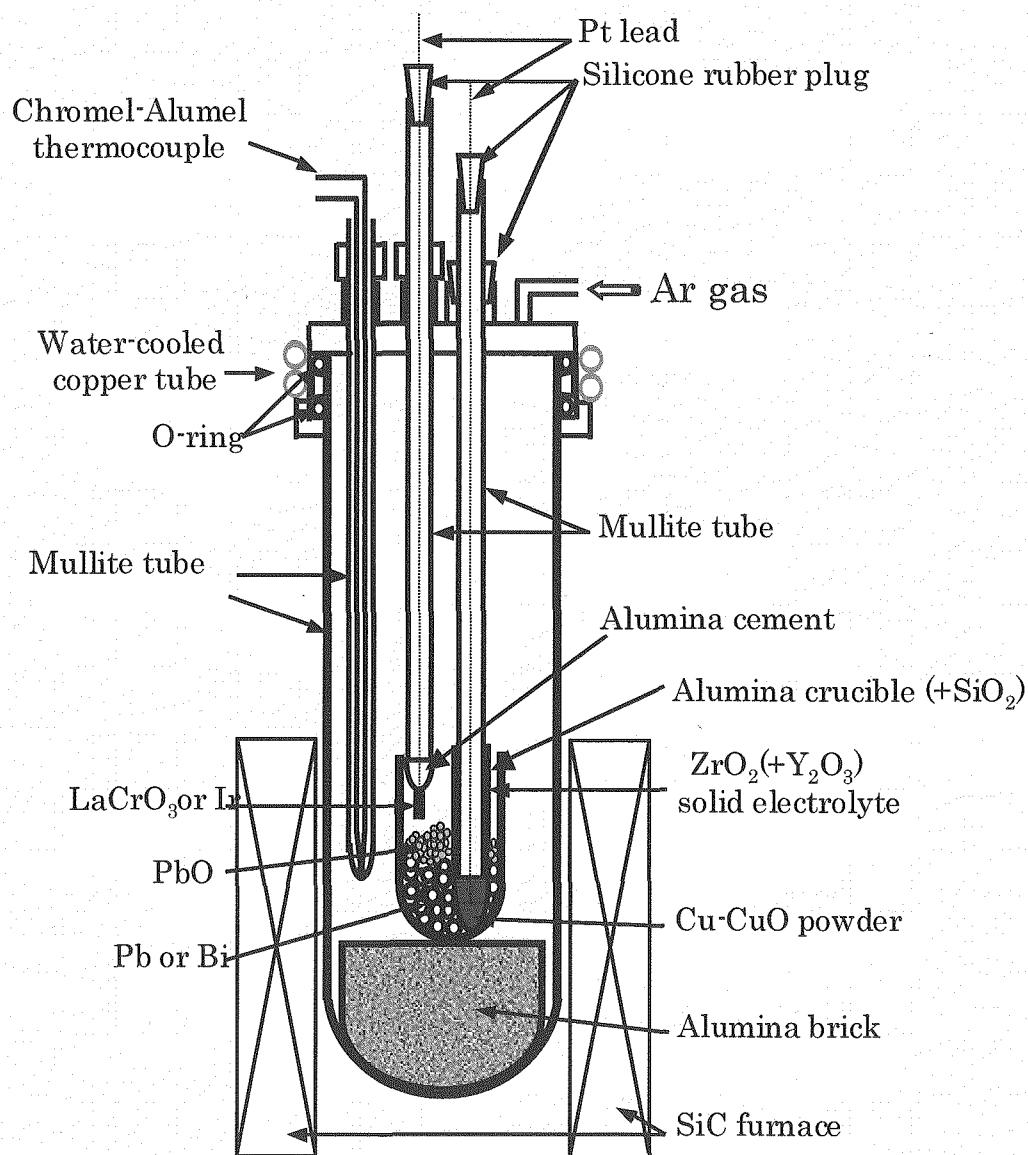


Fig.8 Schematic diagram for EMF measurements of the cell,
 (—) Pt-LaCrO₃/ Pb-PbO/ ZrO₂(+Y₂O₃)/ Cu-Cu₂O/ Pt (+)
 or (—) Pt-Ir/ Bi-Bi₂O₃/ ZrO₂(+Y₂O₃)/ Cu-Cu₂O/ Pt (+).

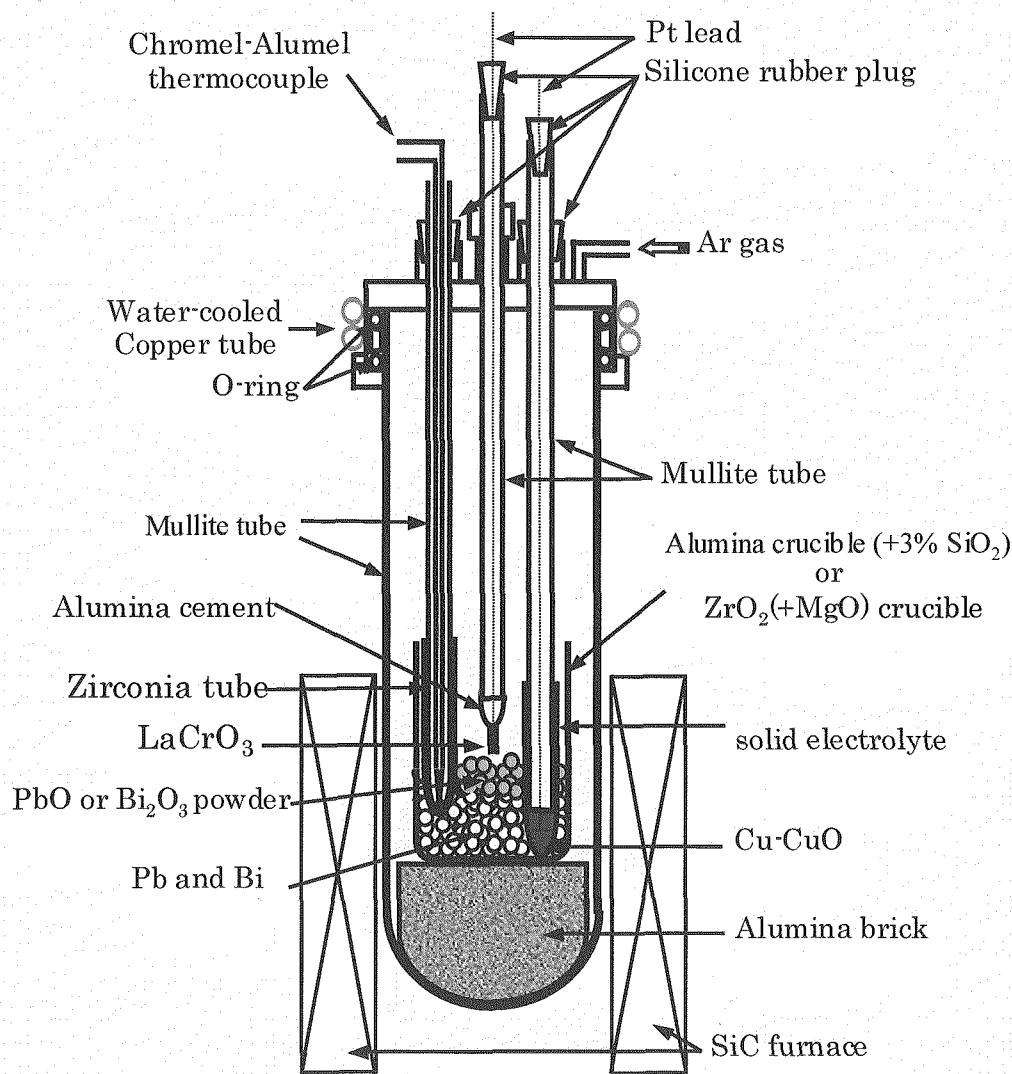


Fig.9 Schematic diagram for EMF measurements of the cell:

(-) Pt-LaCrO₃/ LBE-PbO(+Bi₂O₃)/ ZrO₂(+Y₂O₃)/ Cu-Cu₂O/Pt (+).

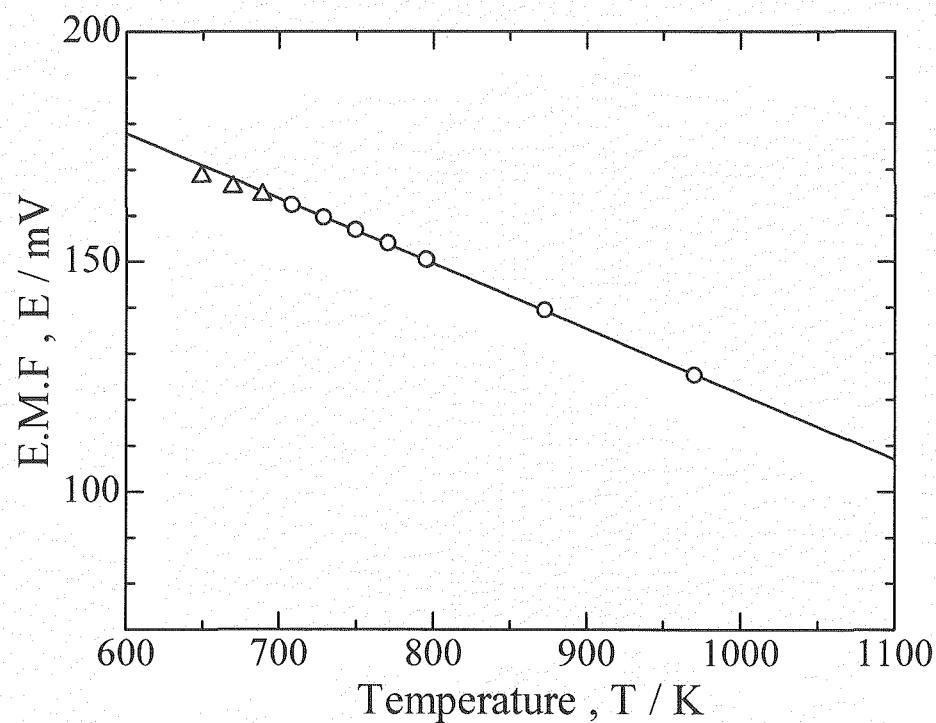


Fig.10 Relationship between EMF and temperature of the cell,
(-) Pt-LaCrO₃/ Pb-PbO/ZrO₂(+Y₂O₃)/ Cu-Cu₂O/ Pt (+).

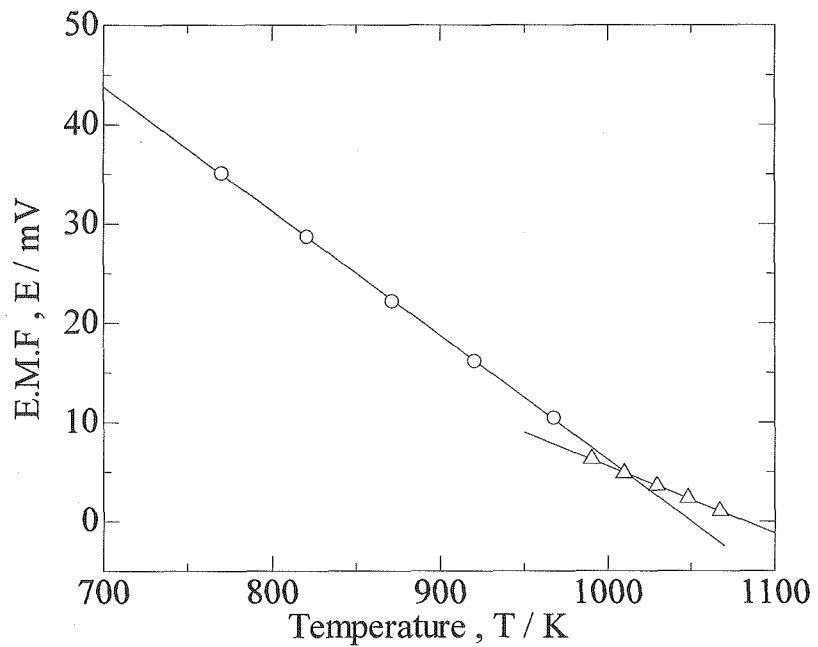


Fig.11 Relationship between EMF and temperature of the cell,
(-) Pt-Ir/ Bi-Bi₂O₃/ ZrO₂(+Y₂O₃)/ Cu-Cu₂O/ Pt (+).

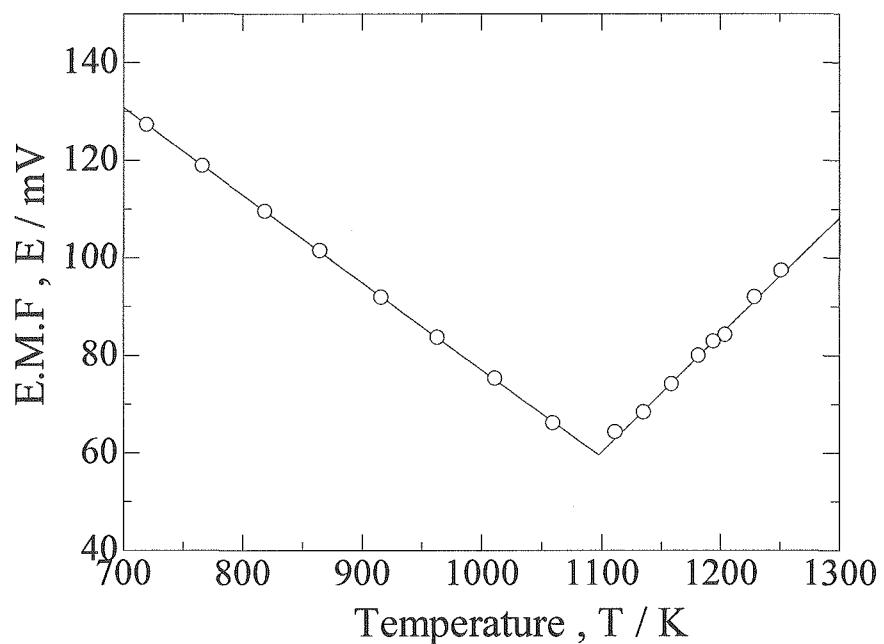


Fig.12 Relationship between EMF and temperature of the cell,
(-) Pt-LaCrO₃/ LBE-PbO(+Bi₂O₃)/ ZrO₂(+Y₂O₃)/ Cu-Cu₂O/Pt (+).

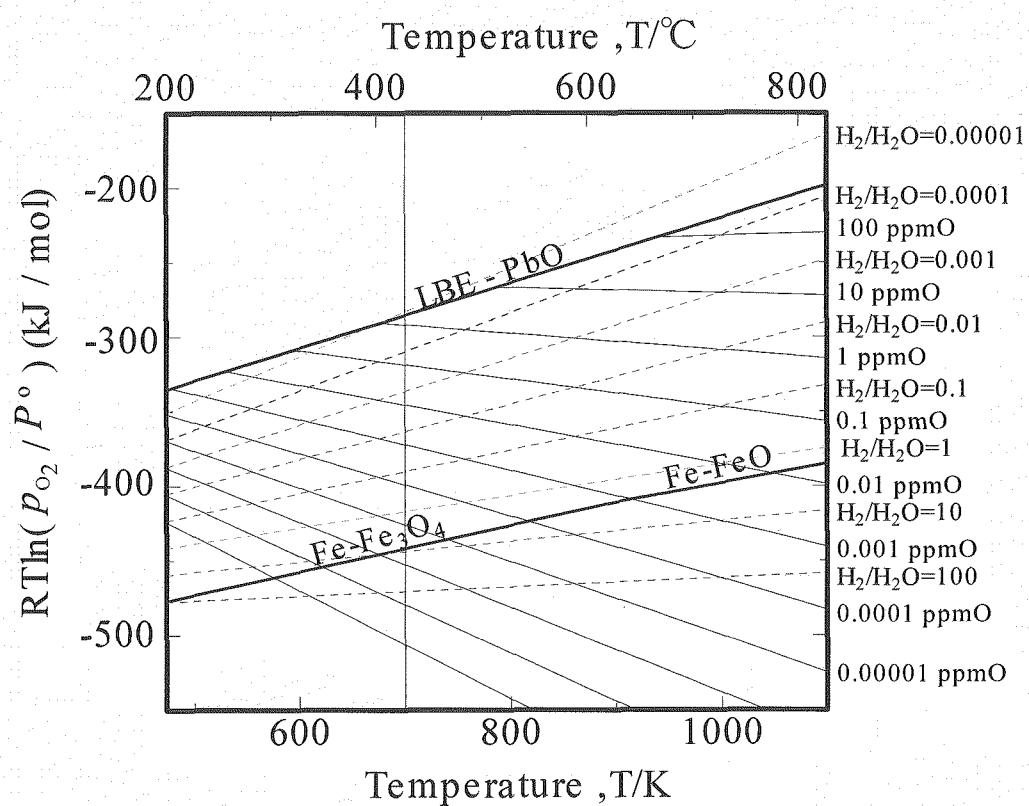


Fig.13 Relationship between oxygen concentration and oxygen potential in liquid LBE.