

ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅱ報告書 －ライナ材料分析結果－

1996年9月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi,
Higashi-Ibaraki, Ibaraki-Ken 311-13, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1997

ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅱ報告書
－ライナ材料分析結果－

青砥 紀身*、平川 康*、黒田哲宏*

要 旨

大洗工学センターで平成8年6月7日に実施された「ナトリウム漏えい燃焼実験－Ⅱ」（「燃焼実験Ⅱ」）の実験セル内に配置された炭素鋼製床ライナ材について、
(1)「ナトリウム漏えい燃焼実験－Ⅰ」（「燃焼実験Ⅰ」）の受皿の減肉機構との違い
(2)ライナ欠損発生位置の決定要因
を明らかにするデータ取得を目的に材料分析を実施した。

実施した材料分析は以下の通り。

①金属組織観察

②断面（金属材料→堆積物層）電子線プローブ・マイクロアナライザ（EPMA）分析

③堆積物界面（堆積物／付着物側および材料側界面）のX線回折

得られたデータおよび知見に基づき、「もんじゅ」実機床ライナと「燃焼実験Ⅰ」床受皿における減肉機構と「燃焼実験Ⅱ」の床ライナに生じた減肉機構との違いを考察した。種々の検討に基づき、前者ではNa-Fe-O 化合物の生成と物理的／化学的除去による反応進行が、後者では高温溶融塩腐食に似た機構が支配的となった減肉機構が働いたものと推察した。また、ライナ欠損発生場所はいずれも変形凸部の中腹を取り巻くように位置しており、上記機構の推定と合わせて大部分が溶融体界面から開口したものと推定した。

*： 安全工学部 機器・構造安全工学室

Sodium Leak and Combustion Experiment-II Report
- Evaluation Result of Damage of Mild Steel Liner -

K.Aoto* , Y.Hirakawa* and T.Kuroda*

ABSTRACT

Several material analyses on damage of the floor liner made of a mild steel which was in the test cell of the second sodium leak and combustion experiment (Test-2) performed in OEC/PNC on June 7 in 1996 were carried out to clarify the following issues.

- 1) Difference of the corrosion mechanism of Test-2 liner to that of the first sodium leak and combustion experiment(Test-1) liner.
- 2) The vital factor which can desides corrosion mechanism and damage location.

The following analyses were accomplished.

- (1) Microstructure observation
- (2) EPMA for cross-section of vicinity of corroded area
- (3) X-ray diffraction(XRD) for the interface between corrosion product-liner(mild steel)

The differences between the corrosion mechanism of Test-1 liner which is seemed to be the same that of "MONJU" liner and that of Test-2 liner is discussed based on the results of these material analyses. As the result, the Na-Fe double oxidization with mechanical/chemical removal of reaction product can be occurred on the Test-1 and "MONJU" liner. On the other hand, a hot-corrosion, that is the molten salt type corrosion is subject to be thinning of the Test-2 liner.

All failures of Test-2 liner surround at the halfway up a convex. Considering the above corrosion mechanism, that fact leads that significant damage is occurred at the molten salt level.

*:Structure Safety Engineering Section, Safety Engineering Division, OEC/PNC

目 次

| | |
|---|----|
| 1 緒 言 | 1 |
| 2 試料採取 | 2 |
| 2.1 1次試料採取位置と試料採取要領 | 2 |
| 2.2 分析用試料採取位置 | 2 |
| 2.3 炭素鋼製床ライナの化学成分 | 2 |
| 3 材料分析方法 | 4 |
| 4 材料分析結果 | 5 |
| 4.1 巨視的観察結果 | 5 |
| 4.2 堆積物の化学分析 | 6 |
| 4.3 材料表面および表層の形態観察 | 7 |
| 4.4 堆積物-材料界面のX線回折 | 10 |
| 4.5 金属組織観察 | 10 |
| 5 考 察 | 12 |
| 5.1 鉄基材料の減肉機構について | 12 |
| 5.2 実機環境で形成される溶融体について | 12 |
| 5.3 「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」における減肉機構と 「燃焼実験Ⅱ」で発生した減肉機構との差を評価する試み | 14 |
| 5.4 炭素鋼の減肉速度評価 | 18 |
| 6 まとめ | 20 |
| 謝 辞 | 23 |
| 参考文献 | 24 |

図表目次

- 表3.1 ライナ材試料調査項目一覧
- 表4.1 タイプ(a)堆積物の化学分析 [wt%]
- 表4.2 タイプ(b)の白色層および黒色層の化学分析 [wt%]
- 表4.3 タイプ(c)ザク状層、タイプ(d)盤状層および裏面付着物の化学分析 [wt%]
- 表4.4 黒色堆積物部および白色堆積物部の堆積物化学分析 [wt%]
- 表4.5 (a) ナトリウム漏えい燃焼試験Ⅱライナ材料のX線回折結果一覧－堆積物（欠損部）－
- 表4.5 (b) ナトリウム漏えい燃焼試験Ⅱライナ材料のX線回折結果一覧－堆積物（未欠損部）－
- 表4.5 (c) ナトリウム漏えい燃焼試験Ⅱライナ材料のX線回折結果一覧－材料界面－
- 表4.6 堆積物（付着物）－材料界面のEPMAによる組成分析結果
- 表5.1 大気中漏えい燃焼ナトリウム化合物環境が鉄基材料の減肉に与える影響評価に関する実験・解析の概要
- 表5.2 「もんじゅ」、「燃焼実験Ⅰ」および「燃焼実験Ⅱ」における構造材料およびその堆積物（付着物）に関するX線回折結果一覧

- 図2.1 ライナ材の1次試料採取部位概略
- 図2.2 ライナ欠損部試料切断要領と切断試料名称
- 図3.1 ライナ材の試料処理フロー
- 図4.1 ライナ欠損部試料の板厚測定結果
- 図4.2 ライナ欠損部試料の残留変形測定結果
- 図4.3 ライナ欠損部試料上の堆積物の層構成
- 図4.4 堆積物・付着物の化学分析フロー
- 図4.5 (a) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析箇所の反射電子像
- 図4.5 (b) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)
- 図4.5 (c) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)
- 図4.5 (d) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)
- 図4.5 (e) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)
- 図4.5 (f) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Znの濃度分布)
- 図4.5 (g) ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Mnの濃度分布)
- 図4.6 (a) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析箇所の反射電子像
- 図4.6 (b) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)
- 図4.6 (c) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)
- 図4.6 (d) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)
- 図4.6 (e) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)
- 図4.6 (f) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Znの濃度分布)

- 図4.6 (g) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Mnの濃度分布)
図4.7 (a) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析箇所の反射電子像
図4.7 (b) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果 (Feの濃度分布)
図4.7 (c) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果 (Oの濃度分布)
図4.7 (d) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果 (Naの濃度分布)
図4.7 (e) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果 (Cの濃度分布)
図4.7 (f) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果 (Znの濃度分布)
図4.7 (g) ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果 (Mnの濃度分布)
図4.8 (a) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析箇所の反射電子像
図4.8 (b) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果 (Feの濃度分布)
図4.8 (c) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果 (Oの濃度分布)
図4.8 (d) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果 (Naの濃度分布)
図4.8 (e) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果 (Cの濃度分布)
図4.8 (f) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果 (Znの濃度分布)
図4.8 (g) ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果 (Mnの濃度分布)
図4.9 (a) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析箇所の反射電子像
図4.9 (b) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Feの濃度分布)
図4.9 (c) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Oの濃度分布)
図4.9 (d) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Naの濃度分布)
図4.9 (e) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Cの濃度分布)
図4.9 (f) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Znの濃度分布)
図4.9 (g) ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果 (Mnの濃度分布)
図5.1 (a) Na-Fe-O系化学ポテンシャル図 (600°C)
図5.1 (b) Na-Fe-O系化学ポテンシャル図 (700°C)
図5.1 (c) Na-Fe-O系化学ポテンシャル図 (800°C)
図5.2 (a) Na-Fe-O(-H)系化学ポテンシャル図 ($a_{\text{NaOH}}=0.8$: 600°C)
図5.2 (b) Na-Fe-O(-H)系化学ポテンシャル図 ($a_{\text{NaOH}}=0.8$: 700°C)
図5.2 (c) Na-Fe-O(-H)系化学ポテンシャル図 ($a_{\text{NaOH}}=0.8$: 800°C)
図5.3 ナトリウム化合物溶融体中の減肉速度と温度の関係

写真2.1 (a) ライナ欠損部1次試料表面の状態

写真2.1 (b) ライナ欠損部1次試料裏面の状態

写真2.2 ライナ欠損部分析用試料(2次試料)採取位置概略

写真2.3 (a) ライナ欠損部A部分析用試料採取位置

写真2.3 (b) ライナ欠損部B部分析用試料採取位置

写真2.3 (c) ライナ欠損部C部分析用試料採取位置

- 写真2.3(d) ライナ欠損部D部分析用試料採取位置
写真2.3(e) ライナ欠損部E部分析用試料採取位置
写真2.3(f) ライナ欠損部F部分析用試料採取位置
写真4.1(a) ライナ欠損部A部マクロ断面観察
写真4.1(b) ライナ欠損部A部視野2界面形態
写真4.2(a) ライナ欠損部B部マクロ断面観察
写真4.2(b) ライナ欠損部B部視野3界面形態
写真4.3(a) ライナ欠損部C部マクロ断面観察
写真4.3(b) ライナ欠損部C部視野2界面形態
写真4.4(a) ライナ欠損部D部マクロ断面観察
写真4.4(b) ライナ欠損部D部視野1界面形態
写真4.5(a) ライナ欠損部E部マクロ断面観察
写真4.5(b) ライナ欠損部E部視野2界面形態
写真4.6 ライナ欠損部A部表面形態観察結果
写真4.7 ライナ欠損部B部表面形態観察結果
写真4.8 ライナ欠損部C部U字形溝底の表面形態観察結果
写真4.9 ライナ欠損部C部表面形態観察結果
写真4.10 ライナ欠損部試料F部表面形態観察結果
写真4.11(a) ライナ欠損部A部表層形態観察結果
写真4.11(b) ライナ欠損部A部表層形態観察結果(高倍観察)
写真4.12(a) ライナ欠損部B部表層形態観察結果
写真4.12(b) ライナ欠損部B部表層形態観察結果(高倍観察)
写真4.13 ライナ欠損部C部U字形溝の表層形態観察結果
写真4.14(a) ライナ欠損部D部表層形態観察結果
写真4.14(b) ライナ欠損部D部表層形態観察結果(高倍観察)
写真4.15 ライナ欠損部E部表層形態観察結果
写真4.16 ライナ欠損部試料F部表層形態観察結果
写真4.17 ライナ原板の断面金属組織
写真4.18 ライナ欠損部A部断面金属組織
写真4.19 ライナ欠損部B部断面金属組織
写真4.20(a) ライナ欠損部C部断面金属組織
写真4.20(b) ライナ欠損部C部U字形溝断面金属組織
写真4.21 ライナ欠損部D部断面金属組織
写真4.22 ライナ欠損部E部断面金属組織
写真4.23 ライナ欠損部試料F部断面金属組織
写真4.24 ライナ欠損部試料代表部位(F部以外は開口先端から30mm) 金属内部組織

写真 4.25 ライナ欠損部 A 部のパーライト「島状」組織の観察例

写真 4.26 热履歴再現試料中のパーライト「島状」組織の観察例

1 緒 言

「もんじゅ」事故時のナトリウム漏えい燃焼挙動について下記の項目等を明らかにするため、大洗工学センター大規模ナトリウム漏えい燃焼試験施設（SAFFIRE）において、これまで2度にわたりナトリウム漏えい燃焼試験を実施した。

- ①漏えいナトリウムが換気空調ダクト、グレーティングに落下して飛散する際のナトリウム漏えい燃焼挙動を確認する
- ②換気空調ダクト、グレーティングの破損挙動を確認する
- ③ナトリウム漏えい燃焼挙動が床ライナに及ぼす影響を確認する
- ④ナトリウム漏えい量、漏えい時間を模擬して、堆積物および燃焼によるエアロゾル量を確認するとともに化学組成についても調査する

本報告は、このうち③に関して、「ナトリウム漏えい燃焼実験－Ⅱ」（以下「燃焼実験Ⅱ」）の炭素鋼製床ライナ材（以下ライナ）について、既報[1]の「ナトリウム漏えい燃焼実験－Ⅰ」（以下「燃焼実験Ⅰ」）の受皿の分析結果との比較を交え、両者の減肉機構の違い、およびライナ欠損発生位置の決定要因を明らかにするデータ取得を目的に実施した材料分析結果をまとめたものである。具体的な分析調査内容は以下の通り。

- ・金属組織観察
- ・断面（金属材料→堆積物層）電子線プローブ・マイクロアナライザ（EPMA）分析
- ・堆積物界面（堆積物／付着物側および材料側界面）のX線回折

2 試料採取

2.1 1次試料採取位置と試料採取要領

図2.1にライナ1次試料採取位置概略を示した。試料採取は、実験（平成8年6月7日）後約1ヵ月経過して実施された（試料搬出平成8年7月2日夕刻）。

ライナ欠損部試料について、分析箇所で実施された表面および裏面写真撮影の結果をそれぞれ写真2.1(a)および写真2.1(b)に示した。当該部1次試料は、欠損箇所を中心に2次試料が採取し易いように切断したが、図2.2に切断要領および切断試料の呼称(A～F)を示した。このうち試料A～Eにはそれぞれ1つの開口欠損部が存在するが、F部およびA'～E'（ただしC'は欠番）部には開口箇所はない。また、実験セル開放時の観察で6ヵ所とされた開口欠損部は、A欠損部近傍の小孔（写真2.1(b)上段中の写真中矢印で指示）が堆積物除去後A欠損部の1部であることが判明したことから、5ヵ所である。

各1次試料採取位置近傍の温度は、欠損部試料では、A部(TE5011およびTE5028)で試験開始後約10分程度（以下経過時間は試験開始を起算）で700°Cを超える、15分～20分で800°Cに達している。その後3時間30分位に1000°Cを超えた高温に急上昇するまでは、TE5011が2時間30分程度経過時に1時的に900°Cを超える以外は780～850°Cを比較的平坦に維持している[2]。これらは、漏えいナトリウム流下位置裏面に貼付された熱電対指示値（以下温度指示値は、全てライナ裏面の計測値）であり、「燃焼実験Ⅰ」での同位置裏面の温度推移(TE3001)、試験開始から10分強で700°Cを超える、40分後に不安定になるまで740°C近傍で安定していた[3]ことに温度上昇速度としてはほぼ一致している。B部(TE5037およびTE5038)では、同様に10分程度経過時に700°Cを超える、その後TE5037では15～20経過後、TE5038では50分経過後から800°C近傍を何れも平均的に維持している[2]。C部(TE5018)は20分強経過時に700°Cを超えた後、1時間40分後および試験終了後に800°Cを1時的に超える以外は750°C近傍を平均的に維持している[2]。DおよびE部(TE5009)は試験開始直後A部同様の温度上昇を呈するが、800°C超過後は800°Cを中心とした温度レベルを維持している[2]。黒色および白色堆積物部位には直接的に参照できる熱電対が配置されていないが、黒色部位に比較的近いTE5035を参考とすれば、試験期間を通じて温度は500°Cを超えることはなく、開始から2時間30分までは300°C以下である。

2.2 分析用試料採取位置

欠損部1次試料における材料分析のための2次試料採取位置を写真2.2中に赤いテープにより示し、その詳細および試料番号ならびに分析目的を写真2.3(a)～写真2.3(f)に示した。写真是いずれも堆積物除去水洗後の状況を示しており、次章で記述する堆積物や堆積物剥離界面のX線回折(XRD)用試料は別途水洗前に採取している。

2.3 炭素鋼製床ライナの化学成分

「燃焼実験Ⅱ」で適用された床ライナの原板（炭素鋼:SM400B）の化学成分を表2.1

に示した。分析は炭素（C）および硫黄（S）を赤外吸収法により、その他の元素を発光分光法によって行った。また、参考のため「もんじゅ」実機ライナおよび「燃焼実験Ⅰ」受け皿（「燃焼実験Ⅰ」では床鋼板には「もんじゅ」仕様の塗装がされていない）ならびに現行(1996)日本工業規格(JIS)の規格値を記載した。これより、いずれのライナ材もJIS SM400B材の規格値を充たしており、「もんじゅ」実機ライナ材のMnの組成が多少高い以外は差は認められない。

3 材料分析方法

主要な対象部位である欠損部試料を中心に図3.1に処理フローを示した。欠損部1次試料の粗切断（図2.2参照）は大気中で実施したが、その後の試料処理は全て工業用Arガス雰囲気で行っている。また、各1次試料毎の調査項目を表3.1に示した。

4 材料分析結果

4.1 巨視的観察結果

(1) 堆積物重量および厚さ測定

各1次試料の堆積物重量は、それぞれ欠損部20.8kg、黒色堆積物部 5.7kgおよび白色堆積物部 2.0kgであった。欠損部試料については、粗切断（図2.2参照）時に切断線に沿って除去した堆積物断面から概略厚さ分布を求めている。開口欠損部周辺はA部の一部（図2.2においてA開口部上および右側部）およびC部（図2.2においてC開口欠損部より下側）以外、すべて堆積物厚さは10mm未満である。一方、A'部、C開口部の一部（図2.2においてC開口欠損部より下側）、E'部およびF部は40～50mm程度の厚さで堆積物が認められた。これら堆積物が厚い箇所は、後述する材料の板厚が比較的厚く残存している位置に一致している。

一方、ライナ裏面の付着物は、A部およびB部で多く、特に、B部では断熱材によるものと思われる灰白色のつらら状の付着物が観察されている。

(2) 板厚および変形測定

図4.1に欠損部試料の板厚測定結果を示した。C開口部周辺を除くと各開口欠損部の周辺にはかなり広い減肉部が連なっている。なお、F部は板厚測定を行っていないが、断面組織観察用試料の厚さからは4～5mm程度以上の板厚を残しているものと考えられる。また、黒色堆積部および白色堆積部の試料板厚はそれぞれの中心位置で 5.5mmおよび 5.7mmであった。

図4.2に欠損部試料の変形測定結果を示した。変形計測は試料を定盤に載せ、一定高さからの距離を測定し、図中の8-S16の点を基準点（0点）とした相対変形を示すことで行った。

図4.1と図4.2との対比では、開口欠損部は裁断試料C'からDに向けた凸部を囲むように存在することが分かる。

(3) 堆積物除去、水洗後の外観（写真2.2～写真2.3参照）

水洗後の外観は部分的に金属光沢を呈した（写真2.2参照）。金属光沢を示した部分は前述の堆積物の厚い箇所および板厚残存量が大きい箇所に概略一致している。また、A部の一部（図2.2においてA開口欠損部より上方右側：写真2.3(a)参照）およびC開口部の端部より延長上（写真2.3(c)参照）にはU字型溝状にえぐれた部分が観察できる。特にC部のえぐれはちょうどC'部からD部にかけて盛り上がる凸部中腹周囲を巡るように生じている。これらの開口部の輪郭（A部については右側の一部）は、一見直線状に見られるとともに前述した堆積物が厚い部分に隣接しているという共通した特徴を有する。

4.2 堆積物の化学分析

欠損部 1 次試料上の堆積物は、断面からの観察によって認められた明らかな層構成を有している。層構成は厚さによって異なるが、いずれの構成においても最下層（材料との界面近傍）は常に黒色の固い層である。観察された層構成を図 4.3 に示した。

黒色堆積物部（以下本章では呼称による誤認を避けるため K 部と表記）および白色堆積物部（H 部）はいずれも表層～10mm 以深は固い盤状組織であった。層構成は図 4.3 とは異なり、最下層が黒色層ではなく K 部では黒褐色層、H 部では最下層まで白色層である。特に、H 部白色あるいはねずみ色層では部分的に発泡組織が観察された。

(1) 堆積物の化学分析

ライナ表面の堆積物および裏面の付着物の化学分析フローを図 4.4 に示した。このフローに従った処理では、JIS K1200 による分析は NaOH 相当の強アルカリと Na₂CO₃ 相当の弱アルカリの滴定分析であり、金属 Na、Na₂O、Na₂O₂ なども NaOH として定量される。また、Na₂CO₃ や NaHCO₃ 以外の弱アルカリ成分も Na₂CO₃ として定量される。

堆積物および付着物の化学分析結果を表 4.1～表 4.4 にまとめた。分析対象の堆積物は (a) 欠損部 1 次試料粗切断時に 2 カ所から採取した図 4.3 (a)型堆積物の主に上層（褐色層）（表 4.1 参照）、(b) 欠損部試料 A 部および B 部より採取した図 4.3 (b)型堆積物の白色クリーム状層と黒色最下層（表 4.2 参照）、(c) 欠損部試料 C 部より採取した図 4.3 (c)型堆積物の緑白色ザク（粗目）状層（表 4.3 参照）、(d) 欠損部試料 F 部より採取した図 4.3 (d)型堆積物のねずみ色盤状層（表 4.3 参照）、(e) K 部および H 部の各層（表 4.4 参照）である。なお、表中の重量分率は 1 測定毎に 100 分率表記していることに留意されたい。表の 3 段に分かれる横方向は各測定範囲を二重線で区分した。また、水抽出結果と水抽出残渣について行った酸溶解による分析結果はそれぞれ独立した重量分率集計としている。

表 4.1～表 4.4 に示した堆積物および付着物の化学分析結果は、概要以下のようにまとめられる。

- ① 欠損部試料上の堆積物中の Fe 含量は内層程高くなる傾向が認められる。例えば、図 4.3 (b)型堆積物の場合、褐色最外層よりも白色クリーム状層さらに黒色最下層の方が高くなる。
- ② 図 4.3 (d)型に見られるねずみ色盤状層は、種々の層中で最も Fe 含量が高い。また、アルカリ度が高く、水抽出金属イオン分析結果から金属 Na が含まれる可能性が示唆された。
- ③ 欠損部試料上の堆積物中の Zn 性状も内外層中で異なっている。図 4.3 (a)型堆積物では Zn の 45% が水抽出性であるが、図 4.3 (b)型堆積物の白色クリーム状層と黒色最下層では 10% 以下である。すなわち、Zn は両性金属であるが、A 部および B 部の堆積物中には、アルカリに不溶な化合物が生成していることが分かる。この化合物は、水抽出残渣に対する X 線回折から ZnFe₂O₃ であると推定した。

- ④図4.3(c)型堆積物の緑白色ザク状層には水溶性のAl化合物が多く含まれている。ダクト吸気口アルミ製グリルで生成したNa-Al-O系化合物である可能性が高い。
- ⑤裏面の付着物は水に不溶なSi、Al、CaおよびMgを多く含んでおり、材料の成分[4]を考慮すれば、ライナ下のパーライト・ボードの反応生成物だけでなく、コンクリートとの反応生成物が含まれていることが示唆された。
- ⑥損傷が少ないK部およびH部の堆積物は、K部で水溶性のCrおよび水難溶性のZnが多いこと、H部の大半はNaOHであろうことが分かる。

4.3 材料表面および表層の形態観察

(1) 開口欠損部近傍堆積物（付着物）－材料界面の形態観察

写真4.1(a)～写真4.5(a)に開口欠損部のマクロ断面観察結果の例を示した。また、それぞれの試料における部分拡大観察の例を写真4.1(b)～写真4.5(b)に示した。写真(b)の視野番号は、それぞれのマクロ観察写真(a)中に記載した番号の位置を示している。写真是形態を把握するため、通常光および偏光下で光学顕微鏡を用いて行っている。

写真4.1は開口欠損部A部、写真4.2は同B部、写真4.3は同C部、写真4.4は同D部および写真4.5は同E部のエッジおよび近傍の表層観察結果である。

観察結果を以下にまとめた。

- ①全ての断面で粒界腐食状の腐食痕が認められ、激しい腐食、急速な減肉が生じたことが推察できる。
- ②粒界腐食状の腐食痕は表面より裏面でよく残存しているが、これは表面の腐食が進み脱粒等が生じた結果と思われる。材料より離脱した粒は堆積物中に含まれているものと思われるが、X線回折により堆積物中から α -Feが多く検出されていることがこの推察を指示している（次節表4.5(a)参照）。

(2) 開口欠損部近傍堆積物（付着物）－材料界面のEPMA分析

開口欠損部のマクロ断面観察結果で粒界腐食状の腐食痕が多数、かつ観察対象とした全ての箇所で認められた。ここでは、粒界腐食と見なされる「割れ」内部の組成情報、および材料界面の表層の組成情報を得る目的でEPMA分析を行った。マッピング元素はFe、O、Na、Mn、ZnおよびCの6元素とした。図4.5～図4.9に開口欠損部A部～同E部の代表的な分析結果を示した。このうち、A部はその裏面の様子、B部およびE部に関しては断面全体の様子、C部では開口端の様子およびD部に関してはライナ表面の様子の代表例を示した。各部の分析結果は、例えば図4.5(a)のようにアルファベットで細番しており、各番(a)に分析位置の反射電子像、以下各番(b)～(g)の順でFe、O、Na、C、MnおよびZnのマッピング分析結果を示した。

これらの分析結果から得られた知見を以下にまとめた。

- ①腐食粒界と見られる箇所の酸化物と表裏面に密着する残存酸化物層の組成は概略同等

であり、腐食により生成した酸化粒の酸化がさらに進行して表面に層を形成するものと推定された。

- ②腐食粒界と見られる箇所には、Naの侵入は認められるものの、その濃度は低い。分析箇所の半定量的計測値を表4.6に示した。表中の「位置」は、写真4.1(a)～写真4.5(a)中に記載の番号を表し、各試料における分析位置を示す。
- ③酸化物層中のNa混入量も下層酸化物中では低く、上層で高くなっている、Na-Fe-O相やNa-O相がいたる處で認められた「燃焼実験Ⅰ」受け皿の分析結果とは異なる結果となつた。

(3) 材料表面の形態観察

写真4.6～写真4.10に代表的な表面形態観察結果を例示した。写真4.6は開口欠損部A部近傍であり、肉眼では銀白色の金属光沢面と観察できる部分である。表面からは、明確に粒界状模様が認められ、粒界状の腐食がかなり深いことが分かる。また、高倍（写真。下段）の観察から明瞭に分かる通り、粒の脱落も認められる。写真4.7は開口欠落部B部の近傍である。肉眼観察では錆色を呈しているが、表面形態観察では写真4.6同様粒界状模様が認められる。また、粒界と見られる箇所に明瞭に酸化物が詰まっていることが分かる。写真4.8は、「4.1(3)堆積物除去、水洗後の外観」において記述したスリット状の開口欠損部C部に認められたU字形溝底の表面形態観察結果である。溝全体はマクロ観察でも分かる通り銀白色の金属光沢を呈しているが、その底も写真に見られるように他の部分と同様粒界状模様が明確に認められる。写真4.9はC部の表面観察であるが、上段および中断の写真で分かるように皿状ピットが認められ、その底にも粒界状模様が存在する。下段の写真では、粒界と見られる箇所に酸化物が詰まっていることが明瞭に確認できる。表面形態観察において、認められた特徴の1つに写真4.10に代表例を示した、薄い（10μm程度と推定）酸化粒層が材料表面を被っている箇所が認められることである。

以上を含めた表面形態観察の結果から得られた知見を以下に示した。

- ①全ての観察面で結晶粒界状の模様、腐食痕が観察できる。
- ②この腐食痕は明らかに深く、一部では粒の脱落跡が認められている。「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」のライナおよび受け皿表面にも粒界模様が観察できた[5][1]が、両者ではいずれも断面からは粒界腐食痕は認められず、酸化物が粒界に詰まっていたことも認められていない。このことは、「燃焼実験Ⅱ」の表面で生じた腐食形態が前2者とは異なっていた可能性を示唆するものである。
- ③黒色酸化粒の薄い層が観察された箇所が存在するが、その近傍の様子から薄い層が離脱した後は金属光沢表面になるものと推察された。
- ④上記②および③の知見は、既述の「燃焼実験Ⅱ」の特徴の1つである材料からの粒の離脱を裏付けるものの1つである。

(4) 材料表層の断面形態観察

本章ここまで観察分析により、「燃焼実験Ⅱ」の材料表面や表層における特徴の1つとして「粒界腐食状の腐食痕」の存在が指摘できる。ここでは、表面から観察できた結晶粒界状の模様が材料の表層に残された粒の粒界と一致するか否かを含め、腐食痕と粒界との関連を光学顕微鏡観察により調査検討した。

写真4.11～写真4.16に観察結果の例を示した。これらの観察写真では上部が材料表面を下部が材料裏面を示す。また、写真中の距離表示は、原則として開口部端（エッジ）からの距離を示すが、C部溝周辺の観察（写真4.13参照）ではU字溝中心からの距離を示している。

写真4.11(a)および写真4.11(b)では、A部について開口先端部の表面側には粒の脱落した痕が認められる。エッジから数mm入った箇所では裏面の方が顕著ではあるが、表裏面ともに粒界あるいは粒内に明瞭な腐食痕が観察できる。写真4.12(a)および写真4.12(b)に示したB部開口先端近傍では、先端に腐食痕があり、1.5～2.5mm離れた箇所では表裏面に明瞭な粒界および粒内腐食が見られ、3.5mmから4.5mmにかけて粒や酸化粒が離脱してゆく様子が観察できる。写真4.13はC部に見られたU字形溝の底部の表層断面観察結果であるが、溝中心および中心から幾分離れた場所においても粒界や粒内に腐食痕が認められる。また、最下段左写真中に印した(*)の部分では、最表層ではない内側の粒界に腐食が認められる。写真4.14(a)及び写真4.14(b)はD部の、写真4.15はE部の開口先端近傍の表層観察結果の例であるが、いずれの視野にも他の箇所と同様、表裏の関係なく、かつ粒界や粒内に関係なく腐食痕が明瞭に観察できる。比較的板の厚さが残存していたF部の表層観察では写真4.16に見られるように、粒内あるいは粒界から離脱していく材料の母相が認められる。

以上の観察を含む材料表層の断面形態観察によって得られた知見を以下にまとめた。

- ①どの観察視野においても、表裏面に粒界あるいは粒内に腐食痕が残っており、先端やその極近傍においてもその痕跡が認められる。
- ②粒界腐食と思われた腐食痕は、少なくとも現表層の粒界とは関係がない。また、高温域に達したことや表面の脱炭層の形成等による粗粒化の形成前の粒界（すなわち原板に存在した粒界）という推定も成立しない。
- ③観察結果に基づけば、材料の表層で表面の汚れや塗装のむらといった何か僅かな差（当然受入れ時の粒界や粗粒化後の粒界も因子となる）に起因する反応分化が発生し、選択性の腐食が非常に速い速度で進行、粒、あるいは母相細片といった単位で離脱が起こったものと思われる。

4.4 堆積物-材料界面のX線回折

欠損部、K部およびH部の堆積物や裏面の付着物、ならびに材料の堆積物剥離面（界面）についてX線回折を行った。X線回折条件は以下の通りである。

管 球 : Cu

管電圧 : 堆積物20[kV], 材料界面40[kV]

管電流 : 堆積物10[mA], 材料界面150[mA]

走査速度 : 2[° /min]

それぞれのX線回折結果を表4.5(a)～表4.5(c)に示した。表4.5(a)および表4.5(b)中には実験後3日～18日経過時にサンプリング、分析した結果[4]を併記した。欠損部に比較したデータは文献[4]中の番号26（実験18日後採取）、K部対照データは同番号11（実験5日後採取）およびH部対照データは同番号5（実験5日後採取）の分析結果を用いている。これらの分析結果からは以下の知見が得られた。

- ①多くの堆積物中から α -Feが検出されており、その割合は欠損部周辺で高くなっている。これは前述したように激しい腐食によって材料から離脱した粒が混入した結果だと思われる。
- ②Na-Fe-O系化合物が多く検出されているが、堆積物および材料界面に共通して検出されている化合物として NaFeO_2 が認められる。
- ③また、これまでの「もんじゅ」実機材料分析や材料試験後の分析では認められなかった $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ や Fe(OH)_3 といった化合物が検出されている。
- ④材料界面には欠損部表面 Fe_3O_4 が検出されており、裏面でもA部、C部およびD部で検出されている。
- ⑤実験後の表面からのサンプリングに関するX線回折結果との比較では、欠損部近傍では Na_5FeO_4 が検出されず、 Na_4FeO_3 が認められること、しかも、これらは材料界面ではなく堆積物中に含まれることが分かる。

4.5 金属組織観察

写真4.17に未使用のライナ材原板の金属組織を、写真4.18～写真4.23に欠損部から切り出した試料のそれぞれA～F部における代表的な金属組織を示した。C部については、他部の開口欠損部周辺の観察結果（写真4.20(a)）以外に顕著なU字溝部の金属組織も合わせて写真4.20(b)に示した。これらの分析結果から得られた知見を以下にまとめる。

- ①損傷各部と原板との比較では、一見内部金属組織は変化がなく影響を受けていない印象であるが、粒が僅かながら全組織にわたって大きくなっていることや細かいパライト組織の性状（互いの間隔や列中のばらつき）に差が認められる。
- ②板表裏における脱炭層の幅や粒の成長度に差が見られ、多くの箇所で表面より裏面、開口先端よりもやや離れた部分で脱炭層の幅や粒の成長が大きいことが分かる。これは、表面および開口先端近傍での減肉が激しかったためにそれらの部分の変質層が失

われたためと考えられる。

写真4.24および写真4.25に金属組織中のパーライト組織に注目した走査型電子顕微鏡による観察結果の例を示した。これらの写真で特徴的なことは、通常、粒界に集積が見られるパーライト組織が粒の中に取り残されていることが観察できることである。この粒内に「島状」に残るパーライト組織は、一定期間高温に晒された材料をさらに急昇降温した場合に現れることを「燃焼実験Ⅱ」で計測された温度履歴を与えた試料により確認した。写真4.26に「燃焼実験Ⅱ」計測データに基づき、 $780^{\circ}\text{C} \times 3.2\text{hr}$ 加熱後20分で 1000°C 昇温、さらに 0.3°C/sec で 500°C まで降温した材料に観察された組織を例示した。

5 考 察

以上の材料分析結果および得られた知見、ならびにこれまでの材料試験結果[6][7]や「燃焼実験Ⅰ」材料分析結果に基づいてライナが開口欠損に至った過程を考察する。

5.1 鉄基材料の減肉機構について

「もんじゅ」実機、「燃焼実験Ⅰ」および「燃焼実験Ⅱ」の構造材料を減肉、欠損に至らせた機構として以下の(1)化学的および(2)物理的な機構が考えられる。

(1) 化学的な機構

- ①Na-Fe-O 化合物生成と化学的／物理的除去による反応進行機構
- ②NaOHによる腐食（アルカリ腐食）機構
- ③低融点Fe-Zn 化合物の生成／溶出機構
- ④高温溶融塩腐食機構

(2) 物理的（機械的）な機構

- ①過度の高温変形による局部的な絞り
- ②外力他による局部的な傷または変形
- ③落下流体によるエロージョン

以上の各機構について、概要、発生要因および想定される代表的な反応／想定現象、ならびにこれまでの知見に基づいたそれぞれの機構が減肉の支配機構となりうるかの判定、未確定要素および促進要因に関する概要を表5.1にまとめた。

5.2 実機環境で形成される溶融体について

表5.1に示した通り、これまでの検討結果によれば、大気中漏えいナトリウムが炭素鋼を減肉させる支配機構は前節の候補機構中、(1)①Na-Fe-O 化合物生成と化学的／物理的除去による反応進行機構、および(1)④高温溶融塩腐食機構には絞られる。これら2つの反応機構が働くには、対象材料界面に溶融体が存在することが必須の条件となる。種々の微量な元素の混入を無視すれば、溶融体は、金属Naの他、 Na_2O 、 Na_2O_2 およびNaOHの組み合わせで形成されるものと考える。このうち、数百°C～1000°Cにおいて溶媒となりうるのは金属Na（融点：約98°C、沸点：約 882°C[8]）、 Na_2O_2 （融点：約 657°C[8]）およびNaOH（融点：約 320°C、沸点：約1390°C[8]）である。これに対して Na_2O （昇華点：1275°C[8]、融点：1132.1[9]）は、対象の温度域では溶融体となりえない。一方、生成自由エネルギー計算上、大気酸素ボテンシャル条件下では広い温度範囲で最も生成し易く安定な Na_2O_2 も溶媒が金属Naである強還元雰囲気では共存しない。また、 Na_2O_2 が、現実的なナトリウム漏えい燃焼環境で溶融体の支配溶媒になる可能性は以下の(1)～(3)の知見や推定よ

り希少であると判断する。

(1) 「もんじゅ」や「燃焼実験Ⅰ」における知見－比較的乾いた環境における漏えい燃焼－

①「もんじゅ」事故室および「燃焼実験Ⅰ」では、床および落下途中のグレーティングに明らかなNa燃焼時生成化合物の堆積が認められた。

②堆積物はそれぞれにおいて30cmおよび15cmの高さを呈するに至っており、少なくとも漏えい末期には堆積物は固体であったと考えるのが自然である。例えば、「もんじゅ」ライナ上の堆積物は約 235kgとされており、Na換算量だけに基づけば、漏えい停止約1時間数十分以上前から堆積が始まっていることになる。

③一方、堆積物下のライナの温度は「もんじゅ」で～ 750°C、「燃焼実験Ⅰ」でもほぼ同等と推測あるいは測定されている。

④ Na_2O_2 の融点については、幾つか値（上記[8] の他、国際的に権威あるJANAF[9]データでは 674.9°C）が提案されているが、上記温度域ではいずれにしても融体となっていなければならず、観察結果と矛盾する。

⑤「燃焼実験Ⅰ」における試験直後の分析で、堆積物の表層から中層にかけて70～40% が Na_2O_2 であったにも係わらず、下層ではほとんど検出されなかったことを考え合わせれば、Reuillonら[10]の実験に基づく理解が妥当であるものと思われる。

⑥Reuillonらの観察結果に従えば、プール状のナトリウム燃焼は以下の3段階に区分される[10]。

/1/ 活発燃焼段階：表面での火炎の広がりが盛ん。外表層は Na_2O のみ生成

/2/ 残留燃焼段階：燃焼は部分的な領域のみ、燃焼域と鎮火域の併存部分では Na_2O_2 の生成が低温領域で観察できる

/3/ 最終酸化段階：外表層における $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ 酸化現象のみが継続

(2) 「燃焼実験Ⅱ」における知見－湿分の供給が多い環境における漏えい燃焼－

①「燃焼実験Ⅱ」では、実験終了時のビデオ観察でも溶融体の存在が認められており、ライナ上の堆積物が平坦、かつライナ変形凹部に厚かったことなどから、少なくとも燃焼期間後半はライナ上に溶融体が形成されていたものと思われる。

②その主成分は、実験直後からの堆積物サンプリング分析結果[4] や既述した材料分析結果から NaOH であったことが明らかである。

③Na漏えい燃焼時に NaOH が生成する過程は、 Na_2O や Na_2O_2 が霧囲気中の湿分と2次的な反応を生じることで説明できるが、そのためにはエアロゾル成分である Na_2O_2 が消費されなくてはならない。

④実際「燃焼実験Ⅱ」の融体や堆積物の分析結果でも Na_2O_2 の存在は、「燃焼実験Ⅰ」の分析結果とは異なり数%以下となっている。

(3) 表面への酸素供給が多い場合についての推定

さらに、Na表面への酸素の供給が増加すると思われるNaがスプレー状に飛散燃焼する場合にも、その燃焼温度が1000°Cを超えると想定されるため、既に融点を超えていいる Na_2O_2 の生成は困難になるものと推定できる。

すなわち、実機条件下で形成する溶融体の有力な候補としては、

- ① $\text{Na} + \text{Na}_2\text{O}$ (+少量 NaOH)
- ② $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}$ (+少量 Na_2O_2)

を考えておけばよいものと思われる。ただし、②においては、溶融体表面で燃焼するNaからの供給や、溶融体の界面が大気に直接接することによる酸素の物理的な溶融体への溶解も含み、Naの燃焼期間中は「少量」に止まらないことも想定できるため、以下では $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}_2$ として議論を進める。

5.3 「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」における減肉機構と「燃焼実験Ⅱ」で発生した減肉機構との差を評価する試み

欠損したグレーティングの様相や燃焼後の堆積物の様子、および床ライナ（「燃焼実験Ⅰ」では受け皿）の減肉程度や様相から、少なくとも炭素鋼に発生した減肉機構は「もんじゅ」と「燃焼実験Ⅰ」で同等であったと推定する。以下では、「もんじゅ」減肉機構と「燃焼実験Ⅰ」減肉機構を同等とした上で、「燃焼実験Ⅱ」で発生した減肉機構との比較検討を進める。

(1) 「もんじゅ」、「燃焼実験Ⅰ」および「燃焼実験Ⅱ」における炭素鋼の減肉／欠損の様相

①板厚約 0.9mmの溶融亜鉛鉄板であるダクト外板は「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅱ」では漏えい流下部を中心に開口欠損したが、「燃焼実験Ⅰ」ではほとんど損傷を受けなかった[1][3]。これは、「燃焼実験Ⅰ」において、漏えいナトリウム流下位置がコンジットパイプの損傷の差に起因して、「もんじゅ」事故時よりもダクト外板に近接したことにより温度も比較的高くならず初期に外板が固体化合物に被われたためと推察された[3]。

②漏えいナトリウム流下経路にあるグレーティングは、いずれの場合も欠損している。「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅱ」に比べ、漏えい時間が少なかった「燃焼実験Ⅰ」では、開口欠損部は非常に小さいものであった。

③欠損部近傍の損傷激しいグレーティング・ブレード（横板）の減肉の様相は、「もんじゅ」と「燃焼実験Ⅰ」で一致しており、両者で生じた減肉機構が同一であったことを示唆している[1]。

④ライナ（「燃焼実験Ⅰ」では表面に塗装がないため受け皿と呼称）の減肉については本報告にある通り「燃焼実験Ⅱ」では5ヶ所の開口欠損部が認められ、その周辺に広

く減肉部が存在した。「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」では、それぞれ最大 1.5mm 1.0mm 程度の減肉が認められている。

- ⑤欠損部および減肉部の位置は、「もんじゅ」では複数箇所で認められるが、その場所は事故後の評価では漏えい流下部ではあるがライナの変形位置とはほとんど相関が認められなかった。「燃焼実験Ⅰ」では、漏えい流下位置を中心に減肉部が広がっていることが分かっている[3]。両者の共通点は減肉部が比較的厚い堆積物の底に存在したことである。
- ⑥「燃焼実験Ⅱ」のライナ開口欠損位置は、先述したようにライナ変形凸部中腹周辺を囲むように存在する。

(2) 「もんじゅ」、「燃焼実験Ⅰ」および「燃焼実験Ⅱ」における元素分析結果

「もんじゅ」、「燃焼実験Ⅰ」および「燃焼実験Ⅱ」の各空間に配置されていた構造物に付着した堆積物や堆積物を取り除いた材料界面のX線回折結果を表5.2に示す。これから、以下の知見が得られる。

- ①「燃焼実験Ⅰ」では、 Na_4FeO_3 および Na_5FeO_4 が検出されている。特に、前者はすべての堆積物中で認められおり、量的にも多い[3]。
- ②「燃焼実験Ⅱ」開口欠損部ライナ上堆積物中には、「燃焼実験Ⅰ」堆積物中では検出されていない $\alpha\text{-Fe}$ が明らかに認められる。
- ③「燃焼実験Ⅱ」開口欠損部ライナ上堆積物から、「もんじゅ」や「燃焼実験Ⅰ」では認められていない Fe(OH)_3 が検出された。
- ④「燃焼実験Ⅱ」では、 Na_2O_2 はほとんど検出されなかった（床上サンプリング結果では一部に数%含まれていたことが分かっている）。
- ⑤「燃焼実験Ⅱ」ではライナ材界面、表面堆積物および裏面付着物の全てから明確に Na_4FeO_3 が検出されている。また、「もんじゅ」や「燃焼実験Ⅰ」では全く認められていない Na-Fe-O 系化合物として $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ が検出されている。
- ⑥同表の末尾に記載したように、欠損ライナの表裏で著しい「粒界腐食状の腐食痕」（写真4.11～写真4.16参照）が認められる。この観察結果から、②で記述した $\alpha\text{-Fe}$ は厳しい損傷を受けたライナ材から離脱したものと推定できる。

(3) 減肉機構推定の仮定

各仮定に議論が残るが、ここでは、以下の仮定の下で減肉機構を推察する。

- ①高温における反応生成物は、大部分そのままの形態を低温域まで維持する。
- ②ナトリウム燃焼空間における湿分(H_2O) は、エアロゾル成分 (Na_2O_2) 等との反応によって最終的に NaOH に大半が変化することから、高温における材料の化学反応機構への影響は NaOH の生成量により考慮できる。

③形成される溶融体は先述の $\text{Na}+\text{Na}_2\text{O}$ (+少量 NaOH) および $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}_2$ に限定できる。

④系の塩基度 ($p\text{a}_{\text{Na}_2\text{O}}$) は NaOH の増加や Na_2CO_3 の混入により低下する。

①は前節(1)で報告した検出化合物の大部分が、高温域反応によって生成した化合物に一致すること、すなわち検出化合物から高温域を直接推定できることを示している。③は、例えば、化学ポテンシャル図において塩基度を示すパラメータを統一的に $-p\text{a}_{\text{Na}_2\text{O}}$ として近似できることを示す。

(4) 化学ポテンシャル図を用いた減肉機構の推定の試み

(1)及び(2)に示した①～⑥の知見と(3)①～③の仮定および化学ポンテシャル図から、「燃焼実験Ⅰ」（「もんじゅ」）と「燃焼実験Ⅱ」における減肉機構の推定を試みる。化学ポテンシャル図上で酸化能力を有する酸素イオン種の移行 (fluxing) が生じるか否かの判定を行うには、判定自体の妥当性を含め、さらに慎重な検討や議論が必要であるが、以下では、(3)の仮定に付して、酸素ポテンシャル（縦軸）の変化により、材料界面に鉄の酸化膜が生じるか否かをfluxing 発生の判断基準として採用する。

図5.1(a)～図5.1(c)に 600°C～800°Cの各温度における $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}$ 系に関する化学ポテンシャル図を示した。また、図5.2(a)～図5.2(c)に燃焼空間における湿分影響を NaOH の活量 ($a_{\text{NaOH}}=0.8$) により考慮した場合の同様温度における $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}-\text{H}$ 系に関する化学ポテンシャル図を示した。図5.1(a)～図5.1(c)には、 Na と Na_2O との共存境界を記載した。これらの図は現状の限定されたデータベースに基づいた市販ソフト“MALT2”[11] によって描かれている[12]ため、今後その信頼性を含め検討する必要はあるものかなり有効な知見を引き出すことは可能である。

「燃焼実験Ⅰ」の分析結果に認められた Na_4FeO_3 および Na_5FeO_4 [1][3] は、図5.1(a)～図5.1(c)で認められるように非常に限られた条件下で生成する。例えば、同図中に示したように酸素ポテンシャル（縦軸）から考えると Na_4FeO_3 の生成は $\text{Na}+\text{Na}_2\text{O}$ 溶融体でのみ可能である。横軸からは、その溶融体中での Na_2O 活量がほぼ“1”に近い値（実際には少量ながら $2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$ となっている可能性がある）、すなわち塩基度を低下させる要因(NaOH 等の影響)が少なかったことが分かる。これら以外の $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}$ 反応生成物がほとんど見られない（表5.2参照）ことを考え合わせれば、「燃焼実験Ⅰ」における減肉は $\text{Na}+\text{Na}_2\text{O}$ (+少量 NaOH) 溶融体による $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}$ 化合物生成と化学的／物理的除去による反応進行機構によって生じたと推定できる。逆に、図5.1(a)～図5.1(c)によれば、こうした条件における溶融体中の反応は縦軸の酸素ポテンシャルの影響を受けにくい、すなわち一部に大気界面が出現する等により酸素供給に変化が生じても破局的な減肉をもたらす溶融塩腐食型の機構 (fluxing) が発生しにくいことが分かる。

「燃焼実験Ⅱ」の分析結果の特徴の1つは、 NaFeO_2 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ といったこれまで希少であったあるいは認められなかった $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}$ 化合物が検出されていることである。図5.2(a)

～図5.2(c)によれば、塩基度（横軸）がおよそ”10”付近に酸素ポテンシャルの差によって形態が異なる酸化鉄が生成する領域が存在する。仮定②および④により、系のNaOH量が増加することやNaOHが大気中のCO₂を取り込むことで、次第に塩基度が低下（化合物としてNaFeO₂やNa₃Fe₅O₉が生成する領域を通り）結果としてfluxingが生じたものと思われる。このことは、化学分析で先述したNa-Fe-O化合物の他、さらに塩基度の低い領域で生成するFe(OH)₃が検出されていることや材料表面・表層観察で激しい粒界／粒内酸化腐食が認められたこと等からも支持される。また、「燃焼実験Ⅱ」の分析結果において欠損部近傍にNa₄FeO₃が認められたことは、仮定①および④により、初期に当該部でNa+Na₂O(+少量NaOH)溶融体による反応が進行していたものとして説明できる。

すなわち、「燃焼実験Ⅰ」（「もんじゅ」）では減肉機構としてNa-Fe-O化合物生成と化学的／物理的除去による反応進行機構が、「燃焼実験Ⅱ」では高温溶融塩腐食に似た機構（溶融塩型腐食）が支配的に働いた可能性が高いことを指摘できる。

(5) 「燃焼実験Ⅱ」におけるライナ欠損過程について

前節(4)の検討をまとめることで、「燃焼実験Ⅱ」におけるライナ欠損過程は以下のように考えることができる。

①漏えい燃焼初期（壁コンクリートの表層が100°Cに達する：試験開始後約30分）

酸素供給（局部強制対流）他に起因する燃焼速度加速が生じた以外は、「もんじゅ」事故や「燃焼実験Ⅰ」と同様、未燃焼Na+Na₂O(+少量NaOH)環境下での直接Na-Fe-O反応による比較的緩やかな減肉が進行した。

②漏えい中期（NaOHの生成量が溶融体形成に十分な量に達するまでの期間）

直接Na-Fe-O反応と並行して生成化合物のNaOHへの溶出や溶融体一部分と大気が直接界面を持つことによる溶融塩型腐食が発生する。

③漏えい後期

NaOH+Na₂O+Na₂O₂溶融体に落下するNaは、溶融体表面に浮いたまま燃焼、溶融体の温度を高温に保つとともに酸素移行イオン種を供給する。また、溶融体は湿分の影響（NaOHの生成混入の増加）や、大気中のCO₂を取り込むことで塩基度が下がり、溶融塩型腐食環境を維持させる。

④開口欠損部の発生

最も厳しい腐食が溶融体界面近傍に生じ、界面に沿った部位での減肉が顕著となる。初期には界面におけるスリット状の開口が生じ、次第に広がっていった。流動性が高い溶融体が形成したことから、界面の変動もライナの熱変形等により生じるが变形の様相が比較的初期に定まった[13]ことから減肉部分は集中した。

(6) 今後の課題

上記の推定に用いた図のデータベース[11]は、十分に信頼性が評価されているものでは

ないこと、および分析の対象とした化合物は、特に、 NaFeO_2 等では他の系でも生成することが指摘できることなどから、以下の作業を進めることで評価や推定を信頼性の高いものとする必要がある。

- ①主要 Na-Fe-O 化合物の熱力学基礎物性（高温における平衡状態図や化学ポテンシャル図等を解析するためのデータ）取得実験
- ②解析コード（計算状態図作成プログラム）および上記実験データやJANAF[9]等の文献から得られる基礎物性を取り込んだデータベース整備
- ③高温溶融体の構造等を把握するための電気化学的実験
例) • 高温溶融体中の酸素イオン種の同定
• 高温溶融体X線回折装置による分析
• 高温溶融体における電位差測定

5.4 炭素鋼の減肉速度評価

(1) 既取得の材料試験データ概要

これまでに実施してきた不活性ガス雰囲気における材料試験結果を図5.3に示す。これより以下の知見が得られている。

- ①この試験環境下では、炭素鋼の種類によらず減肉速度は同等であり、その温度依存性はアレニウス・プロット（絶対温度の逆数）で良く整理できる。
- ② $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}$ 溶融体環境では、 Na_2O の含有量が30%～90%の範囲で減肉速度は同等と見なせる。
- ③ NaOH を含まない環境($\text{Na}+\text{Na}_2\text{O}$)では、 NaOH を含む環境($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}$)と比較して、減肉速度は1オーダ程度以上遅くなる。これは、前者では比較的低温で反応生成物が材料面に留まり、腐食の進行を抑制するためだと考えられる。
- ④不活性ガス雰囲気における炭素鋼の減肉速度は、 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}$ 環境の方が $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}$ 環境と比較して数倍加速される。

(2) 「もんじゅ」および「燃焼実験I」における減肉評価の仮定

「もんじゅ」および「燃焼実験I」で形成されたNa化合物溶融体は、堆積物の化学分析等に基づき、 $\text{Na}+\text{Na}_2\text{O}+$ （少量 NaOH ）であったと推察している。これを踏まえ、以下の仮定の下で、図5.3のデータに基づいて炭素鋼の減肉評価をする。

- ①現実の燃焼環境を考えると湿度“0”である条件は想定しにくく、Na自身またはNa酸化物と空気中の湿分が反応して NaOH が生成し、溶融体中に混入する。
- ② NaOH の混入量は金属Naに比べ十分小さい ($\text{Na} \gg \text{NaOH}$)。
- ③ $\text{Na} \gg \text{NaOH}$ の場合、Na燃焼中は溶融体界面は表面をガス化した燃焼Naで被われているため大気と直接接することはない。
- ④生成化合物（腐食生成物）は比較的低温では材料表面に留まり、反応を抑制する。

(3) 「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」構造材の減肉評価

- ① 「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」セル内に配置されていたグレーティングは、およそ 950~1050°C に達したと想定されている。図 5.3 網掛けデータに従えば当該温度における材料の減肉速度は、0.3(950°C 最低) ~ 2.0(1050°C 最大) mm/hr程度となる。平均厚さ 3.2mm のグレーティング・ブレード(横板)が両側面から減肉すること、および漏えい口からの落下流体により新生面の洗い出しが生じ、初期の減肉速度が維持されることを考慮すれば、ブレードは 2 時間程度で欠損する可能性がある。
- ② また、700 ~ 750 °C 程度に達した「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」床ライナについては、同様図 5.3 から最大 0.7 mm/hr 程度の減肉が想定できる(この場合の新生面現出機構としては、洗い出しのような物理的な機構は考えにくく、化学的な溶出機構と低融点生成物の溶融が想定できる)。

(4) 「ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅱ」(「燃焼実験Ⅱ」)における溶融体中の減肉評価

初期の $\text{Na} + \text{Na}_2\text{O}$ (少量 NaOH) 溶融体に引き続き、 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 溶融体が形成された可能性が高い「燃焼実験Ⅱ」で発生した 6mm 厚ライナの欠損は、上述の図 5.3 のデータの外挿では説明できない。そこで、この溶融体界面が大気と接した場合の初期減肉速度を推定するために $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 環境中の減肉速度データを取得した。厳密には、 Na_2O が支配的な溶質である環境と Na_2O_2 が支配的である環境では、酸素移行イオン種自身が違うため機構そのものが異なる。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{O}_2^{2-})$ が大気より補給される(acidic 反応)ため初期 Na_2O_2 濃度が維持されることで反応が進行すると考えれば、溶融体中に十分 Na_2O_2 が存在する期間、 Na_2O_2 から酸素が供給されることから、Fe が FeO_2^{2-} として溶出する速度は溶融体界面の条件に依存せず[14]、不活性ガス雰囲気で取得されたデータに基づいた予測が可能であるものと推定している。図 5.3 中の点線は、 $\text{NaOH-Na}_2\text{O}$ 系の $1/T$ 傾向を $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 系で取得されたデータを通るように並行移動したものである。これによれば、800 ~ 850 °C に達した「燃焼実験Ⅱ」のライナは 1.2 mm/hr 程度で減肉するものと予想できるが 6 mm 板を開口させるには不十分である。今後のデータ充実を待って再度評価する必要があるが、仮定した $1/T$ 直線の傾きがやや急勾配になるかデータの存在ばらつきが上方に偏れば 2.0 mm hr 以上が成立し説明できる可能性も残されている。

(5) 今後の課題

以上を踏まえ、信頼性の高い減肉評価を行うために以下のナトリウム化合物溶融体中の減肉速度データの取得が必要である。

- ① 大気雰囲気 Na 化合物溶融体中の減肉速度データ取得(高温溶融塩腐食による減肉速度の取得と溶融体中に十分 Na_2O_2 が存在する場合、減肉速度は界面の条件に依存しないことの確認)
- ② 650°C 以上の高温データの取得(温度依存傾向外挿の確認)

6 まとめ

以下に「燃焼実験Ⅱ」ライナの材料分析結果の概要をまとめた。

- (1)実験セル開放時の観察で6ヵ所とされた開口欠損部は、最大の開口欠損部近傍（欠損部A）に認められた小孔が堆積物除去後A欠損部の1部であることが判明し、最終的に5ヵ所であることが分かった。
- (2)「燃焼実験Ⅱ」でライナに使用された炭素鋼の化学組成は、「もんじゅ」実機ライナおよび「燃焼実験Ⅰ」受け皿とほぼ同等であり、日本工業規格のSM400Bに対する規格値を充たしている。
- (3)切り出されたライナの1次試料上の堆積物重量は、それぞれ欠損部20.8kg、黒色堆積物部5.7kg および白色堆積物部2.0kg であった。
- (4)欠損部試料開口部周辺の堆積物厚さは、ほとんどの箇所で10mm未満であったが、一部A部およびC部の隣接部で40~50mm程度あった。この堆積物が厚い箇所は、材料の板厚が比較的厚く残存している位置に一致している。
- (5)ライナ裏面の付着物は、A部およびB部で多く、特に、B部では断熱材によるものと思われる灰白色のつらら状の付着物が観察された。
- (6)板厚測定の結果、C開口部周辺を除くと各開口欠損部の周辺には減肉部がかなり広い範囲で認められた。
- (7)板厚測定結果と変形測定結果の比較により開口欠損部は試料C'からDに向けた凸部を囲むように存在することが分かった。
- (8)堆積物除去、水洗後の外観観察により、A部の一部およびC開口部の端部より延長上にU字型溝状にえぐれた部分が認められた。これらの開口部の輪郭（A部については右側の一部）は、一見直線状に見られるとともに前述した堆積物が厚い部分に隣接しているという共通した特徴を有する。
- (9)欠損部ライナ上の堆積物は明らかに層構成を成している。厚さによって構成内容は異なるが、いずれの構成においても最下層は常に黒色の固い層である。
- (10)未欠損部ライナ上堆積物は、黒色部や白色部に関係なく表層～10mm以深は固い盤状組織である。また、白色部では最下層まで白色層であり、途中、白色あるいはねずみ色層の発泡組織が観察された。
- (11)堆積物の化学分析から以下の知見を得た。
 - ①欠損部試料上の堆積物中のFe含量は内層程高くなる傾向が認められる。
 - ②ねずみ色盤状層は種々の層中で最もFe含量が高く、また、金属Naが含まれる可能性が高い。
 - ③欠損部試料A部およびB部の堆積物中には、アルカリに不溶なZn化合物 $ZnFe_2O_4$ が生成しているものと考えられる。
 - ④緑白色ザク状層には水溶性のAl化合物が多く含まれている。
 - ⑤裏面の付着物は水に不溶なSi、Al、CaおよびMgを多く含んでおり、ライナ下のパーラ

イト・ボードやコンクリートとの反応生成物が含まれていることが示唆された。

⑥未欠損部ライナ上堆積物のうち白色部の大半はNaOHであるものと思われる。

(12)開口欠損部近傍堆積物（付着物）－材料界面の形態観察から以下の知見を得た。

①全ての断面で粒界腐食状の腐食痕が認められた。

②粒界腐食状の腐食痕は表面より裏面でよく残存しているが、これは表面の腐食が進み脱粒等が生じた結果と思われる。

(13)開口欠損部近傍堆積物（付着物）－材料界面におけるE P M A分析結果から以下の知見を得た。

①腐食粒界と見られる箇所の酸化物と表裏面に密着する残存酸化物層の組成は概略同等であり、腐食により生成した酸化粒の酸化がさらに進行して表面に層を形成するものと推定された。

②腐食粒界と見られる箇所には、Naの侵入は認められるものの、その濃度は低い。

③酸化物層のNaの混入量も下層酸化物中では低く、上層で高くなっている、Na-Fe-O相やNa-O相がいたる処で認められた「燃焼実験Ⅰ」受け皿の分析結果とは異なる結果となつた。

(14)開口欠損部近傍を中心とした表面形態観察の結果から以下の知見を得た。

①全ての観察面で結晶粒界状の模様、腐食痕が観察できる。

②この腐食痕は明らかに深く、一部では粒の脱落跡が認められている。また、粒界と見られる箇所には酸化物が詰まっていることが観察された。これらは、表面に同様に粒界模様が認められた「もんじゅ」および「燃焼実験Ⅰ」のライナおよび受け皿表面の形態とは明らかに異なっている。

③黒色酸化粒の薄い層が観察された箇所が存在するが、その近傍の様子から薄い層が離脱した後は金属光沢表面になるものと推察された。

(15)材料表層の断面形態観察により以下の知見を得た。

①どの観察視野においても、表裏面に粒界あるいは粒内に腐食痕が残っており、先端やその極近傍においてもその痕跡が認められる。

②粒界腐食と思われた腐食痕は、現表層の粒界や受入れ時に存在した粒界とは関係がないものと思われた。

(16)堆積物や堆積物－材料界面のX線回折から以下の知見を得た。

①多くの堆積物中から α -Feが検出されており、その割合は欠損部周辺で高くなっている。これは激しい腐食によって材料から離脱した粒が混入した結果だと思われる。

②堆積物および材料界面に共通して $NaFeO_2$ が検出されている。

③「もんじゅ」や「燃焼実験Ⅰ」の材料分析では認められなかった $Na_3Fe_5O_9$ や $Fe(OH)_3$ が検出されている。

④材料界面には欠損部表面に Fe_3O_4 が検出されており、裏面でもA部、C部およびD部で検出されている。

⑤実験後の床上からのサンプリングに関するX線回折結果との比較では、欠損部近傍では Na_5FeO_4 が検出されず、 Na_4FeO_3 が認められること、しかも、これらは材料界面ではなく堆積物中に含まれる。

(17)ライナ未使用材と欠損各部の金属組織観察を実施した結果、以下の知見を得た。

①損傷各部の金属組織は、全組織にわたって粒が僅かながら大きくなっている、パーライト組織の性状（互いの間隔や列中のばらつき）にも差が認められた。

②多くの箇所で表面より裏面、開口先端よりもやや離れた部分で脱炭層の幅や粒の成長が大きいことが分かった。これは、表面および開口先端近傍での減肉が激しかったためにそれらの部分の変質層が失われたためと考えられる。

(18)金属組織中のパーライト組織に注目した走査型電子顕微鏡による観察では、通常、粒界に集積が見られるパーライト組織が粒の中に取り残されていることが観察された。

この粒内に「島状」に残るパーライト組織は、一定期間高温に晒された材料をさらに急昇降温した場合に現れることを「燃焼実験Ⅱ」で計測された温度履歴を与えた試料により確認した。

また、以下に上記材料分析結果を踏まえて、ナトリウム漏えい燃焼時に形成されるナトリウム化合物中で炭素鋼が受ける効果について検討考察した結果の概要を示した。

(19)これまでの材料分析結果と複数の仮定条件の下で実施した検討により、「燃焼実験Ⅰ」（「もんじゅ」）では減肉機構として $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}$ 化合物生成と化学的／物理的除去による反応進行機構が、「燃焼実験Ⅱ」では溶融塩腐食に似た機構が支配的に働いた可能性が高いことを指摘できた。

(20)上記の結論に従い、これまで取得した試験データに基づいた減肉評価を行った結果、「燃焼実験Ⅰ」（「もんじゅ」）の減肉量は概略予測できるが、「燃焼実験Ⅱ」については不十分であることが分かった。

以上の分析および解析結果に基づき、ナトリウム化合物（溶融体）環境での炭素鋼における減肉機構の解明や定量評価を行ううえで、必要となるデータ取得や解析についても抽出を行った。

謝辞

本報告書を作成するに当たり、中本安工部長、前田安工部代、田辺P安室長および榎原機安室長のご指導を得た。試料の切断・採取に当たっては、P安および機安室に常駐する東興機械(株)および常陽産業(株)の方々の業務協力を得ている。また、船坂東海事業所先端室代および明珍先端室担当役、ならびに機安室天藤副主研との化学ポテンシャル図の作成や解釈を巡る議論により、考察が充実した。報告書を作成するための基礎的な知識についてはこの分野での重鎮である高橋横浜国立大学名誉教授から手厚いご指導を頂いた。記して深謝の意を表する。

参考文献

- [1] 「ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅰ報告書－構造材料分析結果（要約）－」、動燃事業団機器構造安全工学室(1996).
- [2] 「ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅱ計測データ」、動燃事業団プラント工学室(1996).
- [3] 「ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅰ中間報告」、動燃事業団プラント工学室(1996).
- [4] 「ナトリウム漏えい燃焼実験Ⅱの床ライナ上堆積物の分析結果について」、動燃事業団プラント安全工学室(1996).
- [5] 「もんじゅ床うけの健全性に関する調査－金属組織等に関する調査－（中間報告）」
科技庁タスクフォース資料、金属材料技術研究所(1996)
- [6] 「金属材料アルカリ溶融塩腐食（高温化学反応）実験結果報告」、動燃事業団機器構造安全工学室(1996).
- [7] 「鉄基材料の高温化学反応実験結果Ⅱ」、動燃事業団機器構造安全工学室(1996).
- [8] 日本化学会、化学便覧基礎編Ⅰ、改訂2版、丸善(1975).
- [9] M. W. Chase, Jr., et al., "JANAF Thermochemical Tables," Third Edition, J. of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 14, Suppl. No. 1(1985).
- [10] M. Reuillon and H. Mellottee, "ETUDE DE LA COMBUSTION D'UNE NAPPE DE SODIUM ANALYSE DE LA COMPOSITION DES MELANGES Na₂O-Na₂O₂ DANS LES RESIDUS," J. de Chi. Phy., Vol. 84, No. 1(1987)71-77.
- [11] 「パソコン用熱力学データベースMALT-2」（日本熱測定学会）、科学技術社(1992).
- [12] 明珍宗孝、船坂英之、私的通信(1996).
- [13] 月森和之、坂井哲也、「Na漏えい燃焼模擬実験における床ライナーの温度解析及び熱変形解析」近日刊
- [14] 高橋正雄、私的対話(1996).

表2.1 ライナ材 (SM400B) の化学成分

[wt%]

| 対象材料 | C | Si | Mn | P | S | Al |
|----------------------|-------|-------|---------------|--------|--------|-------|
| 燃焼実験Ⅱライナ | 0.12 | 0.18 | 0.77 | 0.014 | 0.007 | 0.006 |
| 燃焼実験Ⅰ受け皿 | 0.11 | 0.16 | 0.77 | 0.018 | 0.005 | 0.020 |
| もんじゅ床ライナ | 0.10 | 0.21 | 1.09 | 0.015 | 0.005 | 0.029 |
| JIS G 3106 SM400B | <0.20 | <0.35 | 0.60 ~1.40 | <0.035 | <0.035 | — |

表3.1 ライナ材試料調査項目一覧

| 1次試料採取位置 | 堆積物XRD | 剥離面XRD | 堆積物分析 | 界面EPMA | 表層部観察 | 金属組織観察 | 板厚分布測定 | 堆積物厚測定 |
|----------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 欠損部 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 黒色部 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 白色部 | ○ | | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ |

表4.1 タイプ(a)堆積物の化学分析 [wt%]

| 堆積物 | 試 料 | pH① | pH② | NaOH | Na ₂ CO ₃ | T-Na | Fe | Zn | Ca |
|--------------|------|-----------|-------|-------|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------|
| タイプ (a) ① | 水抽出 | 13.58 | 13.28 | 35.21 | 40.08 | 37.51 | <0.001 | 0.289 | <0.001 |
| | 酸溶解 | — | — | — | — | 0.55 | 7.530 | 0.352 | 0.024 |
| | 残 渣 | — | — | — | — | — | 0.002 | <0.001 | 0.009 |
| タイプ (a) ② | 水抽出 | 13.60 | 13.29 | 36.92 | 38.45 | 37.34 | <0.001 | 0.337 | <0.001 |
| | 酸溶解 | — | — | — | — | 0.58 | 7.459 | 0.370 | 0.028 |
| | 残 �渣 | — | — | — | — | — | 0.002 | <0.001 | <0.001 |
| 堆積物 | 試 料 | Ti | Al | Si | Mg | Cu | Ni | Cr | P |
| タイプ (a) ① | 水抽出 | <0.001 | 0.387 | 0.064 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| | 酸溶解 | 0.016 | 0.019 | 0.148 | 0.023 | 0.016 | 0.056 | 0.019 | <0.001 |
| | 残 �渣 | <0.001 | 0.005 | 0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | — |
| タイプ (a) ② | 水抽出 | <0.001 | 0.371 | 0.077 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| | 酸溶解 | 0.024 | 0.023 | 0.180 | 0.025 | 0.015 | 0.057 | 0.029 | <0.001 |
| | 残 �渣 | 0.004 | 0.002 | 0.005 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | — |
| 堆積物 | 試 料 | 金属イオントータル | | C | S | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | 備考 | |
| タイプ (a) ① | 水抽出 | 88.3 | | — | — | 0.005 | <0.001 | 水抽出時のガス 発生無し。抽出 率84.04[wt%] | |
| | 酸溶解 | — | | 0.117 | <0.001 | — | — | | |
| タイプ (a) ② | 水抽出 | 88.5 | | — | — | 0.005 | <0.001 | 水抽出時のガス 発生無し。抽出 率83.45[wt%] | |
| | 酸溶解 | — | | 0.127 | <0.001 | — | — | | |

注：金属イオントータルはNaOH, Na₂CO₃にNa以外の金属イオンを酸化物換算して和をとった。

表4.2 タイプ(b)の白色層および黒色層の化学分析 [wt%]

| 堆積物 | 試料 | pH① | pH② | NaOH | Na ₂ CO ₃ | T-Na | Fe | Zn | Ca |
|--------------------|------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| タイプ(b) 白色 A3 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.44 — — | 12.92 — — | 46.72 — — | 4.61 — — | 28.04 0.271 — | 0.009 7.787 0.186 | 0.066 0.538 0.005 | <0.001 0.016 <0.001 |
| タイプ(b) 白色 B4 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.47 — — | 12.93 — — | 48.44 — — | 3.64 — — | 28.51 0.31 — | 0.012 8.745 0.201 | 0.009 0.279 0.005 | <0.001 0.009 <0.001 |
| タイプ(b) 黒色 A5 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.29 — — | 12.71 — — | 41.93 — — | 8.83 — — | 26.93 0.17 — | 0.093 10.582 0.095 | 0.018 0.333 0.006 | <0.001 0.052 <0.001 |
| タイプ(b) 黒色 B3 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.54 — — | 13.01 — — | 47.42 — — | 3.00 — — | 27.14 0.38 — | 0.008 9.402 0.862 | 0.009 0.273 0.019 | <0.001 0.008 <0.001 |
| 堆積物 | 試料 | Ti | Al | Si | Mg | Cu | Ni | Cr | P |
| タイプ(b) 白色 A3 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.019 <0.001 | 0.170 0.004 <0.001 | 0.018 0.057 <0.001 | <0.001 0.014 <0.001 | <0.001 0.004 <0.001 | <0.001 0.039 <0.001 | 0.003 0.072 0.003 | <0.001 — — |
| タイプ(b) 白色 B4 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.009 <0.001 | 0.133 0.002 <0.001 | 0.004 0.034 <0.001 | <0.001 0.010 <0.001 | <0.001 0.003 <0.001 | <0.001 0.033 <0.001 | 0.013 0.050 0.001 | 0.002 <0.001 — |
| タイプ(b) 黒色 A5 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.014 0.002 | 0.653 0.016 0.001 | 0.027 0.097 <0.001 | <0.001 0.038 <0.001 | <0.001 0.021 <0.001 | <0.001 0.167 0.003 | 0.003 0.076 <0.001 | 0.004 — — |
| タイプ(b) 黒色 B3 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.003 <0.001 | 0.110 0.005 <0.001 | 0.005 0.045 0.004 | <0.001 0.010 <0.001 | <0.001 0.007 <0.001 | <0.001 0.094 0.003 | 0.005 0.066 0.006 | 0.003 <0.001 — |
| 堆積物 | 試料 | Mn | 金属イオントータル | C | S | 備考 | | | |
| タイプ(b) 白色 A3 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.044 0.002 | 64.3 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率87.75[wt%]。抽出液色調褐色。 | | | |
| タイプ(b) 白色 B4 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.059 0.001 | 65.9 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率86.77[wt%]。抽出液色調褐色。 | | | |
| タイプ(b) 黒色 A5 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.063 0.001 | 68.8 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率84.98[wt%]。抽出液色調黒褐色。 | | | |
| タイプ(b) 黒色 B3 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.066 0.004 | 66.2 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率84.32[wt%]。抽出液色調黒褐色。 | | | |

注：金属イオントータルはNaOH, Na₂CO₃にNa以外の金属イオンを酸化物換算して和をとった。

表4.3 タイプ(c)ザク状層、タイプ(d)盤状層および裏面付着物の化学分析 [wt%]

| 堆積物 | 試 料 | pH① | pH② | NaOH | Na ₂ CO ₃ | T-Na | Fe | Zn | Ca |
|---------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| タイプ(c) ザク状 C6 | 水抽出 酸溶解 残 渣 | 13.69 — — | 13.19 — — | 51.43 — — | 5.68 — — | 28.78 0.30 — | 0.005 8.460 0.066 | 0.008 0.091 <0.001 | <0.001 0.025 <0.001 |
| タイプ(d) 盤状 F | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | 13.66 — — | 13.18 — — | 82.64 — — | 3.48 — — | 47.04 0.64 — | 0.004 16.356 0.043 | 0.022 0.145 <0.001 | <0.001 0.045 <0.001 |
| 裏面 ガラ 状 B5 | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | 13.64 — — | 13.19 — — | 43.72 — — | 1.87 — — | 23.46 2.86 — | 0.014 6.767 0.045 | 0.015 0.119 0.002 | <0.001 1.547 0.009 |
| 堆積物 | 試 料 | Ti | Al | Si | Mg | Cu | Ni | Cr | P |
| タイプ(c) ザク状 C6 | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | <0.001 0.021 <0.001 | 3.148 0.036 <0.001 | 0.012 0.042 <0.001 | <0.001 0.043 <0.001 | <0.001 0.005 <0.001 | <0.001 0.037 <0.001 | 0.002 0.169 0.001 | 0.001 <0.001 — |
| タイプ(d) 盤状 F | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | <0.001 0.014 <0.001 | 0.333 0.006 <0.001 | 0.010 0.038 <0.001 | <0.001 0.040 <0.001 | <0.001 0.011 <0.001 | <0.001 0.165 <0.001 | 0.001 0.094 <0.001 | 0.004 0.001 — |
| 裏面 ガラ 状 B5 | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | <0.001 0.078 0.005 | 0.195 1.483 0.006 | 0.258 0.142 3.463 | <0.001 0.182 <0.001 | <0.001 0.005 <0.001 | <0.001 0.019 <0.001 | <0.001 0.050 0.010 | 0.011 0.001 — |
| 堆積物 | 試 料 | Mn | 金属イオントータル* | C | S | 備 考 | | | |
| タイプ(c) ザク状 C6 | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | <0.001 0.061 <0.001 | 76.5 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率87.19[wt%]。抽出液色調茶褐色。 | | | |
| タイプ(d) 盤状 F | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | <0.001 0.124 <0.001 | 111.2 金属Na分多い | — — — | — — — | 抽出時のガス発生大。発 熱。水抽出率75.04[wt%] 。抽出液色調濃茶色。 | | | |
| 裏面 ガラ 状 B5 | 水抽出 酸溶解 残 �渣 | <0.001 0.075 <0.001 | 69.8 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率68.96[wt%]。抽出液色調褐色。 | | | |

注：金属イオントータルはNaOH, Na₂CO₃にNa以外の金属イオンを酸化物換算して和をとった。

表4.4 黒色堆積物部および白色堆積物部の堆積物化学分析 [wt%]

| 堆積物 | 試料 | pH① | pH② | NaOH | Na ₂ CO ₃ | T-Na | Fe | Zn | Ca |
|----------------|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| K-1 クリ-4色 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.41 — — | 12.98 — — | 52.41 — — | 4.47 — — | 31.55 0.241 — | 0.010 6.785 0.004 | 0.017 0.451 <0.001 | <0.001 0.022 <0.001 |
| K-2 黒色 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.38 — — | 12.97 — — | 51.21 — — | 6.60 — — | 31.63 0.19 — | 0.009 6.453 0.003 | 0.125 1.059 <0.001 | <0.001 0.035 <0.001 |
| K 黒褐色 盤状 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.56 — — | 13.14 — — | 77.49 — — | 6.60 — — | 46.86 0.44 — | 0.093 10.853 0.008 | 0.018 0.440 <.001 | <0.001 0.048 <0.001 |
| H 白色盤 状 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 13.57 — — | 13.22 — — | 84.94 — — | 9.79 — — | 51.55 0.08 — | 0.003 0.017 0.001 | 0.810 0.070 <0.001 | 0.002 0.001 <0.001 |
| 堆積物 | 試料 | Ti | Al | Si | Mg | Cu | Ni | Cr | P |
| K-1 クリ-4色 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.017 <0.001 | 0.059 0.002 <0.001 | 0.005 0.017 <0.001 | <0.001 0.021 <0.001 | <0.001 0.003 <0.001 | 0.001 0.057 <0.001 | 0.105 0.008 <0.001 | 0.001 — — |
| K-2 黒色 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.026 <0.001 | 0.064 0.002 <0.001 | 0.006 0.021 <0.001 | <0.001 0.023 <0.001 | <0.001 0.003 <0.001 | 0.001 0.060 <0.001 | 0.104 0.001 <0.001 | <0.001 <0.001 — |
| K 黒褐色 盤状 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.026 <0.001 | 0.653 0.002 0.001 | 0.027 0.045 <0.001 | <0.001 0.023 <0.001 | <0.001 0.006 <0.001 | <0.001 0.098 0.003 | 0.003 0.080 <0.001 | 0.004 <0.001 — |
| H 白色盤 状 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 <0.001 <0.001 | 0.006 <0.001 <0.001 | 0.008 <0.001 <0.001 | <0.001 <0.001 <0.001 | <0.001 <0.001 <0.001 | 0.001 <0.001 <0.001 | 0.001 <0.001 <0.001 | <0.001 <0.001 — |
| 堆積物 | 試料 | Mn | 金属イオントータル | C | S | 備考 | | | |
| K-1 クリ-4色 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.040 <0.001 | 67.6 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率86.59[wt%]。抽出液色調黄褐色。 | | | |
| K-2 黒色 | 水抽出 酸溶解 残渣 | 0.009 0.027 <0.001 | 69.4 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率86.62[wt%]。抽出液色調薄緑色。 | | | |
| K 黒褐色 盤状 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.069 <0.001 | 101.2 金属Naを含む と見なされる | — 0.68 — | — 0.0007 — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率78.18[wt%]。抽出液色調黄褐色。 | | | |
| H 白色盤 状 | 水抽出 酸溶解 残渣 | <0.001 0.001 <0.001 | 95.9 | — — — | — — — | 抽出時のガス発生無し。 水抽出率99.90[wt%]。抽出液色調無色透明。 | | | |

注：金属イオントータルはNaOH, Na₂CO₃にNa以外の金属イオンを酸化物換算して和をとった。

表4.5(a) ナトリウム漏えい燃焼試験IIライナ材料のX線回折結果－堆積物（欠損部）－

| 部位 | 試料採取区分 | 計測温度(°C) | 試料採取位置 | NaOH類 ^{*1} | Na ₂ O | Na ₂ O ₂ | Na ₂ CO ₃ 類 ^{*2} | α-Fe | FeO | Fe ₂ O ₃ 類 ^{*3} | Fe ₂ O ₄ | FeO(OH) | Fe(OH) ₃ | NaFeO ₂ 類 ^{*4} | Na ₄ FeO ₃ | NaFe ₂ O ₃ | Na ₅ FeO ₄ | Na ₃ Fe ₅ O ₉ | Na ₂ FeO ₃ | ZnFe ₂ O ₄ | その他の+指示以上化合物 |
|-------------------------|-------------|----------|--------|---------------------|-------------------|--------------------------------|---|------|-----|--|--------------------------------|---------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|---|
| A部表 | Av. 800～850 | 褐色最外層 | + | | | | ++ | ++ | | | | + | | | | | | | | + | |
| | | 白色中層① | ± | | | | ++ | ++ | | ± | + | | | | ± | | | | | + | Na ₁₀ Fe ₁₆ O ₂₉ |
| | | 白色中層② | | + | | | ++ | | | | | | | | ± | ± | | | | | |
| | | 黒色下層 | | | | | ++ | | | | | | | | + | + | ± | | | + | |
| | | 黒色最下層 | + | | | | ± | ++ | | + | | | | ++ | ++ | | ± | | | | Na ₁₀ Fe ₁₆ O ₂₉ |
| 欠損部 | Av. 800 | エラリ黑色付着物 | + | ± | | | ++ | | | | | ± | | ± | ± | + | | | | | |
| | | 褐色最外層 | + | ± | | | ++ | ++ | | ± | ± | | | + | + | | | | + | + | ± Na ₁₀ Fe ₁₆ O ₂₉ |
| | | 黒褐色中層 | ++ | | | | + | ++ | | + | | | | ± | + | | ± | | | ± | ZnCO ₃ |
| | | 白色中層 | ++ | + | | | ++ | ++ | | + | ± | | | ± | + | | ++ | | + | | |
| | | 黒色下層 | + | | | | + | | | ± | ± | | | ++ | + | | | | | | |
| C部表 | Av. 750 | つらら状付着物 | | | | | ++ | ++ | | | | | | | + | | ± | | | | Na ₂ CaSiO ₄ , 複数のCa-Al-Si-O系化合物 |
| | | 褐色最外層 | ++ | ± | | | ++ | ++ | | ± | + | | | ± | ± | | + | | + | + | |
| | | 白色中層① | ++ | ± | ± | | ++ | ++ | | + | + | | | + | + | | + | | | | ZnAl ₂ O ₄ |
| | | 黒色下層① | ± | ± | | | ++ | ++ | | | | + | | ± | ± | + | | | | | ZnAl ₂ O ₄ |
| | | 黒色下層② | ± | | ± | | ++ | | | | + | | | + | + | | | | | | |
| D部表 | Av. 800 | 緑白色粉状層 | + | + | | | ++ | | | ± | | | | + | | | | | | | Al. |
| | | 褐色外層 | + | + | | | ++ | ++ | | | | + | | + | + | | | | | | Na ₂ ZnSiO ₄ +H ₂ O |
| D部裏 | Av. 800 | エラリ褐色付着物 | + | | | | ++ | | | | + | | | ± | + | | + | | | | TiO ₂ , Zn ₂ Ti ₃ O ₈ |
| E部表 | Av. 800 | 褐色外層 | + | | | | ++ | | | | | + | | ± | + | | + | | | + | |
| | | 褐色+白色層 | + | | | | ++ | + | | | | + | | + | | ± | | | | + | |
| F部表 | Av. 720 | 盤状堆積物 | + | | | | ++ | + | | | | + | | ± | + | | + | | + | + | Na |
| | | 盤状堆積物底面 | ± | | | | + | | | | | | | + | | | | | | | |
| 堆積物サンプリング ^{*5} | | | 固体下層 | ++ | ± | ± | + | | | | | | | | ± | | ++ | | | | |

注) *1: NaOH, NaOH+H₂O*2: Na₂CO₃, Na₂CO₃+H₂O, Na₂CO₃+1.5H₂O*3: Fe₂O₃, Fe₂O₃+H₂O*4: NaFeO₂, NaFeO₂+H₂O

*5: P安室報告サンプリング位置No.26[4] (~20% ⇒ ++; 20~10% ⇒ +; 0~10% ⇒ ±)

表4.5(b) ナトリウム漏えい燃焼試験Ⅱライナ材料のX線回折結果－堆積物（未欠損部）－

| 部位 | 試料採取区 分 | 計測温度 (°C) | 試料採取位置 | NaOH 類 ^{*1} | Na ₂ O | Na ₂ O ₂ | Na ₂ CO ₃ 類 ^{*2} | α-PB | FeO | Fe ₂ O ₃ 類 ^{*3} | Fe ₃ O ₄ | FeO(OH) | Fe(OH) ₃ | NaFeO ₂ 類 ^{*4} | Na ₄ FeO ₃ | NaFe ₂ O ₃ | Na ₆ FeO ₄ | Na ₅ Fe ₆ O ₉ | Na ₂ FeO ₃ | ZnFe ₂ O ₄ | その他+指示以上 化合物 |
|----------------|-----------------------|--------------|--------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|--|------|-----|---|--------------------------------|---------|---------------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| 黒色 堆積物 部 | K部表 Av. 300 | 刈~L層 | + | | | | ++ | | | | ± | | ± | | | ± | | | | | |
| | | 黒色層 | ++ | | | | ++ | | | | ± | | + | | ± | | | | | | |
| | | 黒褐色下層 | ++ | | | | ++ | | | | ± | | ± | | ± | + | | | | | |
| | 堆積物サブリゾ ^{*5} | | 固体下層 | ++ | ± | ± | + | | | | | | | | | + | | | | | |
| 白色 堆積物 部 | H部表 Av. 300 | 白色最外層 | ++ | + | | | ++ | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 白色第2層 | ++ | | | | ++ | | | | | | | ± | | ± | | | | | |
| | | 発泡中層 | ± | | | | | | | | | | | ± | | | | | | | |
| | | ねずみ色盤状層 | ++ | | | | + | | | | | | | ± | | | | | | | |
| | 堆積物サブリゾ ^{*6} | | 固体下層 | ++ | ± | ± | + | | | | | | | | | ++ | | | | | |

注) *1: NaOH, NaOH+H₂O*2: Na₂CO₃, Na₂CO₃+H₂O, Na₂CO₃+1.5H₂O*3: Fe₂O₃, Fe₂O₃+H₂O*4: NaFeO₂, NaFeO₂+H₂O

*5: P安室報告サンプリング位置No.11[4] (~20% ⇒ ++; 20~10% ⇒ +; 0~10% ⇒ ±)

*6: P安室報告サンプリング位置No.5[4] (~20% ⇒ ++; 20~10% ⇒ +; 0~10% ⇒ ±)

表4.5(c) ナトリウム漏えい燃焼試験Ⅱライナ材料のX線回折結果－材料界面－

| 部位 | 試料採取区 分 | 計測温度 (°C) | 試料採取位置 | NaOH 類 ^{*1} | Na ₂ O | Na ₂ O ₂ | Na ₂ CO ₃ 類 ^{*2} | α-PB | FeO | Fe ₂ O ₃ 類 ^{*3} | Fe ₃ O ₄ | FeO(OH) | Fe(OH) ₃ | NaFeO ₂ 類 ^{*4} | Na ₄ FeO ₃ | NaFe ₂ O ₃ | Na ₆ FeO ₄ | Na ₅ Fe ₆ O ₉ | Na ₂ FeO ₃ | ZnFe ₂ O ₄ | その他+指示以上 化合物 |
|---------------|-----------------------|--------------|--------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|--|------|-----|---|--------------------------------|---------|---------------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| 欠 損 部 | A部 Av. 800～ 850 | 材料表面 | | | | | ++ | ++ | | | + | | | + | | | | | + | | |
| | | 材料裏面 | | ± | | | | ++ | | | + | | ± | + | | | | | | | |
| B部 Av. 800 | 材料表面 | | ± | | | | + | ++ | | | ± | | ± | ++ | | + | | | ± | | |
| | | 材料裏面 | | | | | + | ++ | | | | | | ± | | | | | | | |
| C部 Av. 750 | 材料表面 | ± | ± | | | | ++ | ++ | | | ± | | ± | ++ | | | | | + | | |
| | | 材料裏面 | | | | | ++ | ++ | | | + | | | ++ | | | | | + | TiO ₂ | |
| D部 Av. 800 | 材料表面 | | | | | | ++ | ++ | | | ± | | | ++ | | | | | + | | |
| | | 材料裏面 | | | | | | ++ | | | + | | | ++ | | + | | | | | |
| E部 Av. 800 | 材料表面 | | | | | | + | ++ | | | + | | | ++ | | ± | | | + | | |
| | | 材料裏面 | | | | | + | ++ | | | | | | ± | + | ± | | | | | |

注) *1: NaOH, NaOH+H₂O*2: Na₂CO₃, Na₂CO₃+H₂O, Na₂CO₃+1.5H₂O*3: Fe₂O₃, Fe₂O₃+H₂O*4: NaFeO₂, NaFeO₂+H₂O

表4.6 堆積物(付着物)－材料界面のEPMAによる組成分析結果

| 位置 | 表裏 | 対象部位 | Fe | O | Na |
|-----------------|---------|-------|--------|--------|--------------|
| 1 表面 | 裏面 | 割れ界面 | >53% | 15～19% | 2～2.5% |
| | 裏面 | 酸化物層 | 45～49% | 24～44% | 2～3% |
| | 表面 | 酸化物層 | 41～45% | 4～8% | 2～5% |
| 5 裏面 | 開口欠損部A部 | 酸化物層 | 65～70% | 28～32% | 0.7～1.3% |
| | | 割れ界面 | 65～70% | 28～32% | <1% |
| | | 酸化物層 | 65～70% | 28～32% | <1% |
| 7 裏面 | 開口先端 | 酸化物上層 | 35～50% | 44～52% | 1.4～2.3% |
| | | 酸化物下層 | 65～70% | 28～32% | <0.5% |
| | | Ni膜側 | 35～40% | 12～16% | 1.8～2.4% |
| 8 裏面 溶接界面 | 溶接材側 | 溶接材側 | 65～70% | 12～16% | 1.8～2.4% |
| | | 割れ界面 | 65～70% | 12～16% | 0.7～1.3% |
| | | 酸化物層 | 50～55% | 40～44% | 2～2.7% |
| 4 裏面 | 開口欠損部B部 | 割れ界面 | 60～65% | 28～32% | 2～2.7% |
| | | 酸化物層 | 45～50% | 44～48% | 4～4.7% |
| | | 割れ界面 | 60～65% | 28～32% | 2～2.7% |
| 1 開口先端 | 開口欠損部C部 | 表面酸化物 | 60～65% | 28～32% | 1.3～2% |
| | | 裏面酸化物 | 50～55% | 28～32% | 0.7～1.3% |
| | | 上層酸化物 | 35～40% | 44～48% | 4.7～5.3% |
| 2 裏面 | 表面 | 割れ界面 | 65～70% | 28～32% | 0.7～1.3% |
| | | 割れ界面 | 55～60% | 28～32% | 2～2.7% |
| | | 上層酸化物 | 35～40% | 28～32% | 4.7～5.3% |
| D 部 | E 部 | 表面 | 割れ界面 | 55～60% | 12～16% |
| | | 裏面 | 割れ界面 | 45～50% | 32～36% |
| | | 表面 | 酸化物層 | 35～40% | 28～32% <0.7% |
| | | 中央 | 粒間酸化物 | 65～70% | 4～8% <0.7% |

※上記値は半定量値である。

位置の番号は写真4.1(a)～写真4.5(a)に記載の番号の位置を示す。

表5.1 大気中漏えい燃焼ナトリウム化合物環境が鉄基材料の減肉に与える影響評価に関する実験・解析の概要

| 検討対象機構 | (a)機構の概要 (b)機構の発生要因 (c)想定される主要な反応/想定現象 | 減肉の支配機構となりうるかの判定 疑義/未確定要素 | 促進要因(可能性) | 評価に必要な情報等 | 実施予定の実験および解析 |
|--|---|---|--|---|--|
| | | | | | |
| ①Na-Fe-O 化合物の生成と化学的/物理的除去による反応進行機構 (1)化学生的な候補機構 | (a)大気界面(酸素供給面)を有しない溶融体中の酸素元素を含む化合物(Na_2O , Na_2O_2 , $NaOH$)と材料中の鉄が直接的にNa-Fe-O 化合物を生成、生成物の融点超過、NaOHへの溶出や機械的なつり等で新生面が現出、反応が進行 (b)溶融体の形成 ①温度上昇(>400°C) ②酸素元素の存在 ③新生面現出機構 (c)溶融体中の Na_2O との反応(2個配位の場合) $Fe + Na_2O + 2Na_2O \rightarrow 2Na + Na_4FeO_3$ ※上式左辺第2項:酸化剤、第3項:配位剤 ⇒反応が1個配位では $Fe + Na_2O + Na_2O \rightarrow 2Na + Na_2FeO_2$ | (i)不活性ガス雰囲気($NaOH+Na_2O$)環境での材料試験結果では550°C-1.0hr浸漬で0.1mm程度の減肉が認められ、1/T関係の外挿によれば750°C程度では~0.7mm/hrとなる ②上記は溶融体が大気界面を持たず、溶融体中に O_2^{2-} (Na_2O_2)の存在も無く、有効な物理的新生面現出機構が働くなくとも減肉が進行することを示している ⇒支配要因の有力な候補 | (a)溶媒が未燃焼Naである場合 ① $NaOH+Na_2O$ の混入 → Na_2O_2 の混入は不可能 ②高溫環境達成(酸素の供給、 Na 中の不純物K, Ca etc混入等による燃焼速度促進) ③積極的な反応生成物の除去 (b)溶媒が $NaOH$ である場合 ① $Na_2O+Na_2O_2$ の混入 ②高溫環境達成 ③積極的な反応生成物の除去 ④大気開放界面の存在 →(1)④高溫溶融塩腐食(L3) | ※これまでの材料実験の分析からこの機構で減肉が生じることは明らかである。 ①実機における現実的な条件(特に化合物の組成)で0.7mm/hr-750°C減肉発生が可能か ②Na-Fe-O 化合物の構成決定条件 ③代表的なNa-Fe-O 化合物の融点 ④代表的なNa-Fe-O 化合物の $NaOH$ や Na への溶解性 | i) 2試薬および3試薬条件高温化学反応試験を実施 (別途、簡易燃焼実験において燃焼ブルーやエアロゾルおよび燃焼生成物の化学組成を明らかにする) ii) 温度区分平衡状態図、ナーベル・ゲイツ、エリングル・ゲイツ等により反応環境の差が生成物の組成に与える影響を評価 iii) 主に文献により現状で最も信頼性が高いデータの収集を行うが、必要に応じて基礎物性試験も実施 iv) 主に文献によりデータの収集を行うが、必要に応じて代表的な化合物について材料試験を実施 |
| | (2)NaOH単独(アルカリ)腐食機構 | (a)高溫NaOH単独による腐食 (b)①NaOHの多量な生成(系内に十分な混分) ②温度上昇(>350°C) (c)水蒸指数(pH)に依存して生成物が異なるが、塩基性が強くなるにつれて FeO , $FeO(OH)$, $Fe(OH)_2$, $NaFeO_2$ を生成 | (i)100%NaOH-550°C-1.0hr浸漬では炭素鋼の減肉は1.0 μm程度 ②文献値では30~70%NaOH-700°C条件下で50 μm/hr程度の腐食速度 ⇒支配要因にはなりえない (i)材料表面に酸化鉄が存在すれば減肉速度は1オーダー程度促進 ②初期生成Na-Fe-O 化合物 $NaFeO_2$ は環境によって変化するか、例えば、 $Fe(OH)_3 + Na^+ + OH^- \rightarrow NaFeO_2 + H_2O$ ⇒文献には掲載 | (i)積極的な反応生成物の除去 ②高溫環境達成 ③接液面に酸化鉄の存在 ④酸化物等の混入 →(1)①Na-Fe-O 化合物の生成と化学的/物理的除去による反応進行機構 →(1)④高溫溶融塩腐食(L3) | ※鎮火期間を通じて減肉を助長する因子として留意が必要。 ①Na-Fe-O 化合物の溶解 →Na-Fe-O 化合物除去機能 ②環境条件による化合物 $NaFeO_2$ 変質 →高融点化合物の低融点化合物への変質 ③燃焼後潮解Naによる残滓(錆)の溶解 |
| | ③低融点金属間化合物の生成/溶出機構(Fe-Zn 化合物) | (a)構造物構成材料表面の溶融亜鉛メッキ層や亜鉛系塗装層に存在するZnが高温下で母相のFeと低融点金属間化合物を形成 (b)①母相界面におけるZnの存在 ②反応が促進する温度上昇 (c)温度や組成に依存するが、溶融亜鉛メッキと鉄基母相界面には $Fe_{1-x}Zn_x$ が認められる ※上記はFe-Zn 系を仮定しているが、燃焼空間内に存在するその他の金属元素が同様にFeと金属間化合物を生成することも想定 | (i)「燃焼実験Ⅰ」では溶融亜鉛メッキ層を有するダクト外板が損傷せず、亜鉛富化塗装層がない床受皿に減肉が生じた ②亜鉛富化塗装層を有する「もんじゅ」ライナ裏面で減肉はなかった ③溶融亜鉛メッキ層を有する材料試験の結果Znの存在が酸素量が限定される環境ではNa-Zn-O 反応を引き起こすため、Na-Fe-O 反応を抑制する可能性が示唆された ⇒支配要因にはなりえない (i)その他の燃焼空間に存在が予想される元素の影響はあるか | ⇒Znに関する限り、助長要因の検討も必要ないと判断 ①その他の元素の影響評価 | ①エリングル・ゲイツ等により構造的な費率を絞り込む→金属間化合物等の生成の可能性を判断 ②生成の可能性が無視できない元素についてのみ影響評価を行う |

表5.1 大気中漏えい燃焼ナトリウム化合物環境が鉄基材料の減肉に与える影響評価に関する実験・解析の概要（続）

| | 検討対象機構 | (a)機構の概要 (b)機構の発生要因 (c)想定される主要な反応 | 減肉の支配機構となりうるかの判定 | 促進要因(可能性) | 評価に必要な情報等 | 実施予定の実験および解析 |
|---|---|--|--|--|--|---|
| | | | 疑義/未確定要素 | | | |
| (1) 化 学 的 な 候 補 機 構 | ④高温溶融塩腐食機構 | (a)鉄基材料と大気(酸素供給域)間に溶融体が存在し、その中を酸素イオン種が移行する。これにより鉄基材料界面では錯イオン(鉄酸等)の形で鉄が溶融体中に溶出、大気界面では錯イオンが酸化されることで酸素移行イオン種が再生する (b)溶融体の形成 ①大気開放界面の維持 ②酸素移行イオン種の存在 ③温度上昇 (c)例えば、酸素移行イオン種が O_2^{2-} の場合 ①材料界面[basic] $Fe+O_2^{2-} = FeO_2^{2-}$ ②大気界面[acidic] $FeO_2^{2-} + \frac{1}{2}O_2 = FeO + O_2^{2-}$ | ①)高温腐食専門家では最も有力な機構だと考えられている ②)「燃焼実験Ⅱ」では $NaOH+Na_2O+Na_2O_2$ 溶融体において大気開放界面が存在した可能性がある ⇒条件次第では支配要因となりうる ①)「もんじゅ」や「燃焼実験Ⅰ」の燃焼期間中に燃焼プール界面に大気開放部分が存在するか(溶媒Na) ②)燃焼プール中や落下流体中に酸素移行イオン種が存在するか(溶媒Na) ③)溶融体組成、L1:Na+Na ₂ O, L2:Na ₂ O ₂ +Na ₂ O, その他組成L3:NaOH+Na ₂ O(=Na ₂ O ₂)のうち条件が満たされる溶融体はいずれか | ①)酸素移行イオン種の量(供給量) ②)温度(溶融体維持以上) | ※「燃焼実験Ⅱ」の床ライナ凸部中腹に溶融体と大気が接している界面が存在したと推定できる溝状のえぐれが認められている ①)燃焼環境条件とNaOH生成量との関係(溶融体形成条件) ②)Na溶媒環境での大気開放界面の存在(燃焼環境での条件充足) ③)大気開放界面の有無による酸素移行挙動(鉄酸イオンの有無) ④)L1(Na+Na ₂ O), L2(Na ₂ O+Na ₂ O ₂), L3(NaOH+Na ₂ O+Na ₂ O ₂) 各環境における機構の差 | (i)簡易燃焼実験による確認 (ii)簡易燃焼実験による確認 以上は別途検討評価の予定 材料試験ではL1～L3環境腐食試験を実施 L2およびL3については大気開放条件でも実験を行う ③電気化学的な実験による移行イオン種の把握 ④同上 上記①および②で確認不可の場合 ⑤エリガム・ダイケラムおよびナ-ルバ-・ダイケラム等による対象機構発生の可能性確認および生成化合物の確認 |
| (2) 物 理 的 ／ 機 械 的 な 候 補 機 構 | ①高温非弾性変形(クリープ変形) ②外力等による減肉 ③落下流体によるエロージョン | (a)炭素鋼のクリープ変形は700 °C以上では極度に大きく、僅かな負荷によっても厳しい変形を生じる (b)①高温(温度上昇)維持 ②クリープ変形を生じる負荷 (c) $\log(\varepsilon_c) = A_0 + A_1 + T + A_2 \cdot \log(\sigma)$ ε_c : クリープひずみ σ : 負荷応力 $A_0: -2.094E+1, A_1: 2.371E-2, A_2: 5.498 [<700°C]$ $A_0: 3.107, A_1: -7.036E-3, A_2: 3.664 [<900°C]$ | ①)「もんじゅ」ライナおよび「燃焼実験Ⅰ」受皿の断面組織観察では、過大な非弾性変形に伴う粒変形は、減内部には認められていない ②)負荷として熱膨張、自重や落下堆積物が想定できるが、減内部とこれらの相関性は見出せない ⇒支配要因にはなりえない。 | ①)温度分布(熱膨張差) ②)材料の拘束条件 | ※支配要因の可能性は既に否定されている 「燃焼実験Ⅱ」では減内部に熱膨張による変形が加わったことが欠損に繋がった可能性もある ①)減肉進行後の負荷重疊による欠損の可能性 | ①)「燃焼実験Ⅱ」における断面組織観察より判断 |
| | ②外力等による減肉 | (a)加工時、製作時および堆積物除去作業時における機械的な切削による減肉 (b)強加工 (c)物理的(機械的)な母相削除 | ①)「もんじゅ」ライナの一部に堆積物除去時の機械的な減肉が観察されたが、最も厳しい減内部との相関は認められなかった ②)各実験前後の板厚測定によっても初期板厚と減肉との相関は認められない ⇒支配要因にはなりえない。 | | ※支配要因の可能性は既に否定されている 減内部がその後の機械的な処理により部分的にさらに減肉した可能性はある | 現在以上の調査検討は不要 |
| | ③落下流体によるエロージョン | (a)漏えい落下流体(Na+燃焼生成物)による材料表面からの連続的な物質の脱離 (b)①臨界以上速度(落下高さ) ②材料表面の硬さの喪失(変質層生成) (c)一様液滴によるエロージョン発生 $P = (\Psi_L V \cos \theta) / (1 + \Psi_L / \Psi_S)$ $\Psi_L = \rho_L C_L, \Psi_S = \rho_S C_S$ P: 衝撃圧 V: 衝突速度 θ: 衝突角度 ρ : 密度 C: 音速 添字L:液体 S:固体 | ※化学反応による表面剥離層の除去(新生面現出)機構は含めない ①)落下高差がない「もんじゅ」サト外板や配管支持H型鋼に欠損が発生 ⇒支配要因となる可能性は少ない ①)材料表面の変質による影響 ②)落下物の組成(Na+燃焼生成物)による影響 | ①)燃焼生成物の混入による流体の質量増大 ②)落下高さ ③)材料表面の変質(反応生成物層の形成) | ※材料分析や状況等から支配的な要因となる可能性はほとんど否定されている 表面変質層を機械的に除去することで反応の進行を促進する可能性はある ①)臨界エロージョン速度(落下高さ) | ①)数値解析的に臨界速度等を得る |

表5.2 「もんじゅ」、「燃焼実験Ⅰ」および「燃焼実験Ⅱ」のX線回折結果概要

| 対象 | 試料採取位置 | 計測温度(°C) ^{*4} | NaOH類 ^{*5} | Na ₂ O | Na ₂ O ₂ 類 ^{*6} | Na ₂ CO ₃ 類 ^{*7} | α-Fe | Fe ₂ O ₃ 類 ^{*8} | Fe ₃ O ₄ | Fe(OH) ₃ | NaFeO ₂ 類 ^{*9} | Na ₄ FeO ₃ | Na ₂ Fe ₂ O ₃ | Na ₃ FeO ₄ | Na ₃ Fe ₂ O ₅ | Na ₂ Fe ₃ O ₄ | ZnO | ZnFe ₂ O ₄ | 選択腐食形態 | 備考 |
|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------|--|---|------|--|--------------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--|--|-----|--|-------------------------------------|-------------------------|
| もんじゅ | 空調ダクト外板 ^{*1} | ~800 | | | | | | | ++ | | | | | | | | + | | 無 | |
| | 空調ダクト外板付着物 ^{*1} | — | | | | ++ | | | | | | | | | | | | — | | |
| | グレーティング ^{*2} | ~1150 | | | | ++ | | | + | | | | | | | | + | | 無 | NaFeO ₂ 微量検出 |
| | グレーティング付着物 ^{*3} | — | | | | ++ | | | | | | | | | | | | — | ZnO検出 | |
| | 床ライナ ^{*3} | ~700 | | | | ++ | ++ | | | | | | | | | | | 無 | Fe ₂ O ₃ 検出 | |
| | 床ライナ付着物 ^{*3} | — | | | | ++ | | | | | | | | | | | | — | Fe ₃ O ₄ 検出 | |
| 燃焼実験Ⅰ | 空調ダクト外板 ^{*2} | ~680 | ++ | ++ | ++ | + | ++ | | + | | | + | | | | | | 無 | Na ₄ ZnO ₄ 検出 | |
| | 空調ダクト外板付着物 ^{*2} | — | ++ | ++ | | ++ | | + | | | + | + | | + | | | — | Na ₄ ZnO ₄ 検出 | | |
| | グレーティング ^{*1} | ~1000 | | | | ++ | ++ | + | | | | | | | | | 無 | Na ₃ FeO ₄ 微量検出 | | |
| | グレーティング付着物 ^{*3} | — | ++ | + | | | | | | | | + | | | | | — | Na ₃ FeO ₄ 微量検出 | | |
| | 受け皿 ^{*1} | ~750 | | + | | ++ | ++ | | ++ | | | | | | | | 無 | ZnFe ₂ O ₄ 微量検出 | | |
| | 表層 ^{*1} | — | + | + | ++ | + | | | | | | | | | | | — | | | |
| 受け皿堆積物 | 中間層 ^{*1} | — | | | ++ | + | | | | | | | | | | | — | | | |
| | 最下層 ^{*3} | — | + | ++ | | + | | + | + | | | + | | | | | — | Na ₄ FeO ₄ , CaCO ₃ 検出 NaFeO ₂ , Na ₂ O ₂ 微量検出 | | |
| | 空調ダクト外板外側 ^{*2} | ~700 | | | | ++ | ++ | | ++ | | + | | + | | | | ++ | 有 | | |
| 燃焼実験Ⅱ | 空調ダクト外板付着物 ^{*2} | — | *10 | | | ++ | | | + | | | + | | | | | — | NaFeO ₂ , Na ₂ FeO ₃ 微量検出 | | |
| | グレーティング ^{*3} | ~1000 | | | | ++ | ++ | | | | | + | | | | | 有 | Fe ₃ O ₄ 検出NaFeO ₂ 微量 | | |
| | グレーティング付着物 ^{*3} | — | | | | ++ | | | | | | | | | | | — | Fe ₂ O ₄ , NaFe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄ 検出 NaFeO ₂ 微量検出 | | |
| | 床ライナ表 ^{*3} | ~850 | | | | ++ | ++ | | + | | ++ | | | | | + | 顯著 | NaFe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄ 検出 Fe(OH) ₃ 微量検出 | | |
| | 床ライナ裏 ^{*3} | ~850 | | | | + | ++ | | + | | ++ | | | | | | 顯著 | NaFe ₂ O ₃ , Na ₂ FeO ₃ , TiO ₂ 検出, Fe(OH) ₃ 微量検出 | | |
| | 床表面堆積物・欠損部 ^{*3, 11} | — | ++ | + | | ++ | ++ | + | + | ++ | | + | + | + | + | + | — | Na, Al, ZnCO ₃ , ZnAl ₂ O ₄ , Na ₁₀ Fe ₁₆ O ₂₄ , Na ₂ FeO ₃ , Na ₂ ZnSiO ₄ 検出 Na ₂ O ₂ 微量検出 | | |
| 床裏面付着物・欠損部 ^{*3} | — | + | | | | ++ | + | | | | + | | + | | | | — | Fe ₂ O ₄ , Na ₄ CaSiO ₄ 複数のCa-Al-Si-O, Zn ₂ Ti ₃ O ₈ , TiO ₂ 検出 | | |
| | 床表面堆積物・健全部 ^{*3, 11} | ~300 | ++ | | | ++ | | | | | | | | | | + | — | NaFeO ₂ , Na ₂ O検出 NaFe ₂ O ₃ , Na ₂ O ₂ 微量検出 | | |

注) 表はX線回折結果における(存在)確からしさを十+、+および±の3段階評価で判定し、+以上となった化合物を示している。
(堆積物：材料表面に堆積した物質、付着物：堆積物除去後に残った材料面と接觸している部分の物質)

*1: 1試料のみの分析結果は、評価をそのまま記載

*2: 2試料による分析結果で、複数評価がある場合、評価の高い方を記載(表にない化合物で+以上は「備考」に「検出」、±の判定で重要なと思われる化合物のみ「備考」に「微量検出」と記載)

*3: 3試料以上による分析結果で、①十+が2試料以上で認められる：++、②十+が1試料のみ／十+がなく十+が2試料以上で認められる：+、③十+がなく十+が1試料のみ：「備考」に「検出」を記載、④十+および十+がなく±のみの判定：重要なと思われる化合物のみ「備考」に「微量検出」と記載、⑤表にない化合物で+以上は「備考」に「検出」と記載

*4: この値は温度のめやすとして、もんじゅでは推定温度のおよその最高、実験Ⅰおよび実験Ⅱでは計測温度のおよその最高を示したものである。

*5: NaOH, NaOH+H₂O

*6: Na₂O₂, Na₂O₂+2H₂O

*7: Na₂CO₃, Na₂CO₃+H₂O, Na₂CO₃+1.5H₂O, Na₂CO₃+10H₂O, Na₂H(CO₃)₂+2H₂O

*8: Fe₂O₃, Fe₂O₃+H₂O

*9: NaFeO₂, NaFeO₂+H₂O

*10: 堆積物下層の4試料の化学分析から2試料でNaOHを検出

*11: 堆積物の評価の中には一部化学分析結果を参照したものもある。

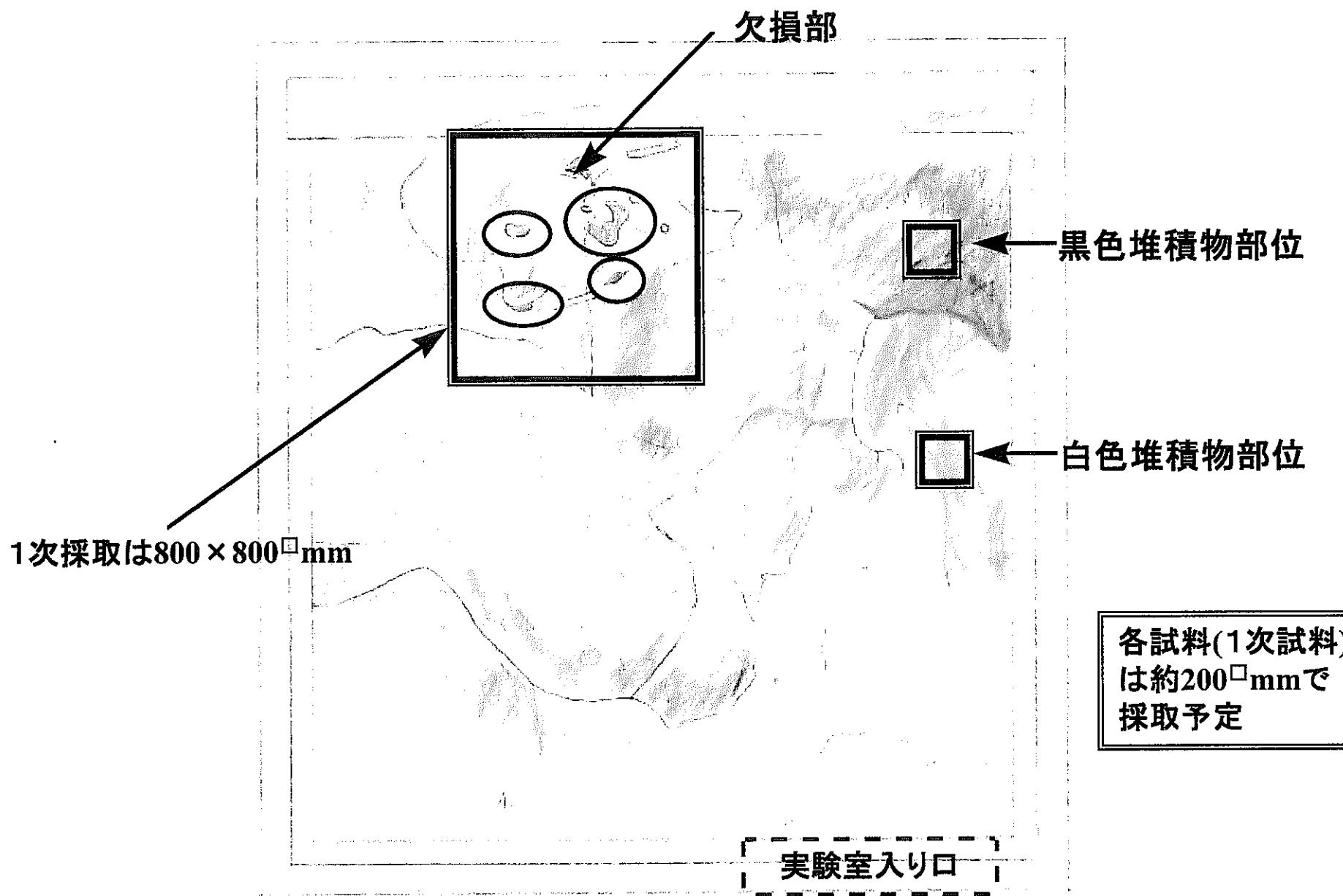


図2.1 ライナー材の1次試料採取部位概略

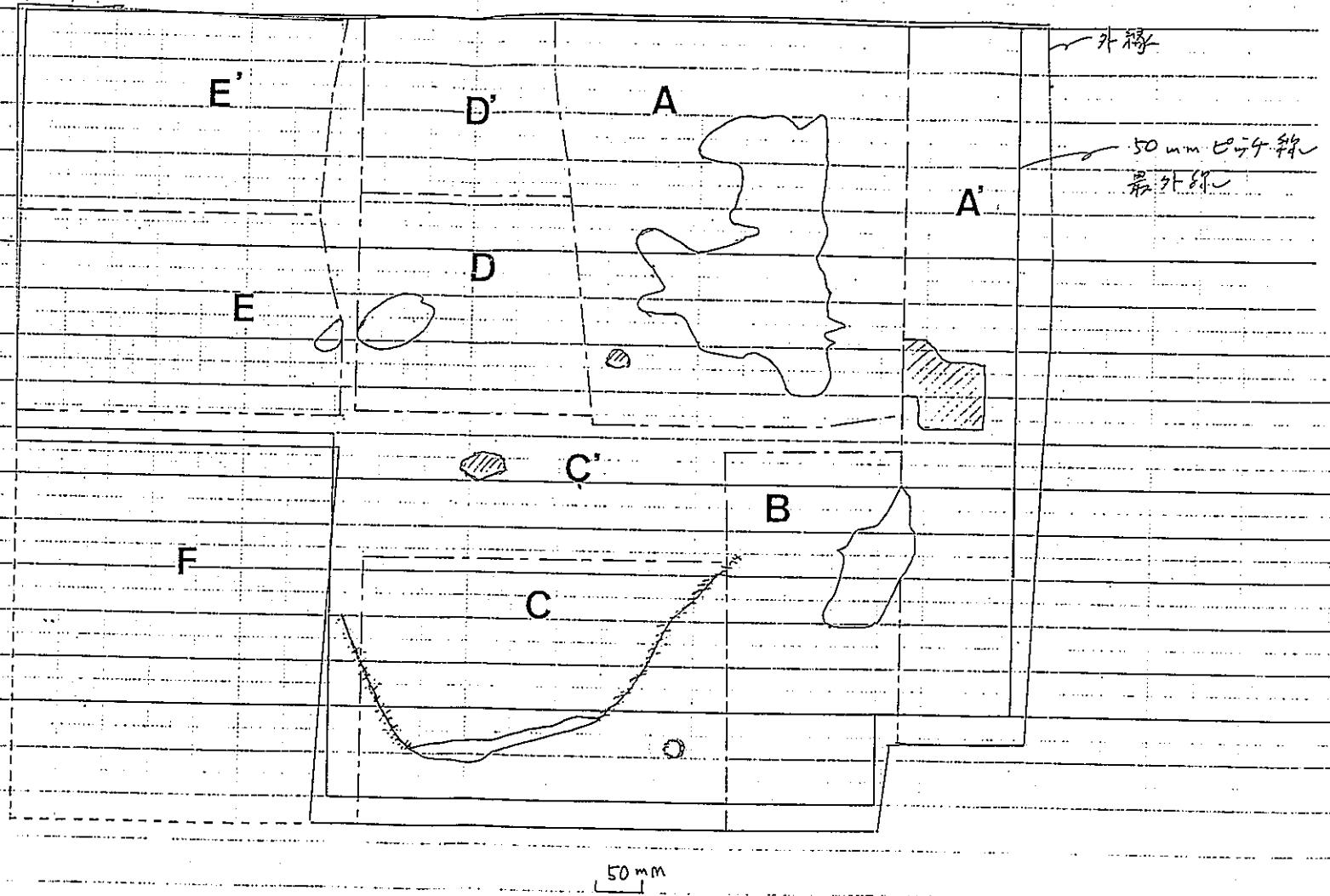


図2.2 ライナ欠損部試料切断要領と切断試料名称

床ライナー



開梱重量測定 → 表裏外観観察 → 堆積物部分除去 → 堆積厚さ測定 → 粗切断 → 梱包

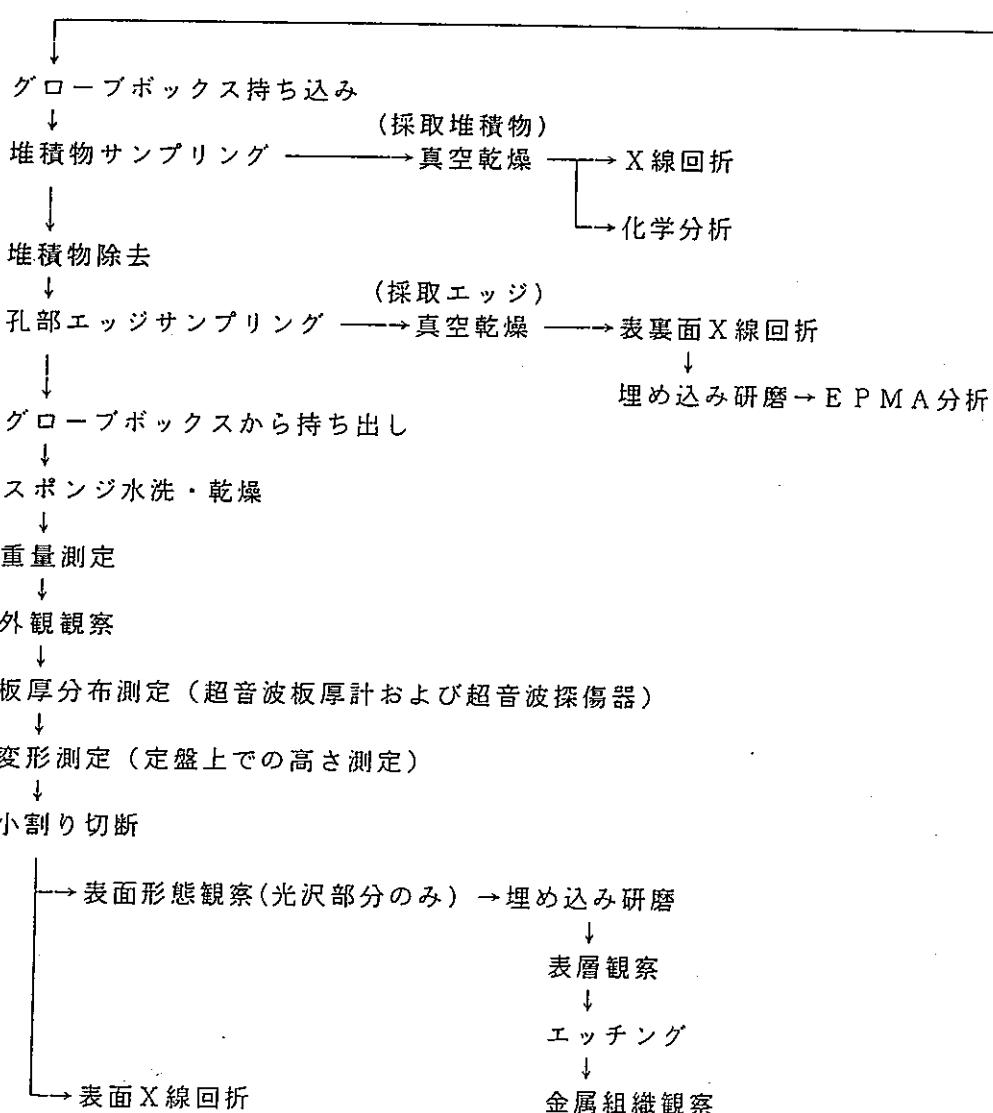


図3.1 ライナ材の試料処理フロー

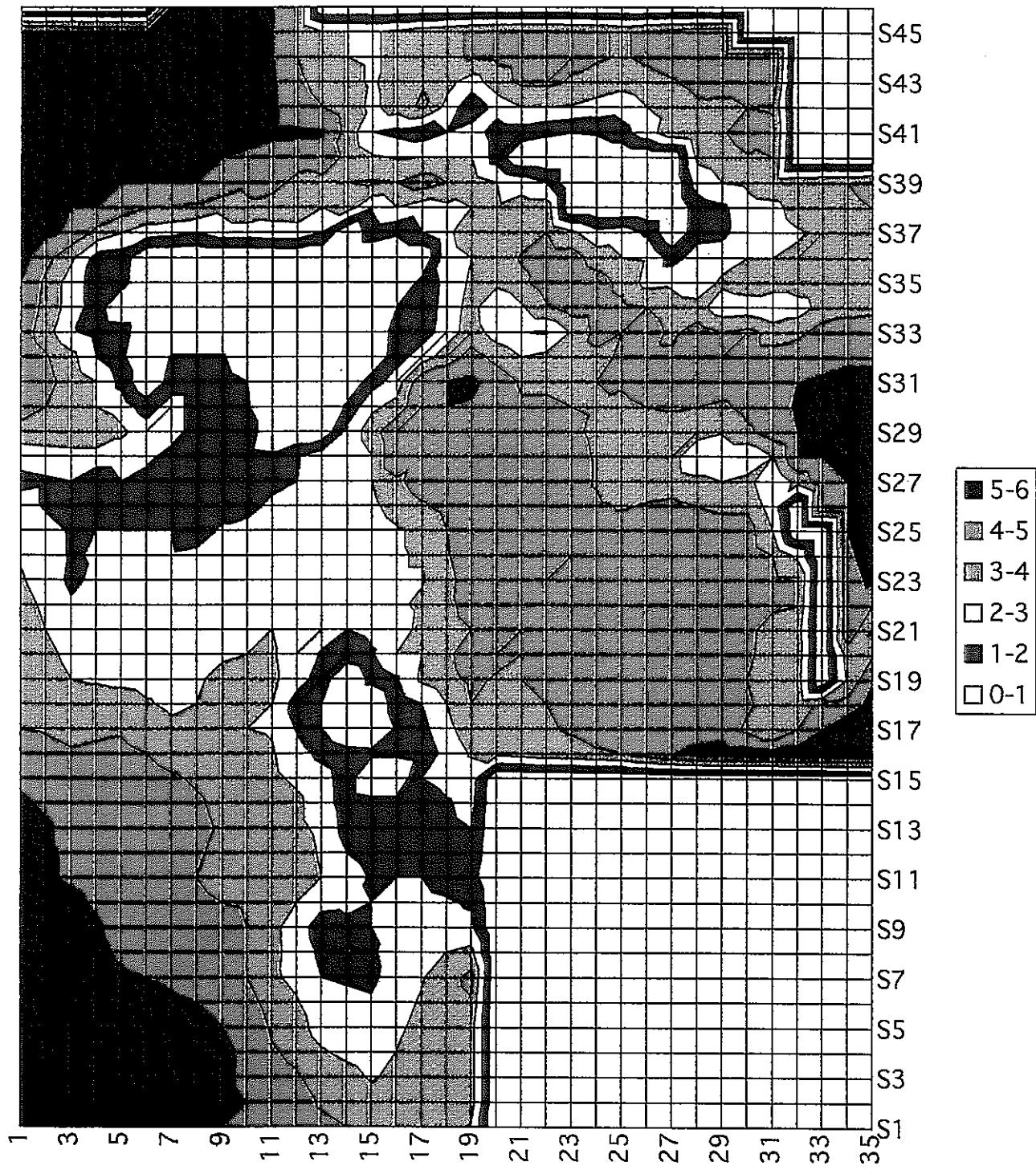


図4.1 ライナ欠損部試料の板厚測定結果

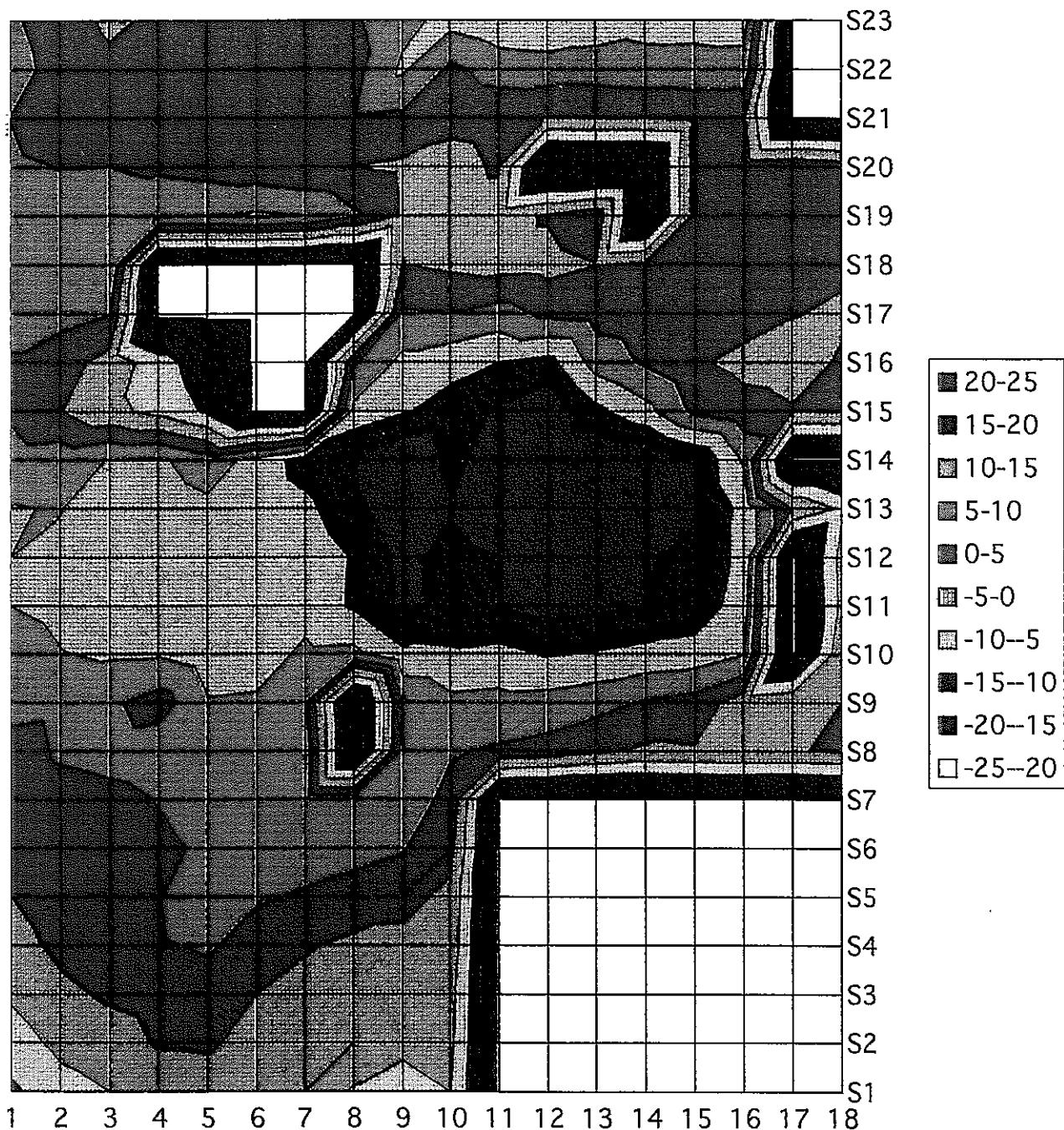


図4.2 ライナ欠損部試料の残留変形測定結果

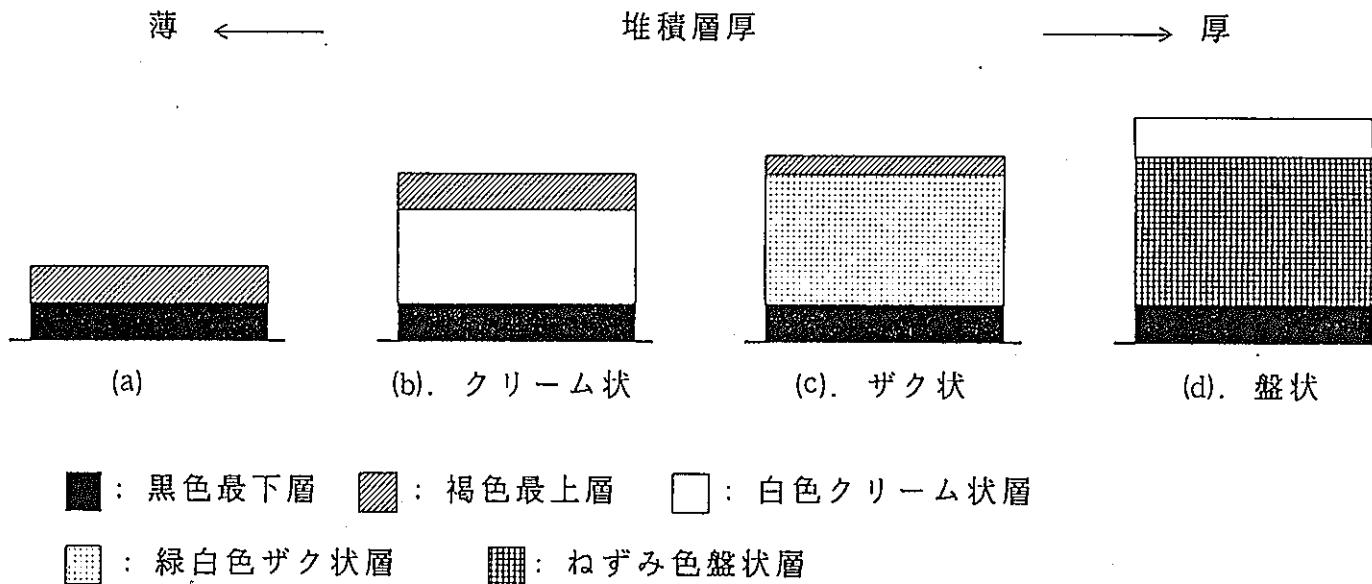


図4.3 ライナ欠損部試料上の堆積物の層構成

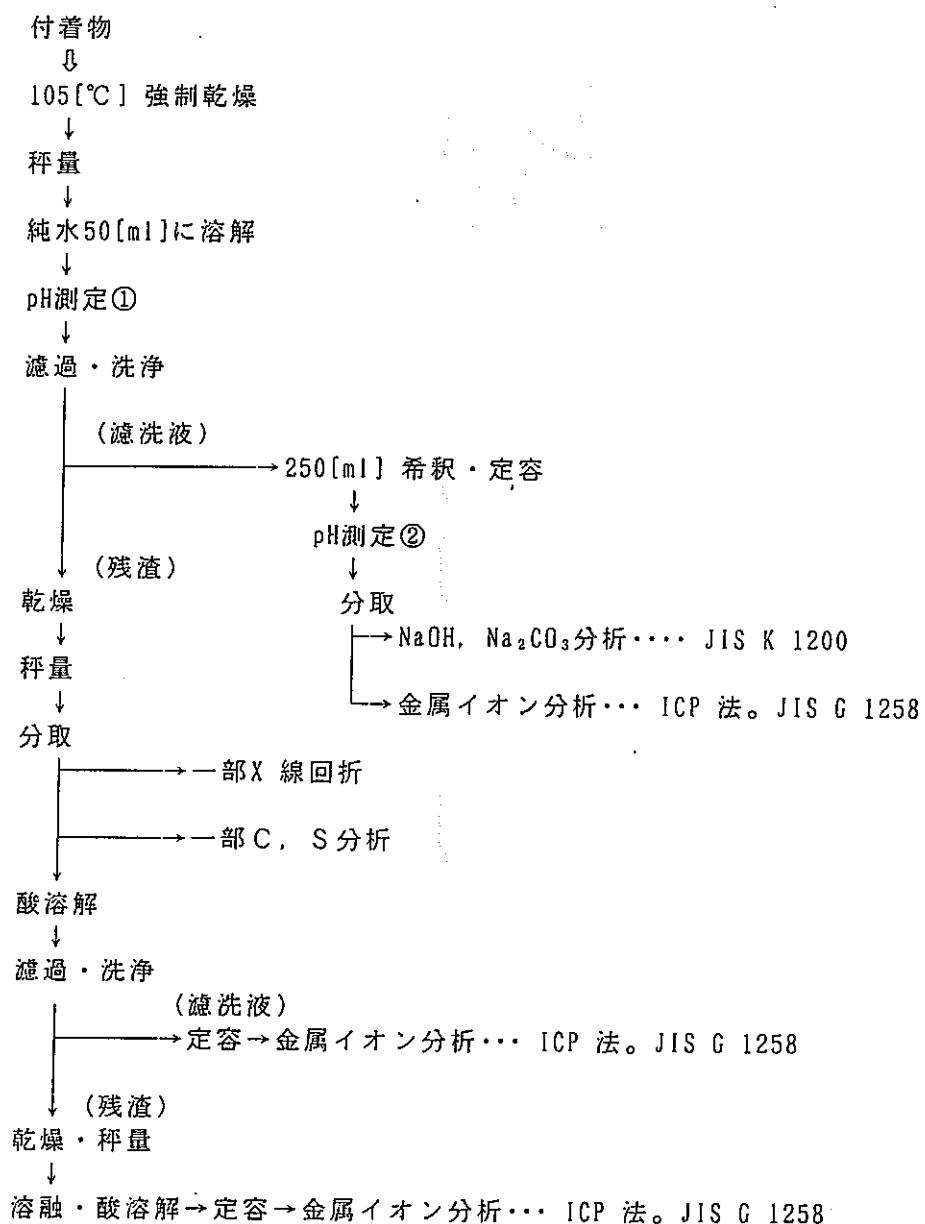


図4.4 堆積物・付着物の化学分析フロー

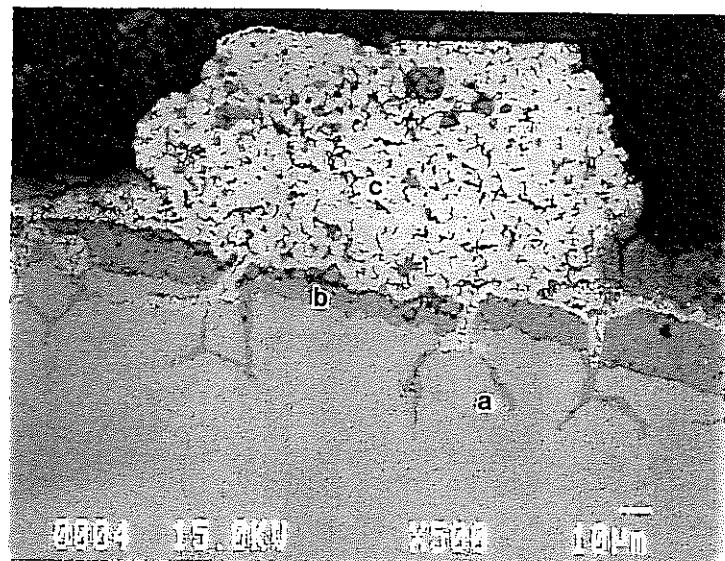


図4.5 (a)ライナ欠損部A部裏面におけるE PMA分析箇所の反射電子像

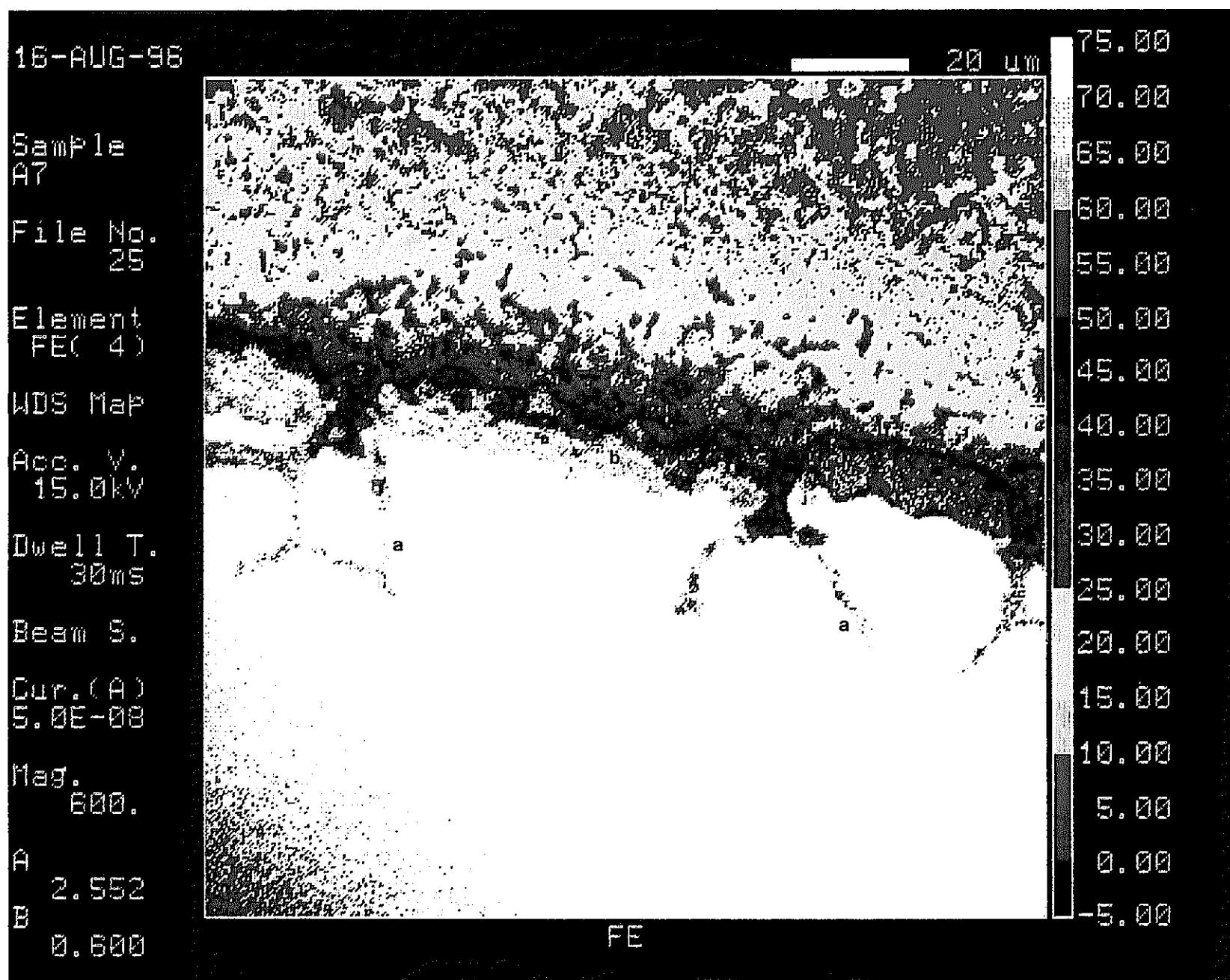


図4.5(b)ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)

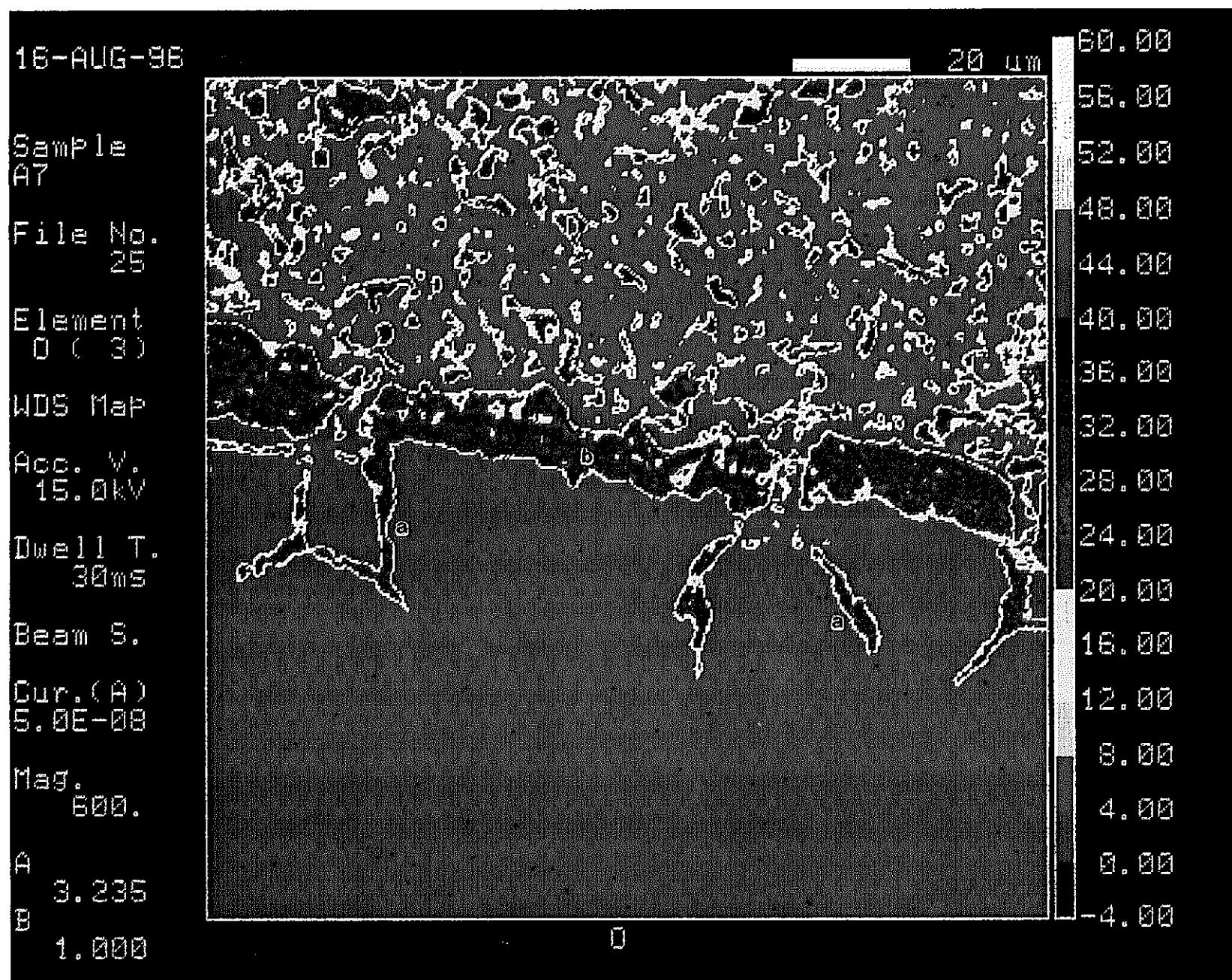


図4.5(c)ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)

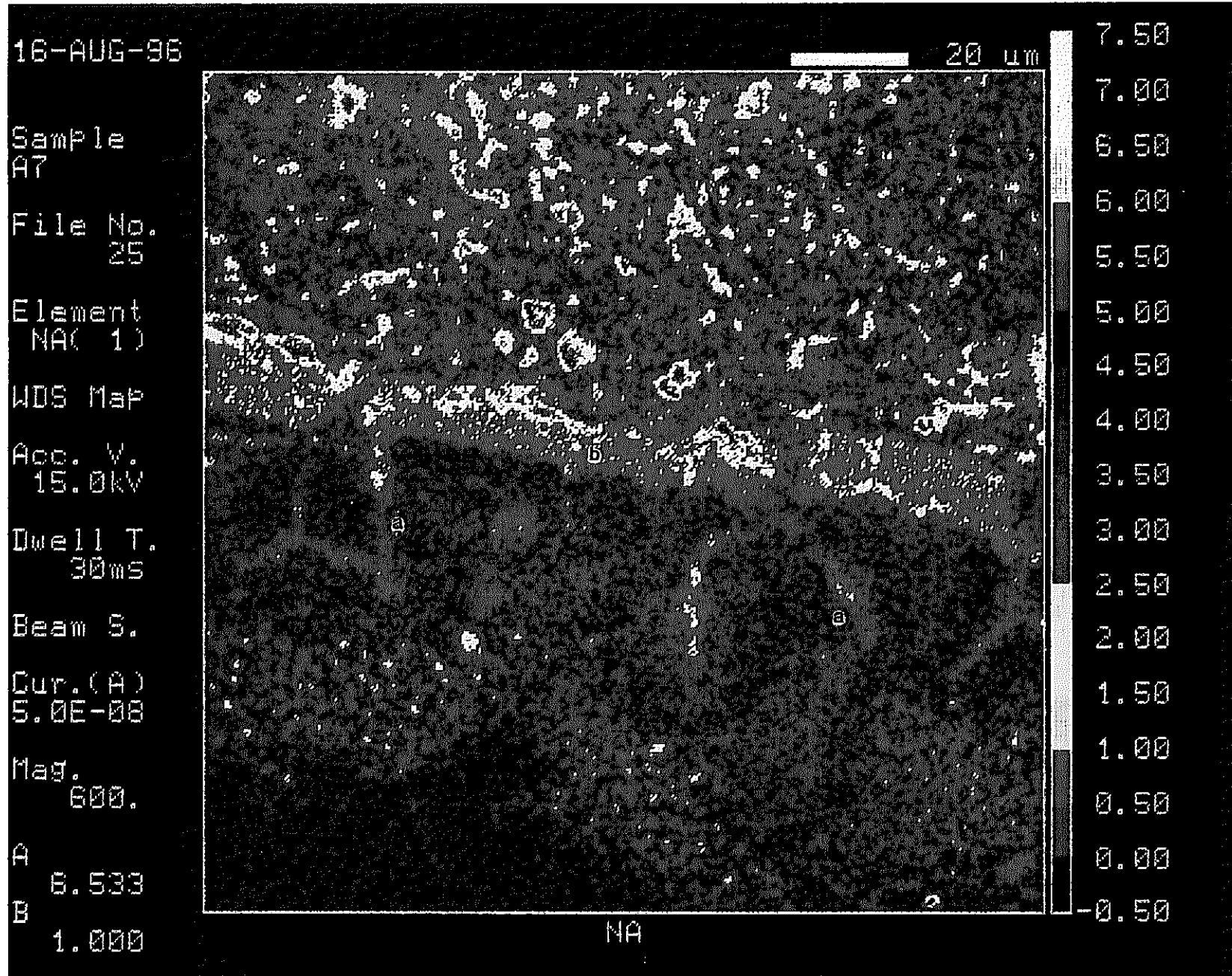


図4.5(d)ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)

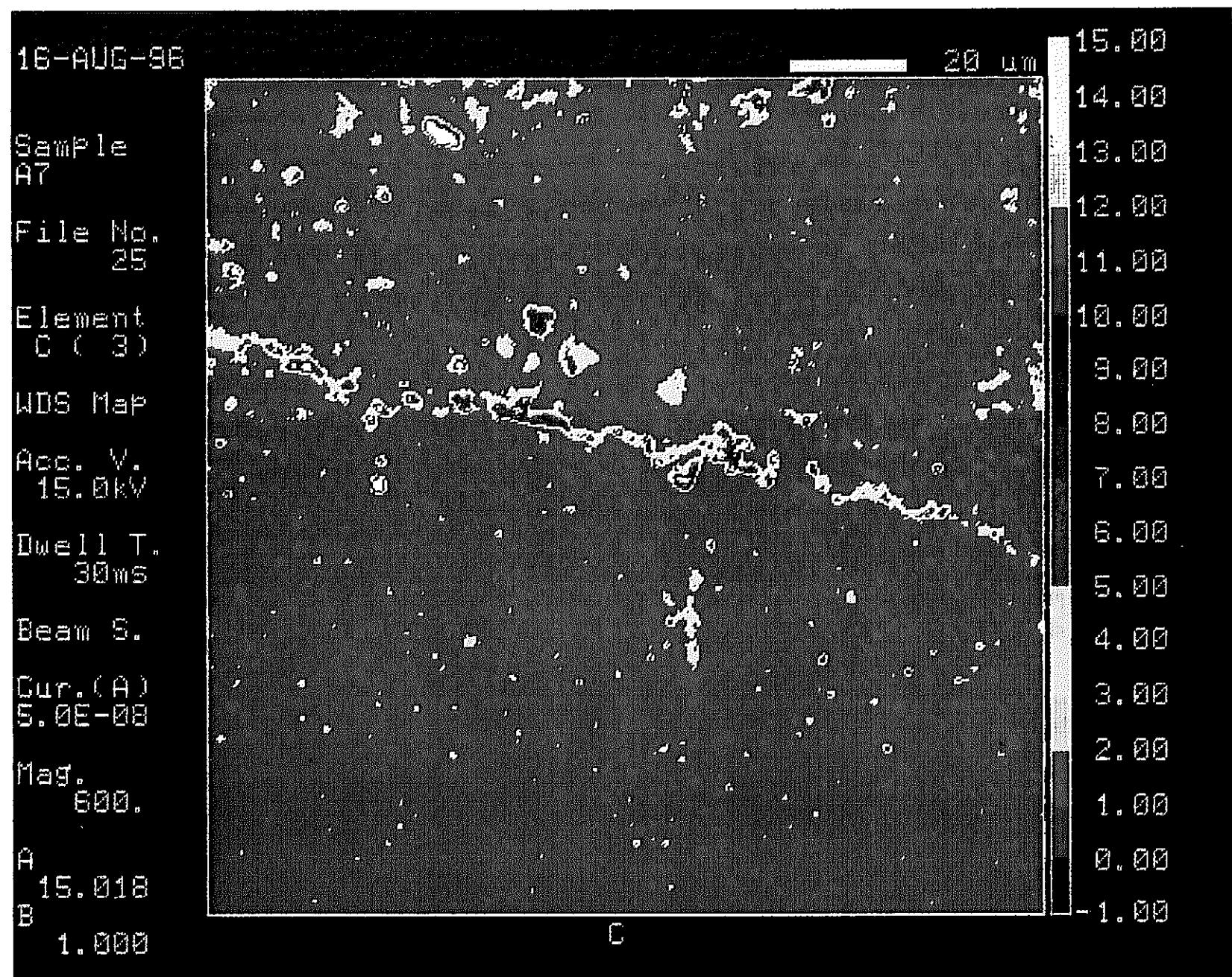


図4.5(e)ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)

16-AUG-96

Sample
A7File No.
25Element
Zn(20)

WDS Map

Acc. V.
15.0kVDwell T.
30ms

Beam S.

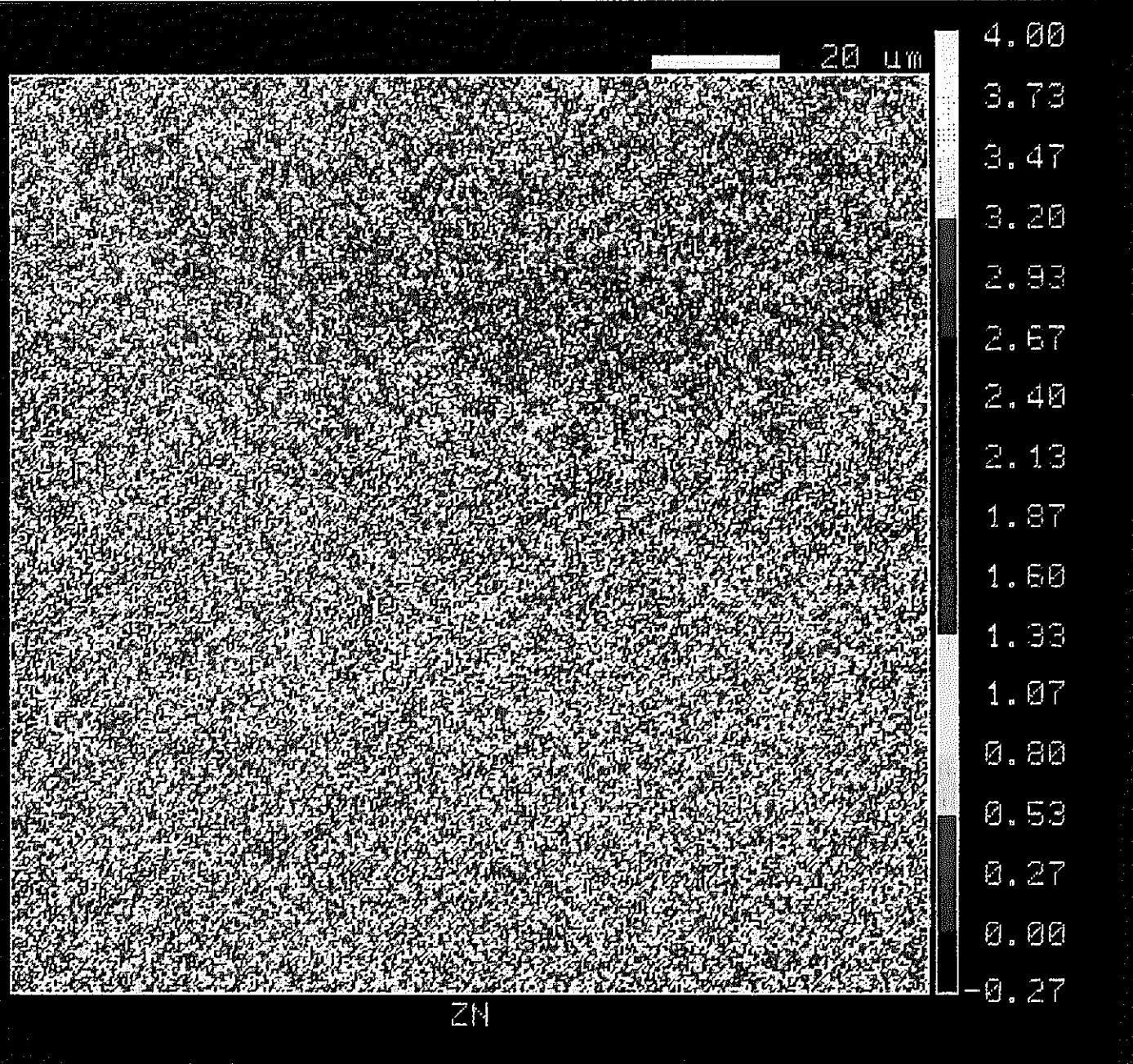
Cur. (A)
5.0E-08Mag.
600.A
1.933B
1.000

図4.5(f)ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果（Znの濃度分布）

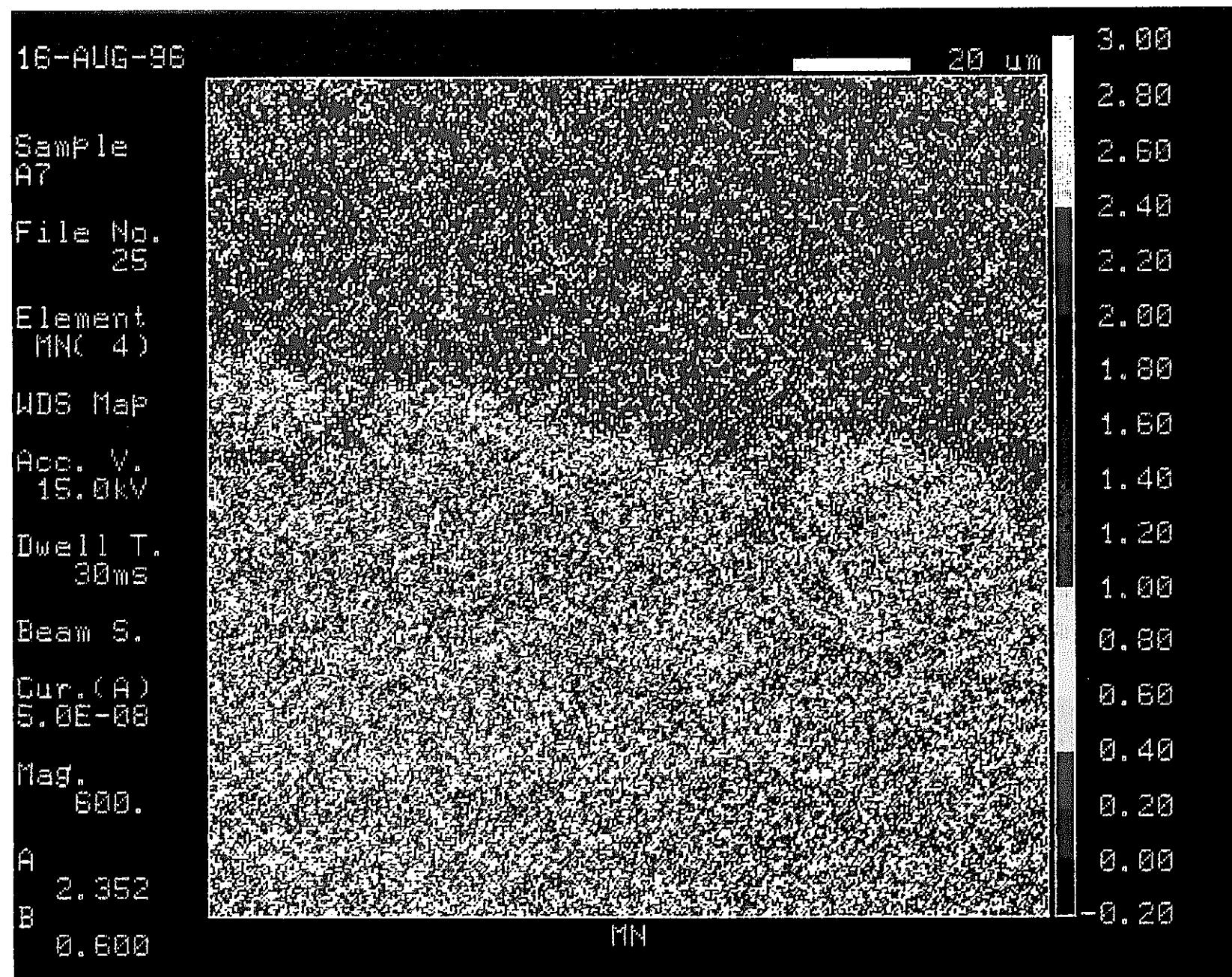


図4.5(g)ライナ欠損部A部裏面におけるEPMA分析結果(Mnの濃度分布)

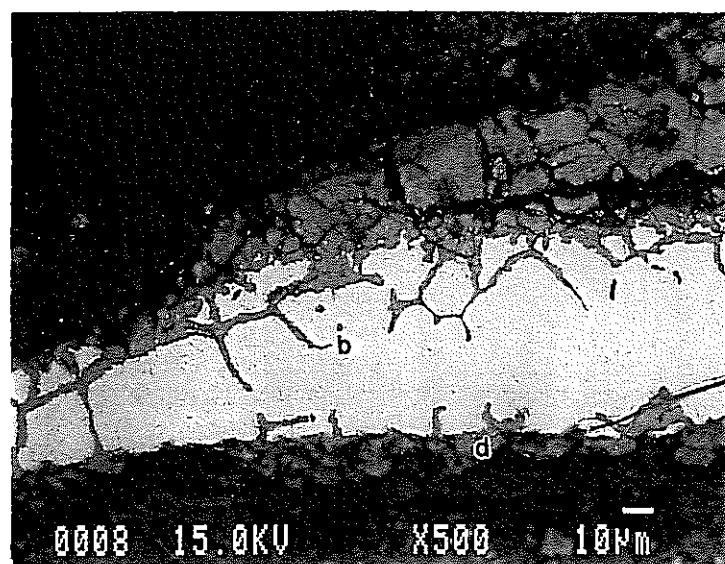


図4.6 (a)ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析箇所の反射電子像

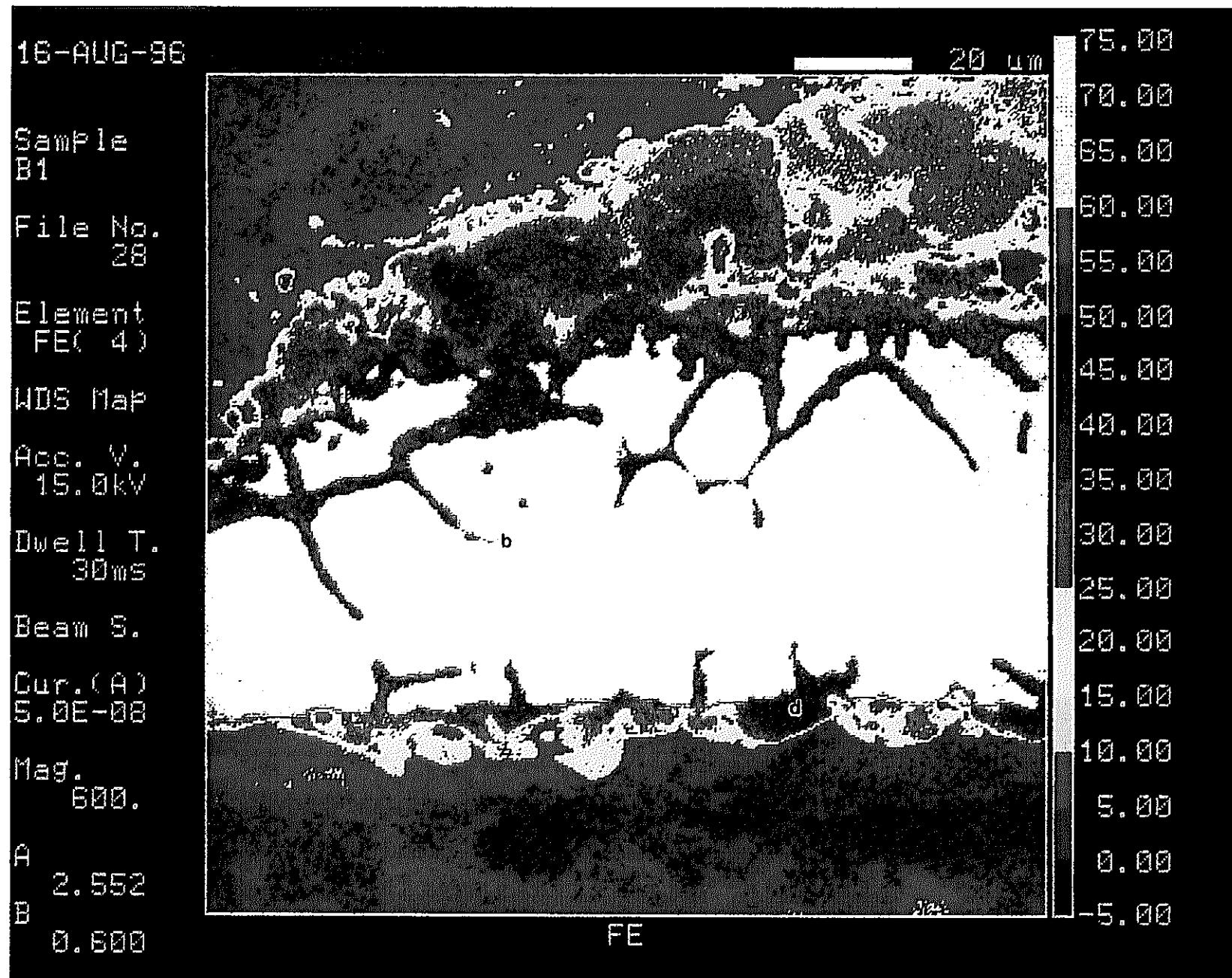


図4.6 (b) ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)

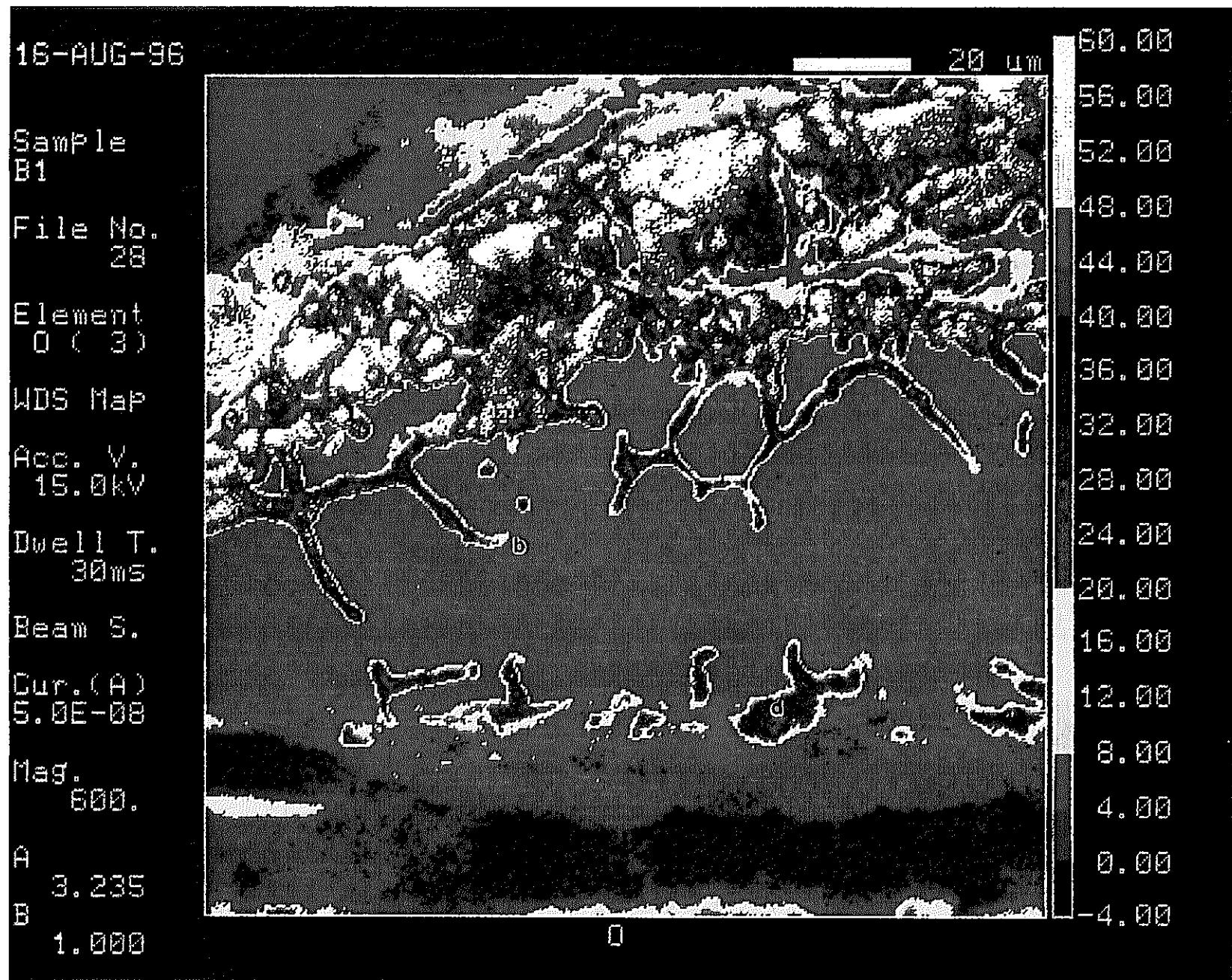


図4.6(c)ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)

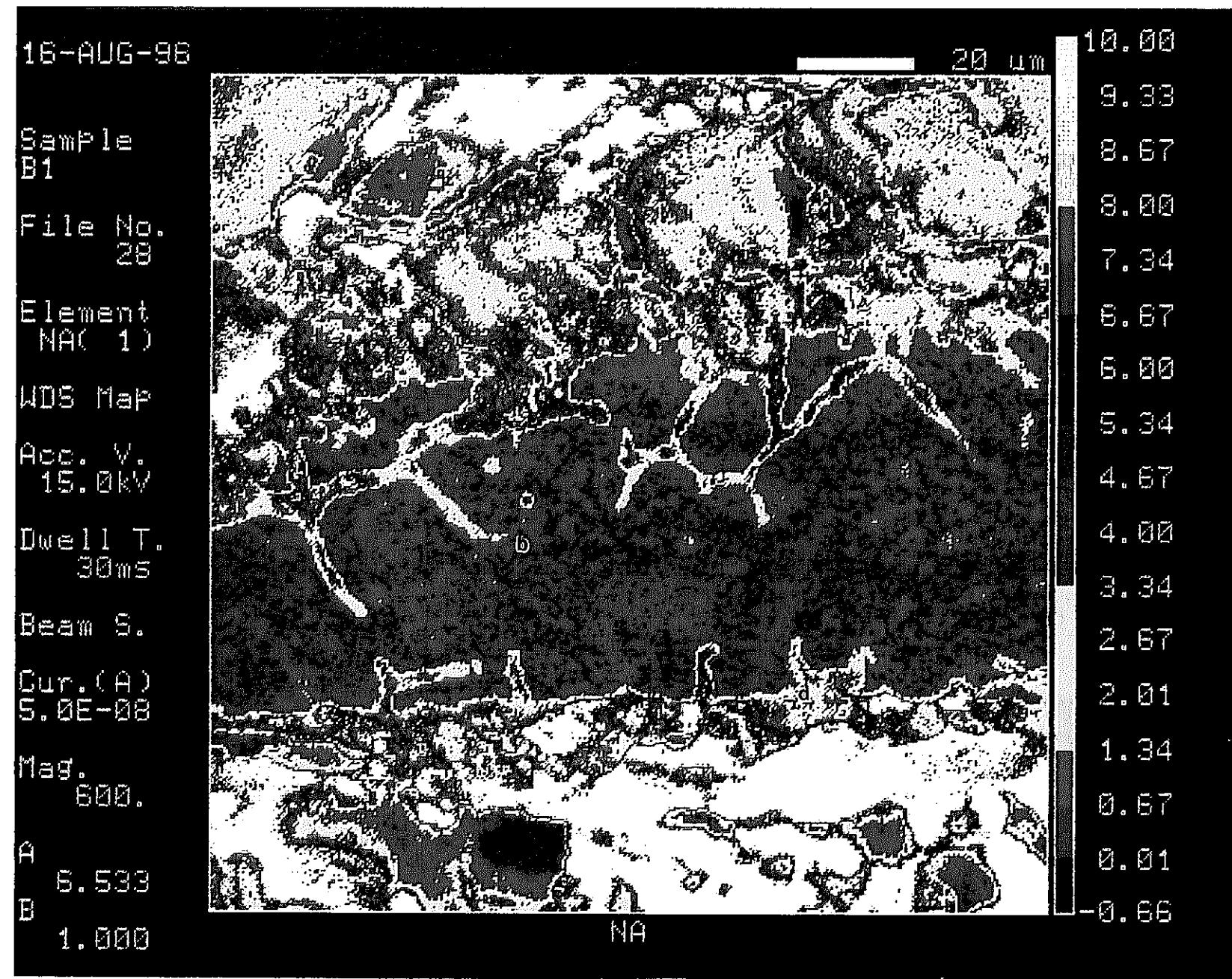


図4.6(d)ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)

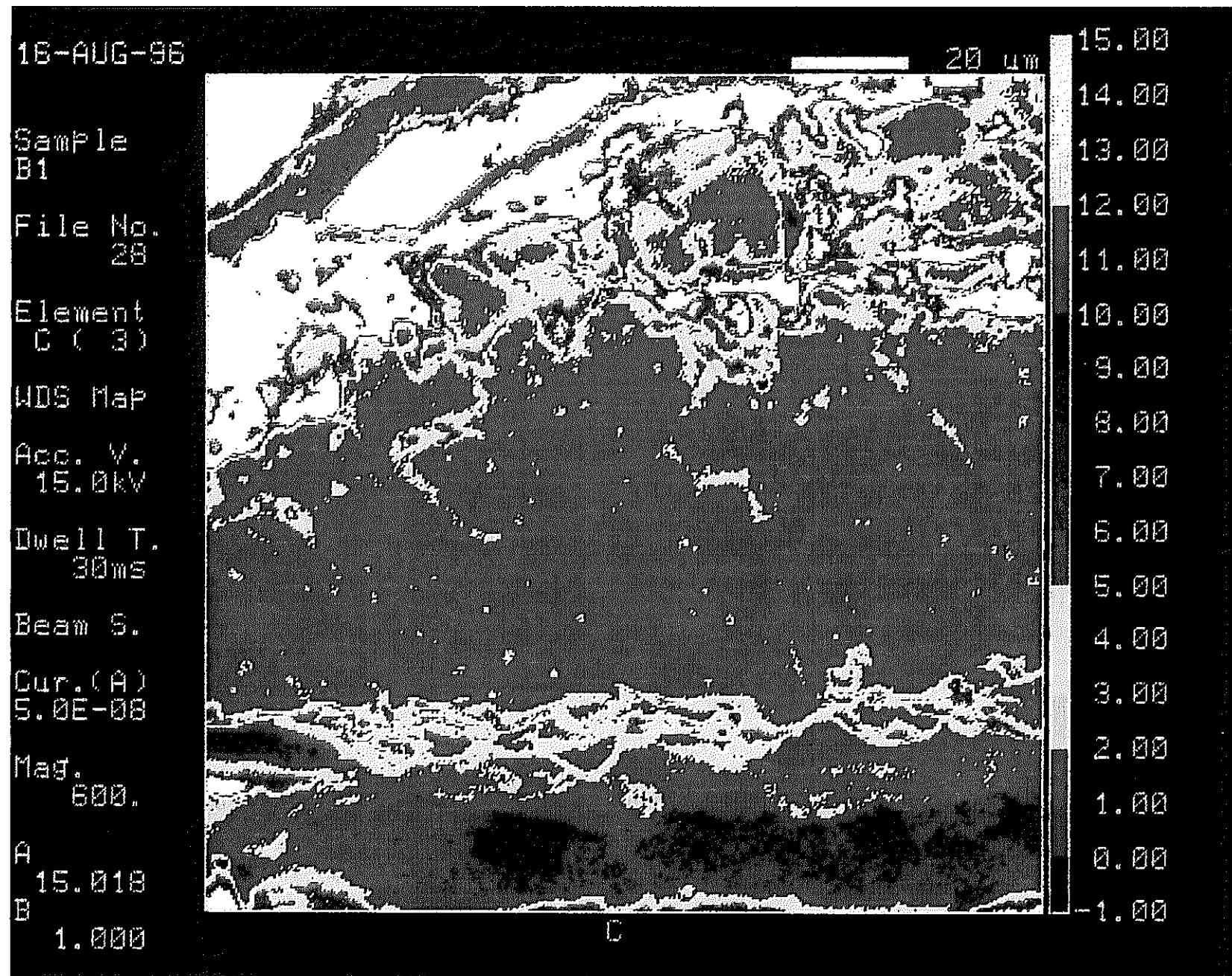


図4.6(e)ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)

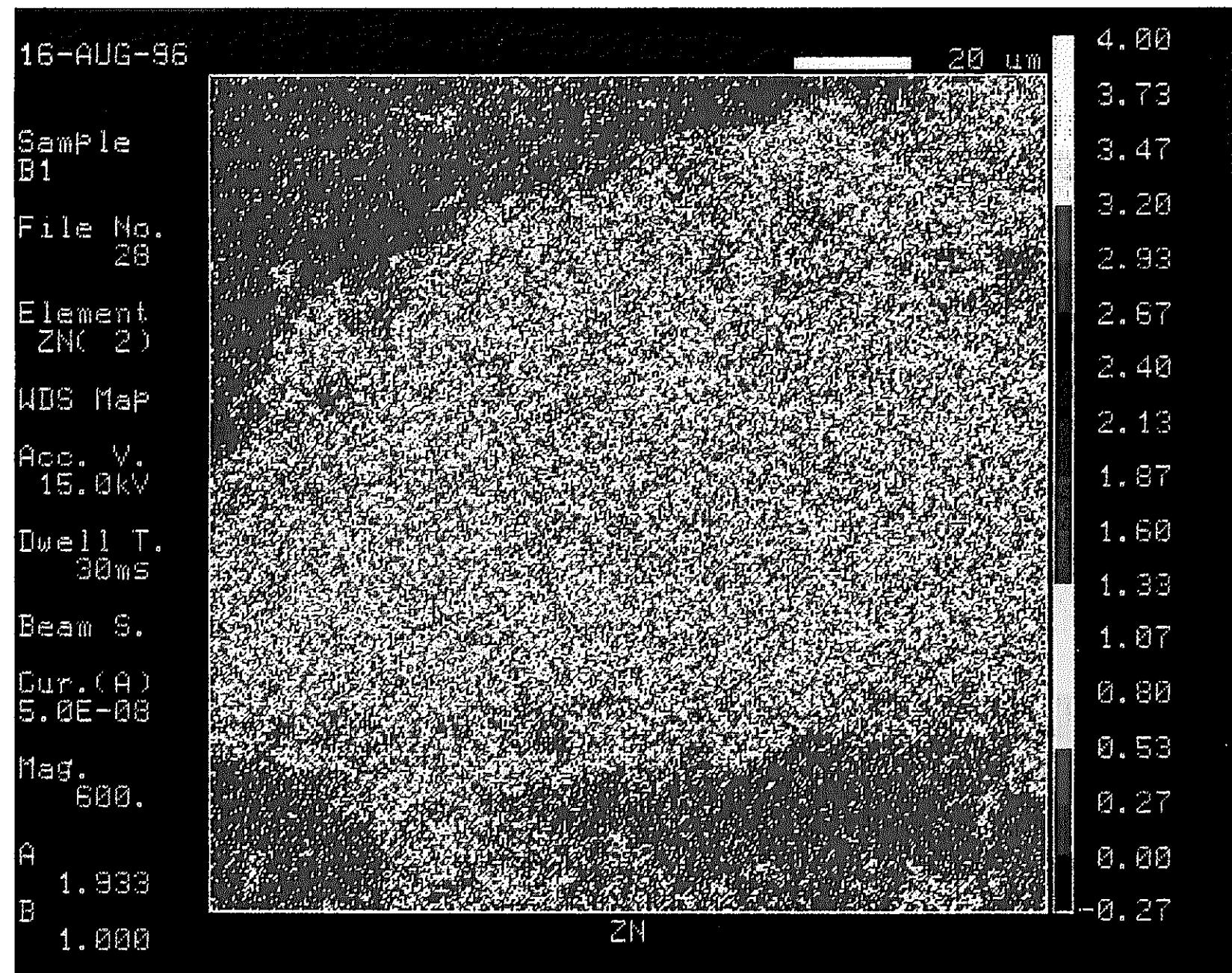


図4.6(f)ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Znの濃度分布)

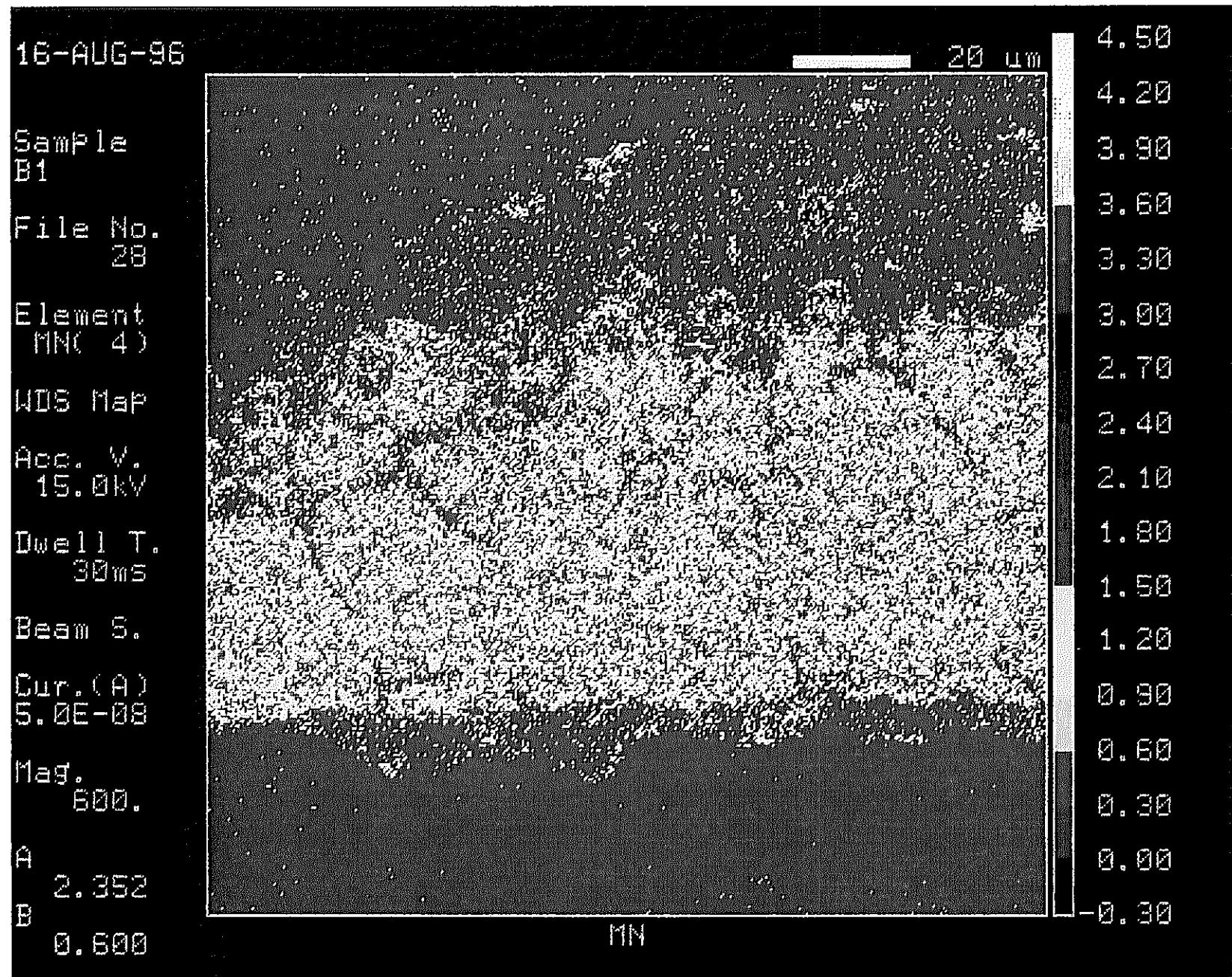


図4.6(g)ライナ欠損部B部減肉断面におけるEPMA分析結果(Mnの濃度分布)

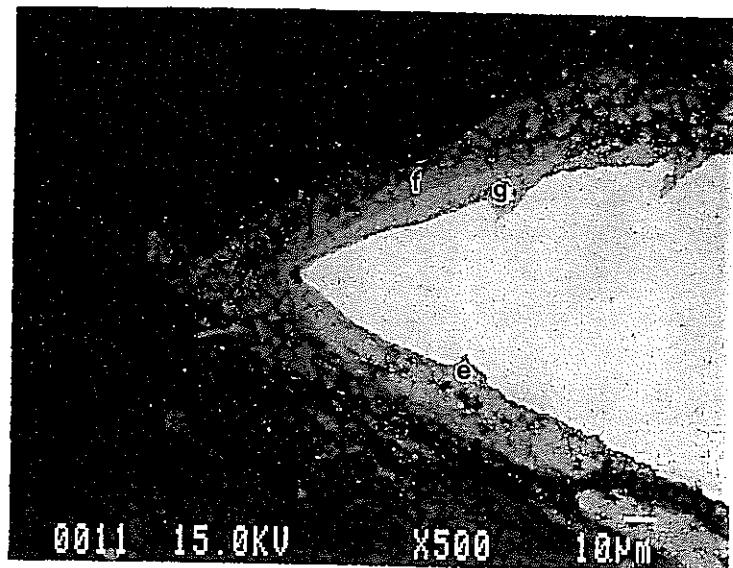


図4.7(a)ライナ欠損部C部裏面におけるE P M A分析箇所の反射電子像

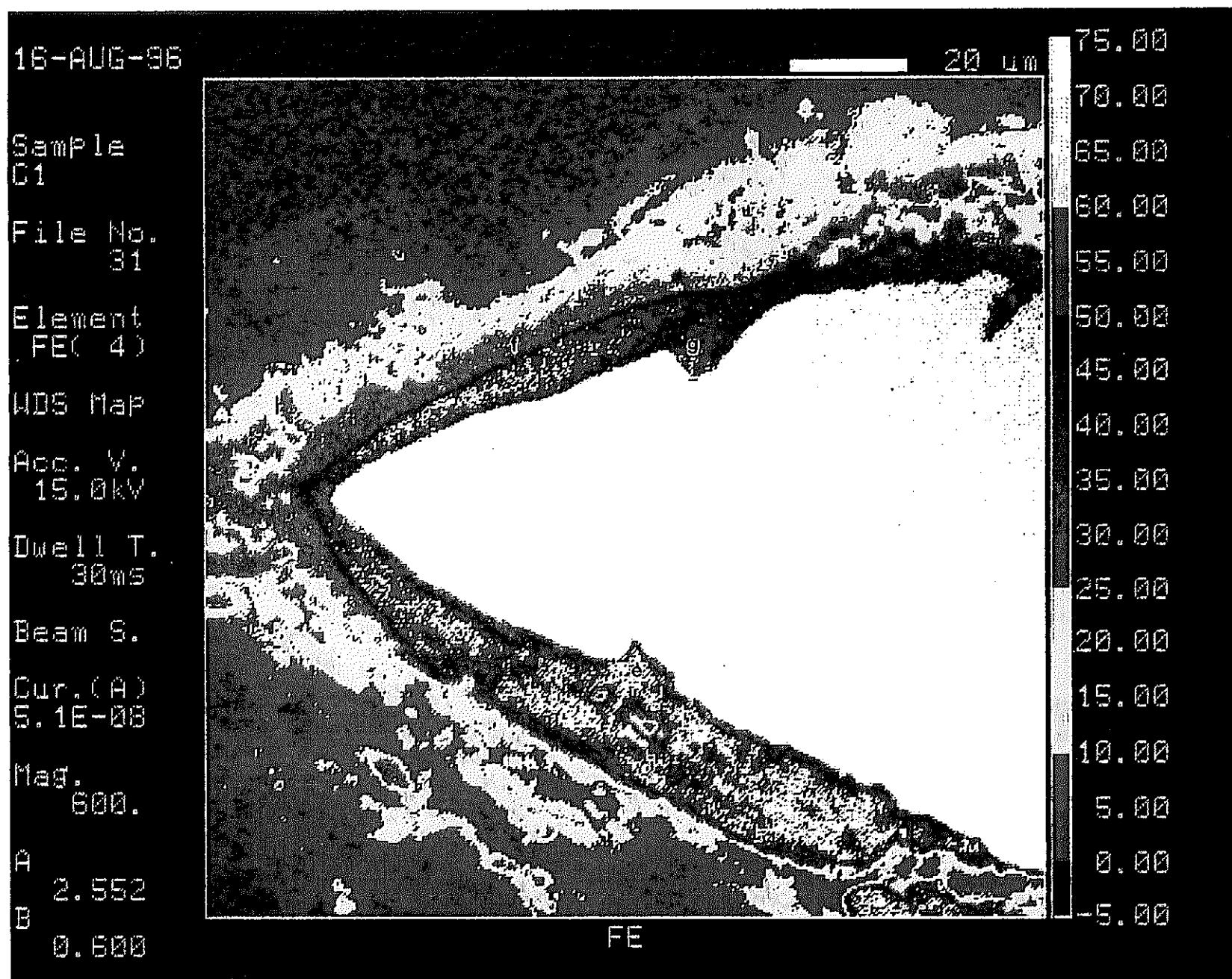


図4.7(b)ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)

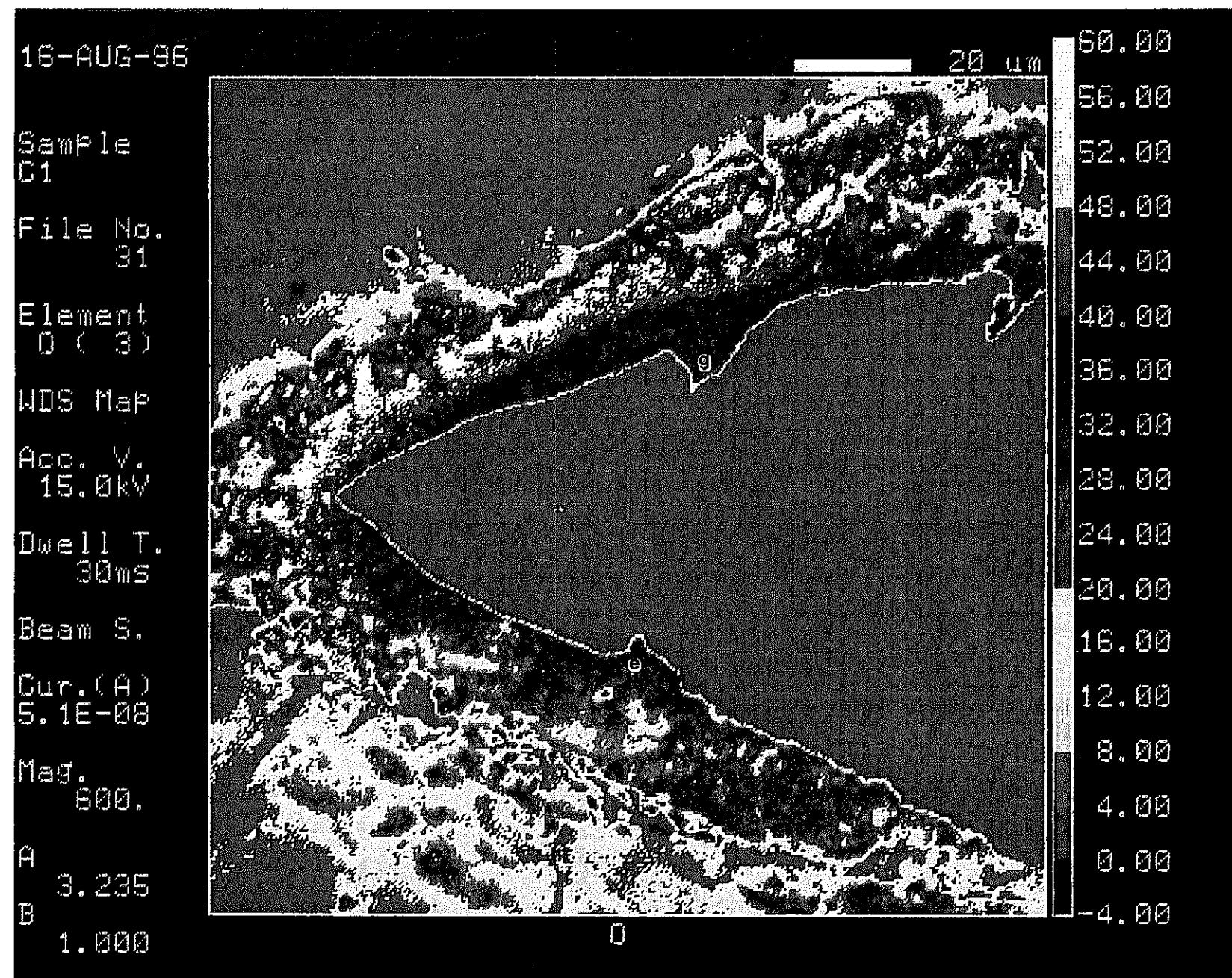


図4.7(c)ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)

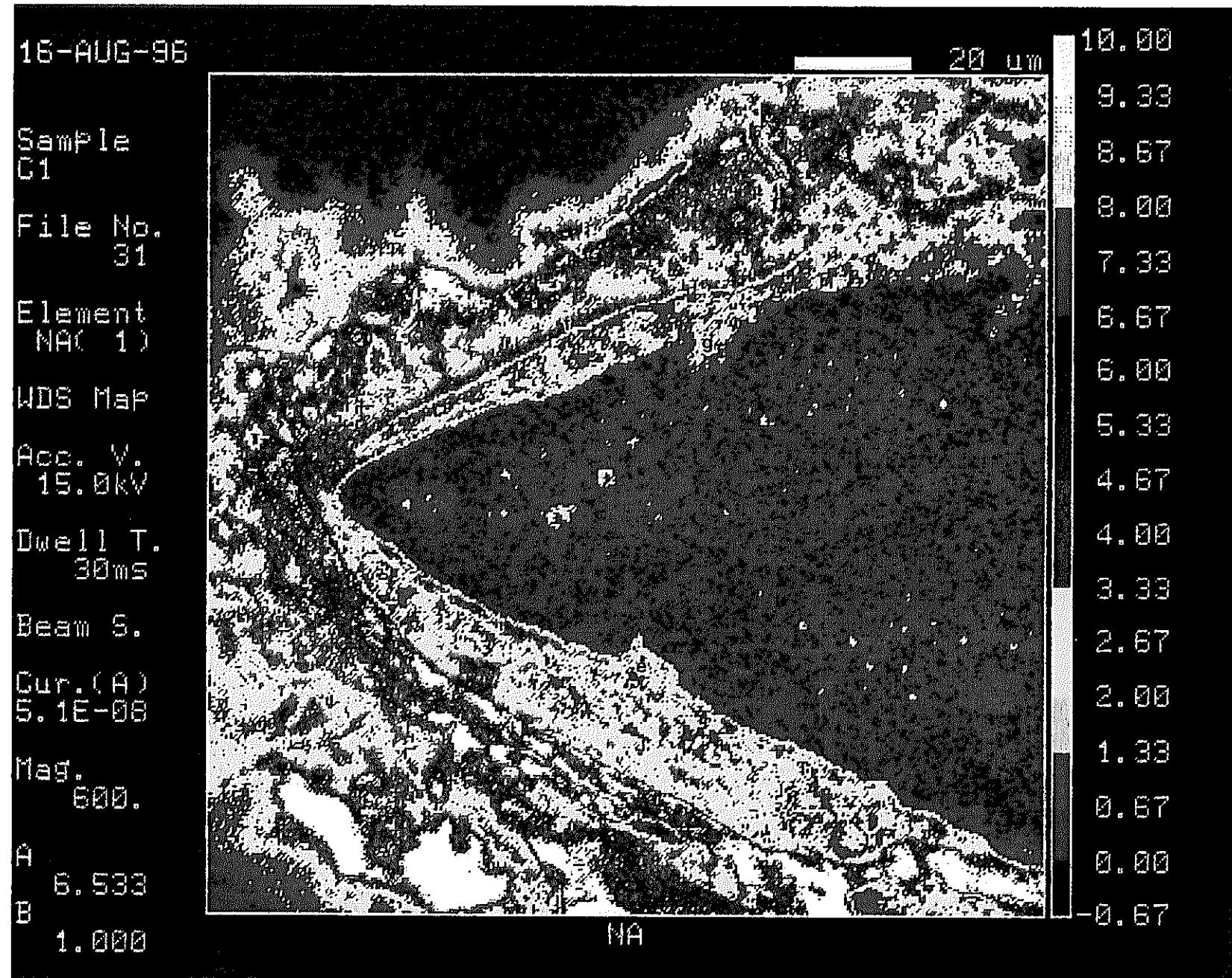


図4.7(d)ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)

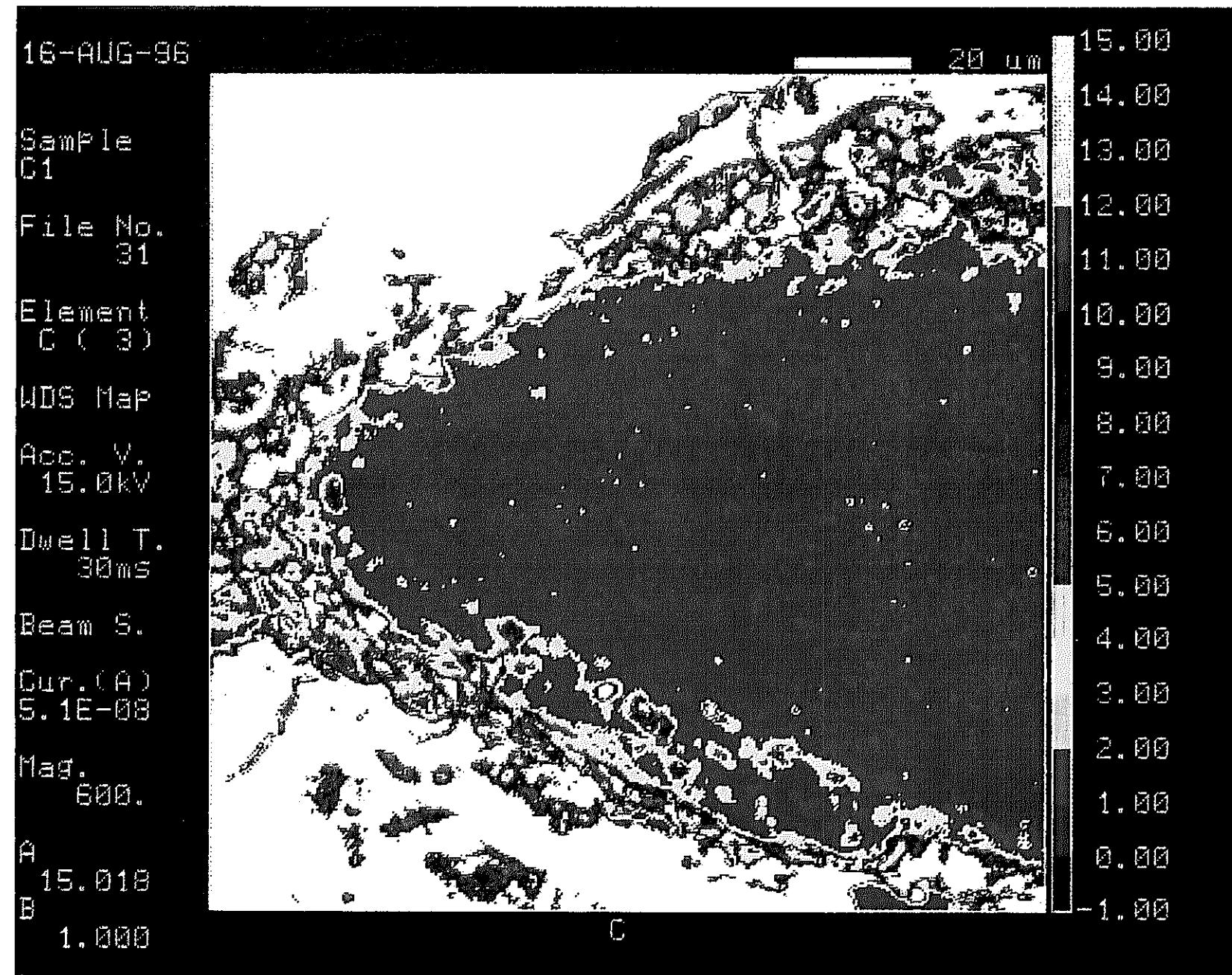


図4.7(e)ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)

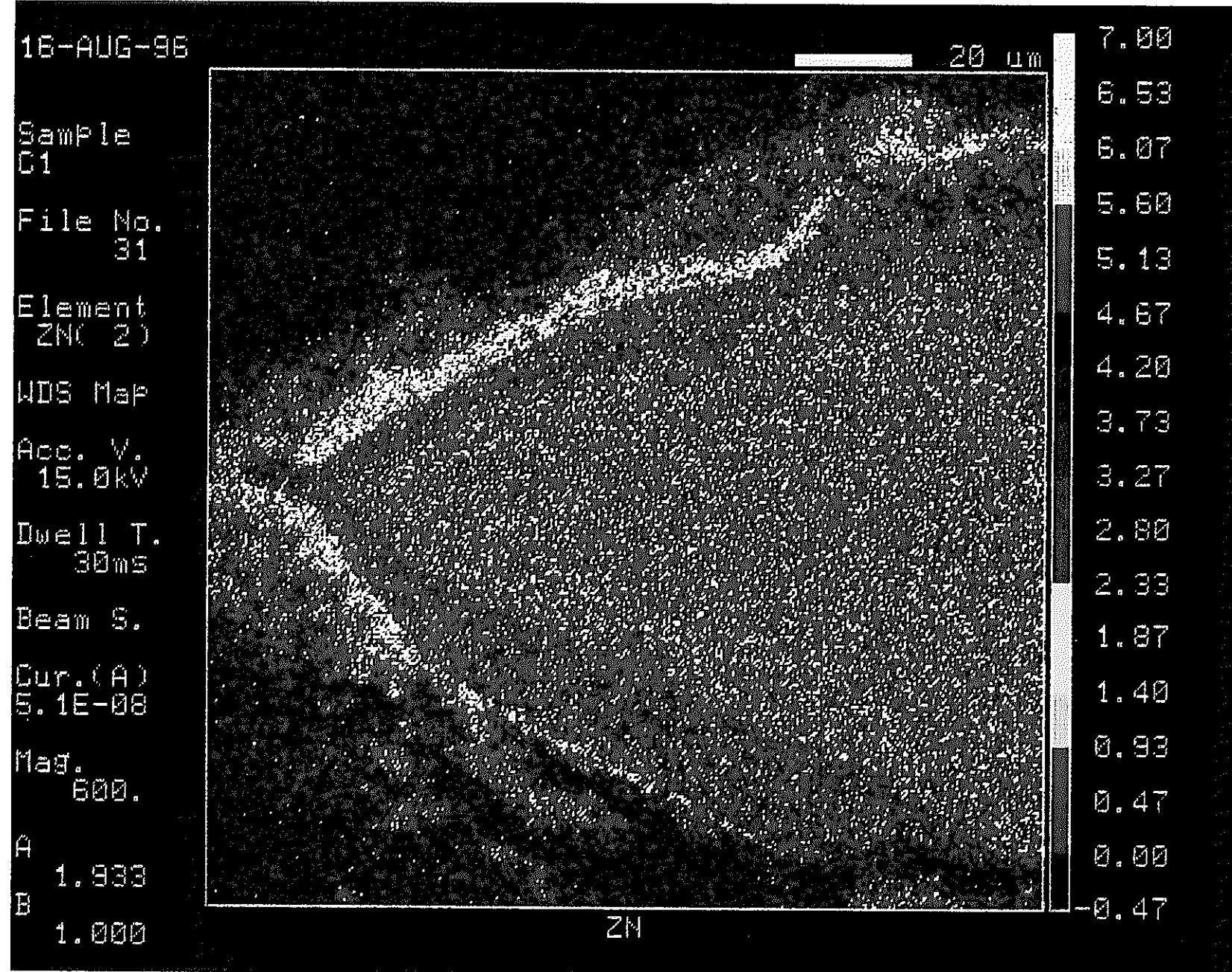


図4.7(f)ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果(Znの濃度分布)

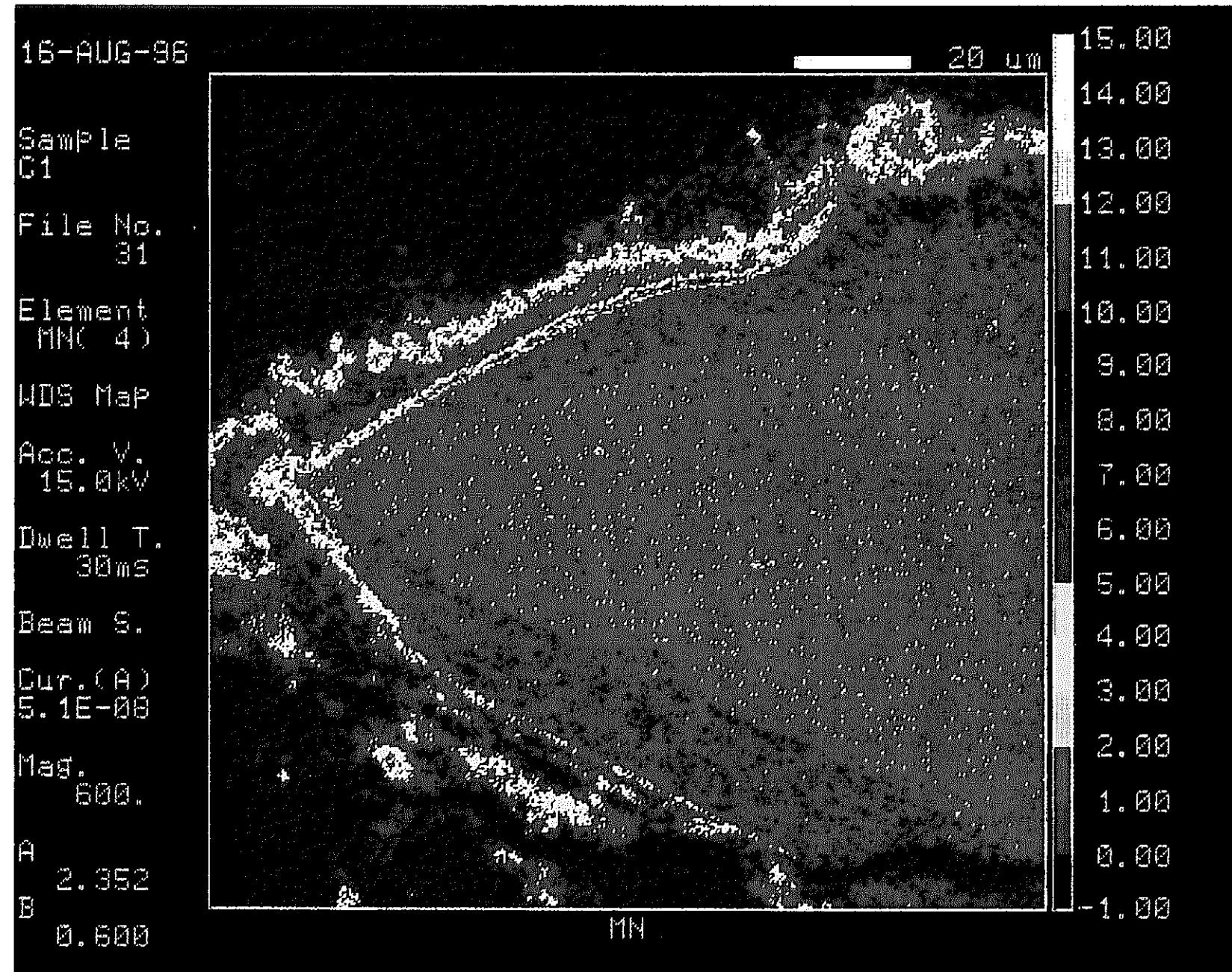


図4.7(g)ライナ欠損部C部裏面におけるEPMA分析結果(Mnの濃度分布)

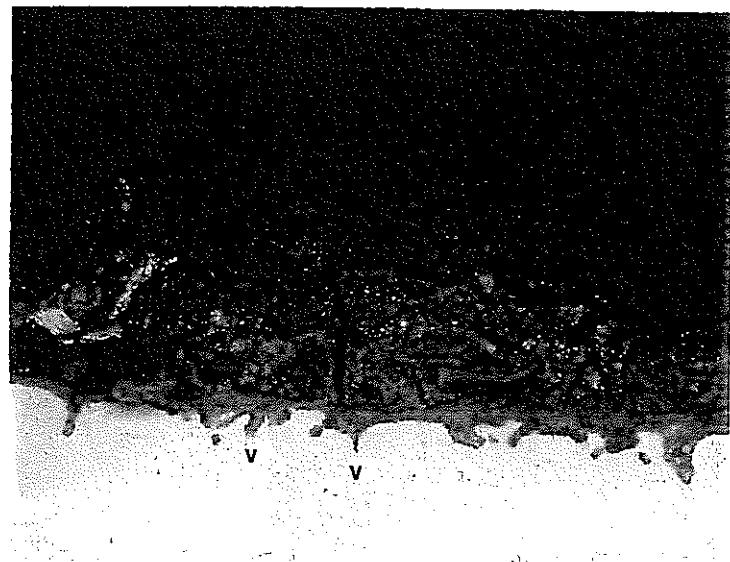


図4.8(a)ライナ欠損部D部表面におけるE P M A分析箇所の反射電子像

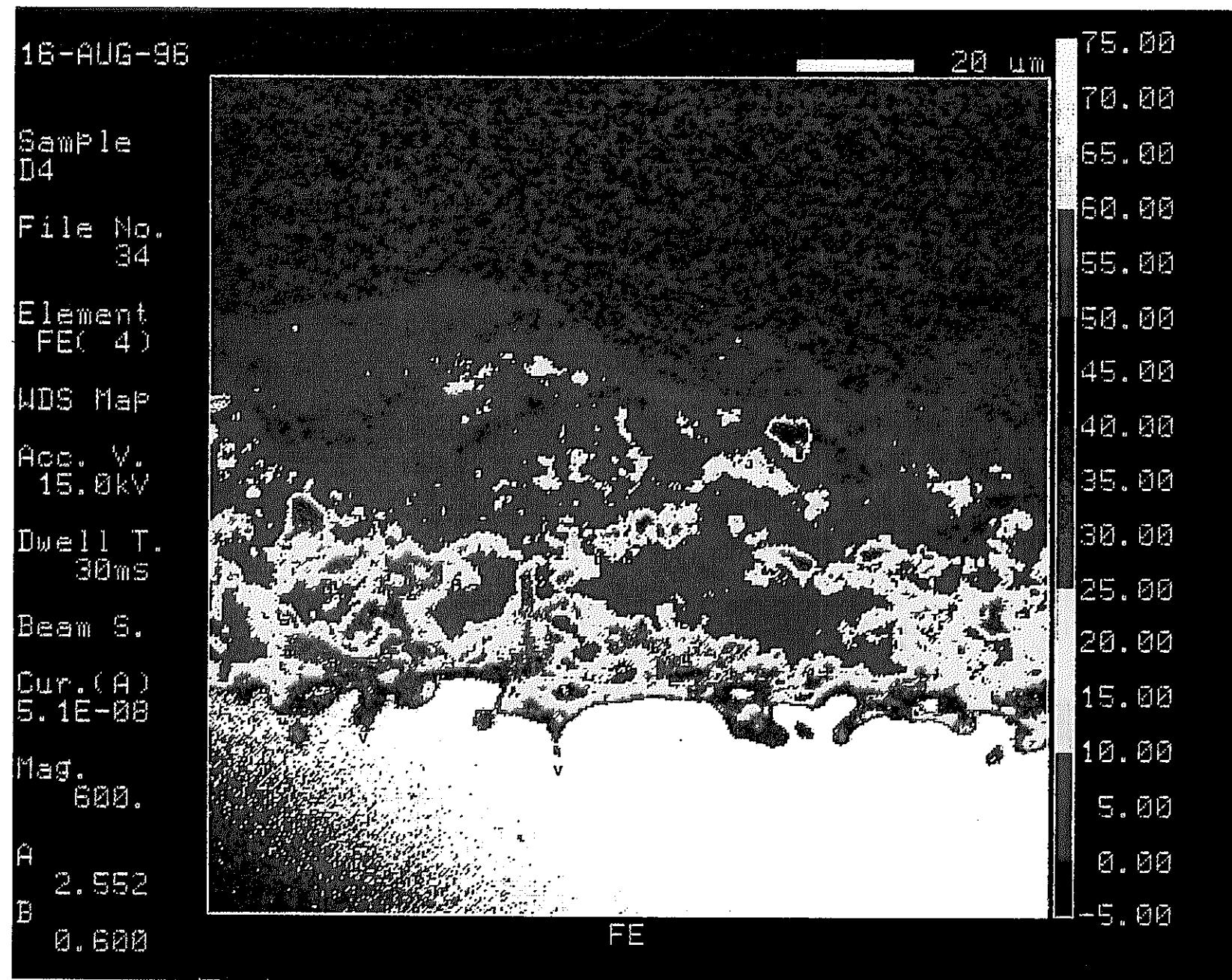


図4.8 (b)ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)

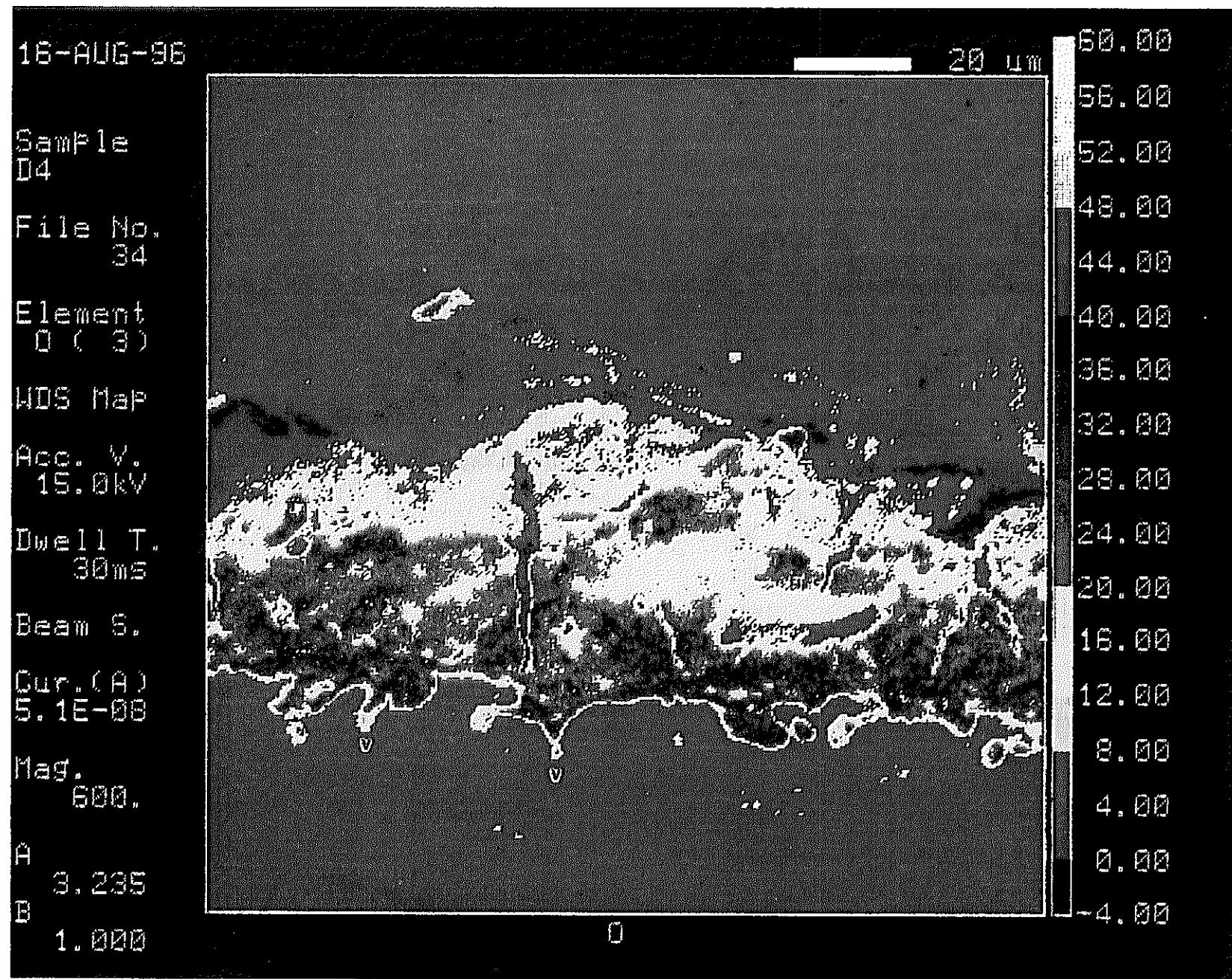


図4.8(c)ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)

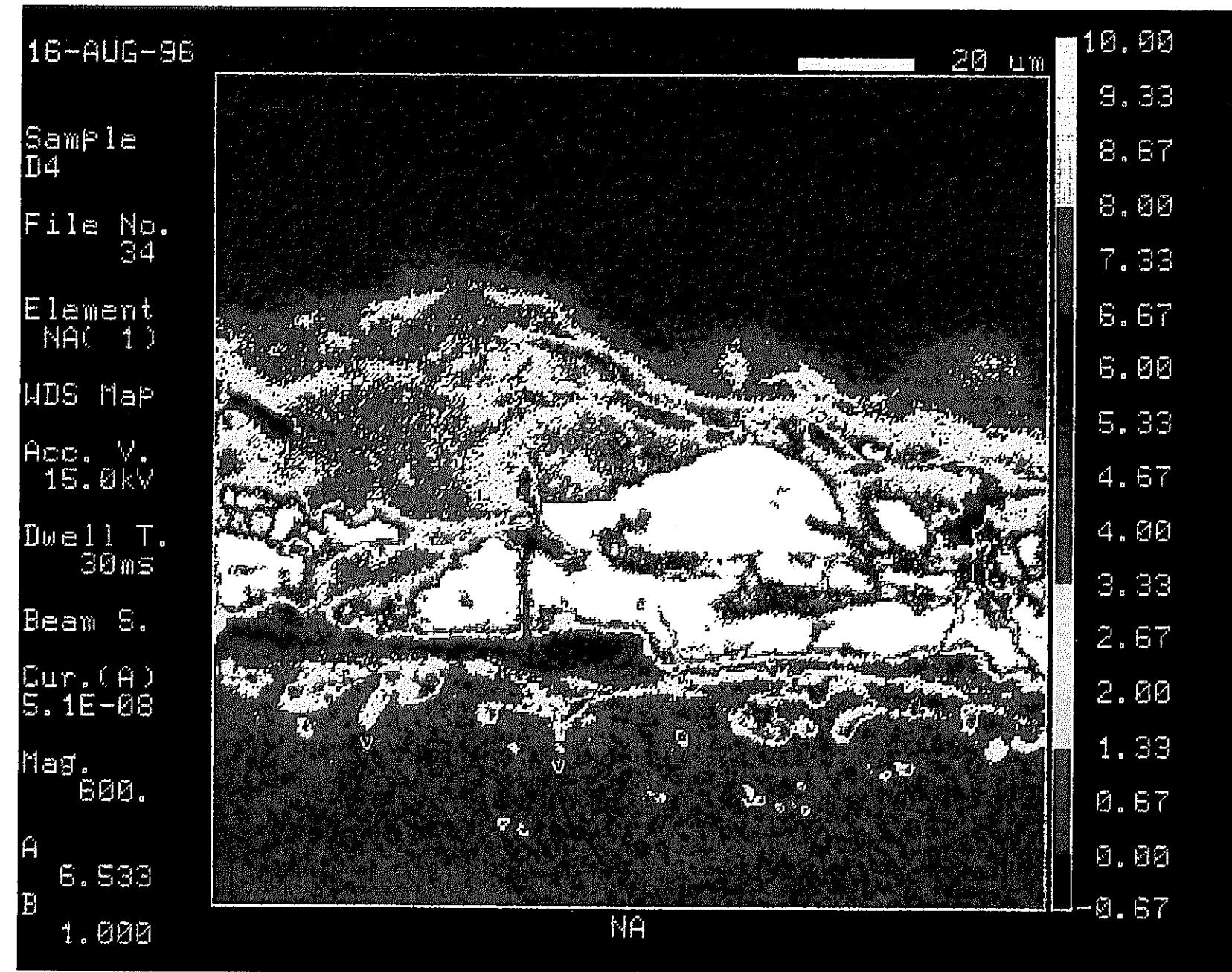


図4.8(d)ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)

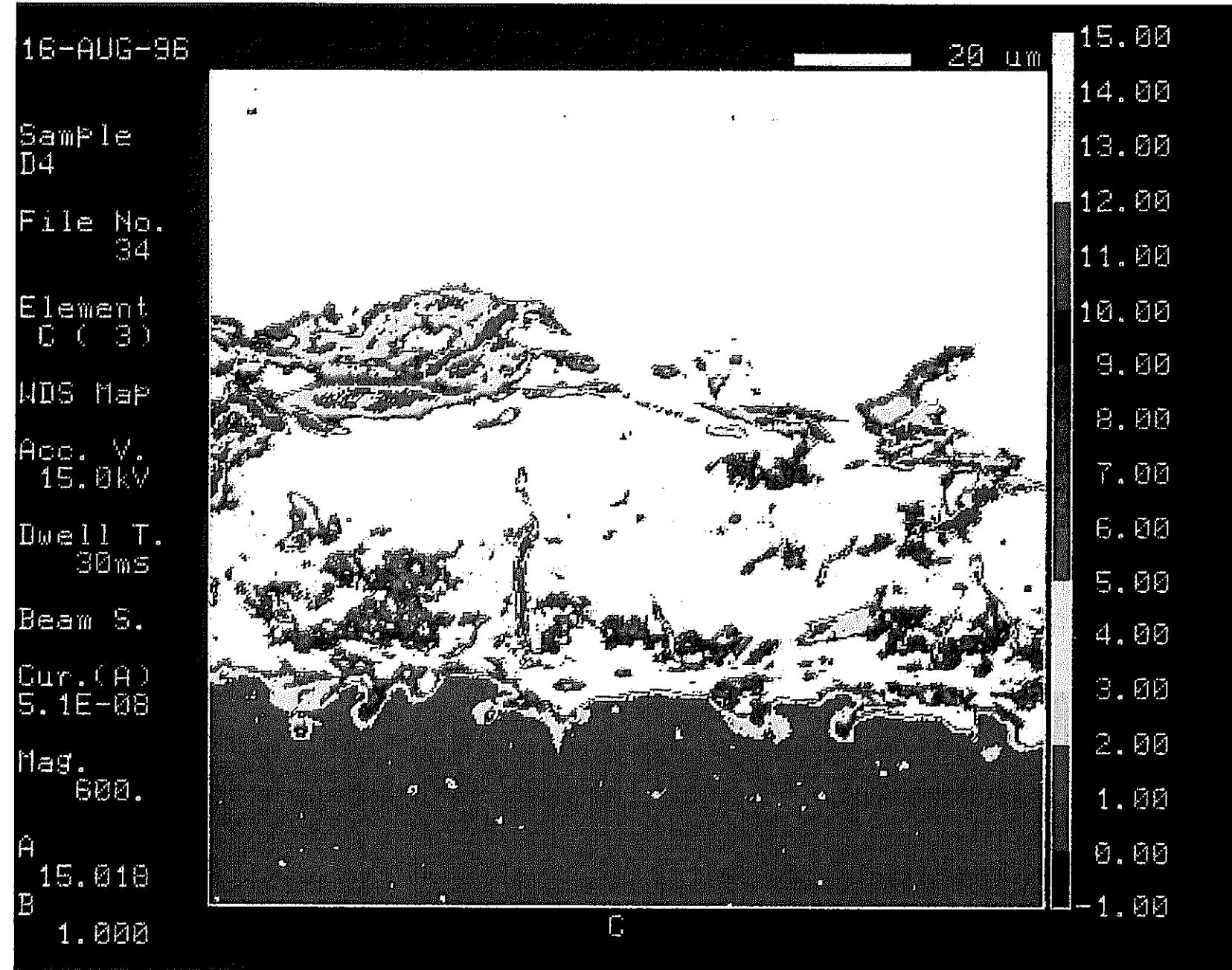


図4.8(e)ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)

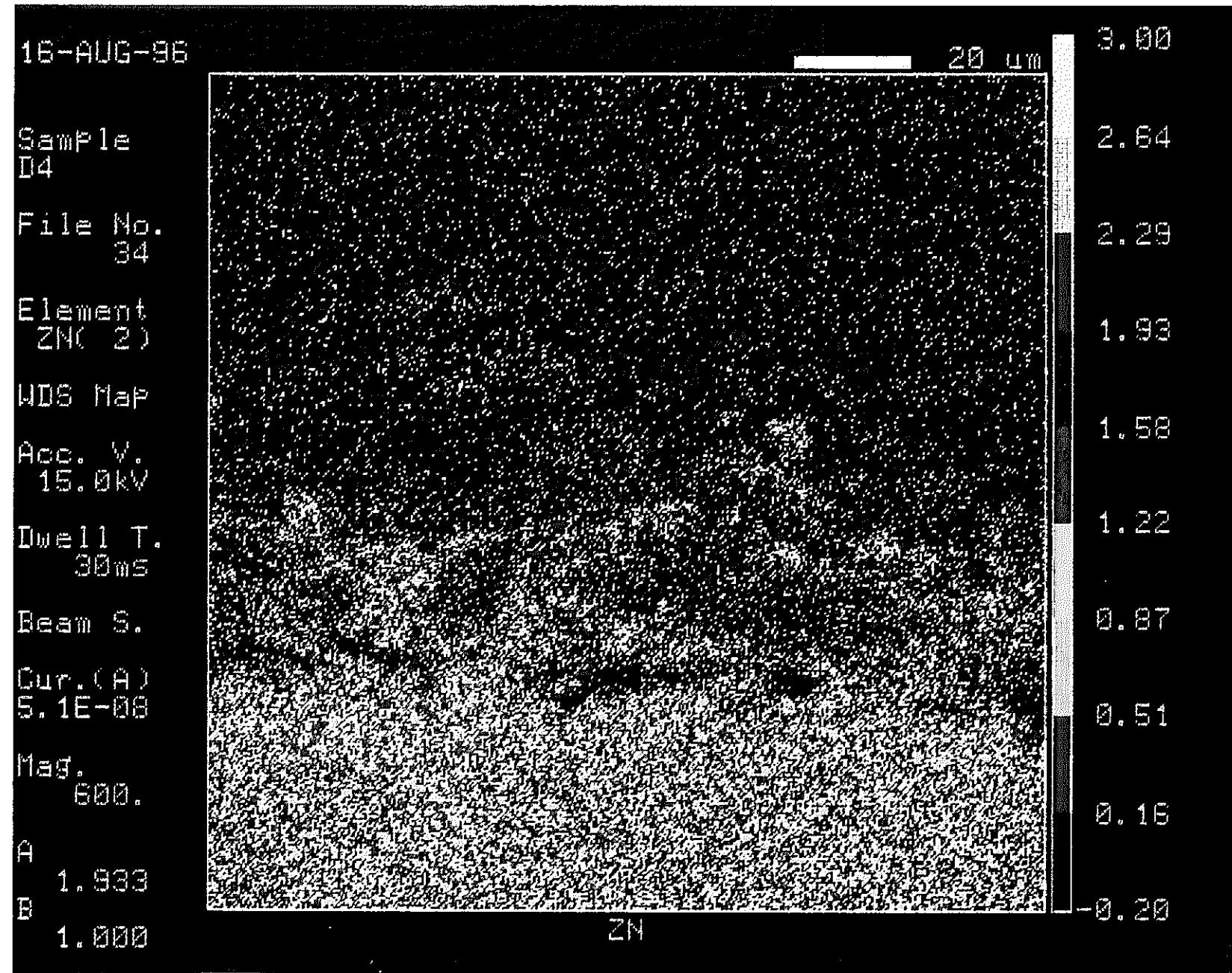


図4.8(f)ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果(Znの濃度分布)

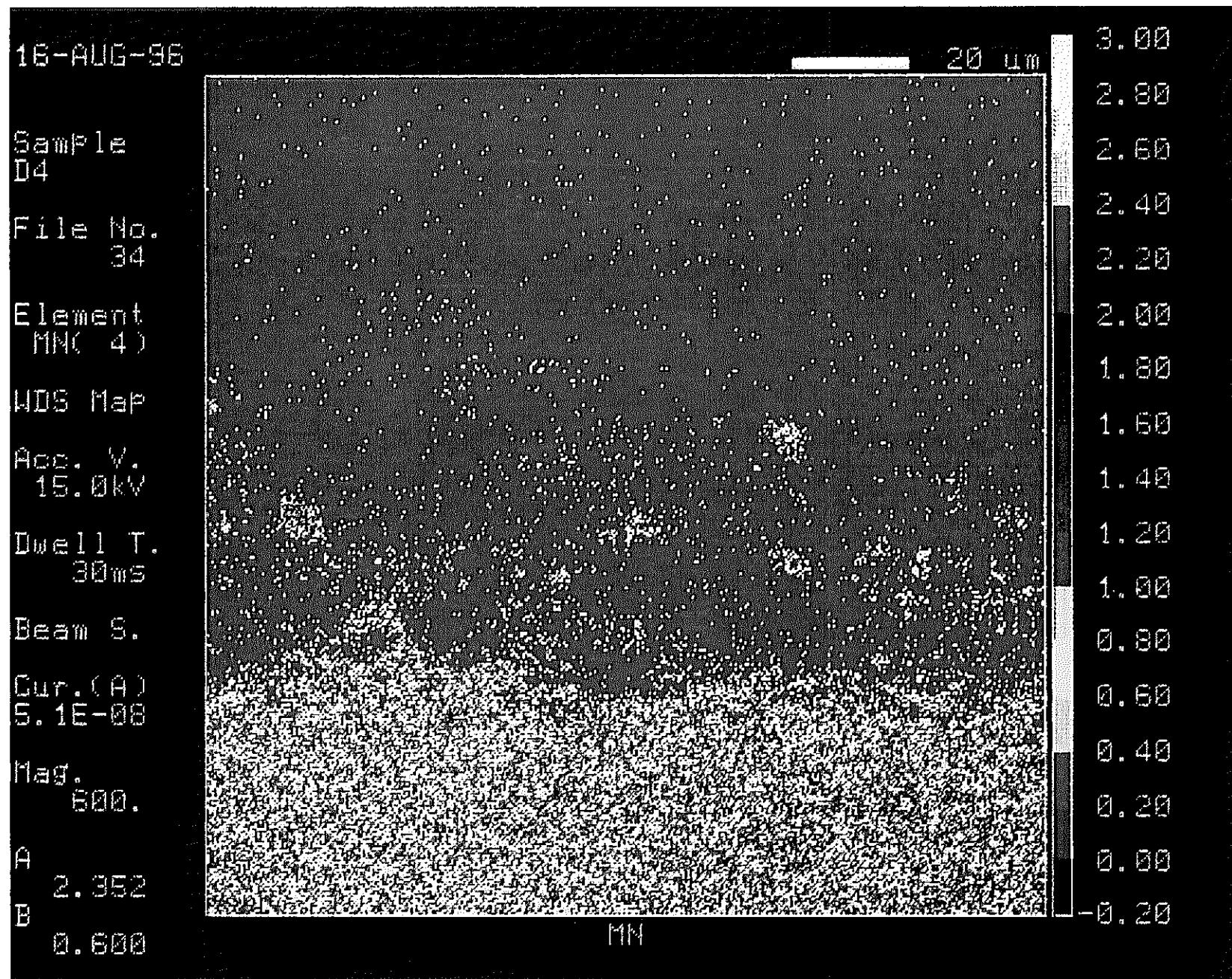


図4.8(g)ライナ欠損部D部表面におけるEPMA分析結果(Mnの濃度分布)

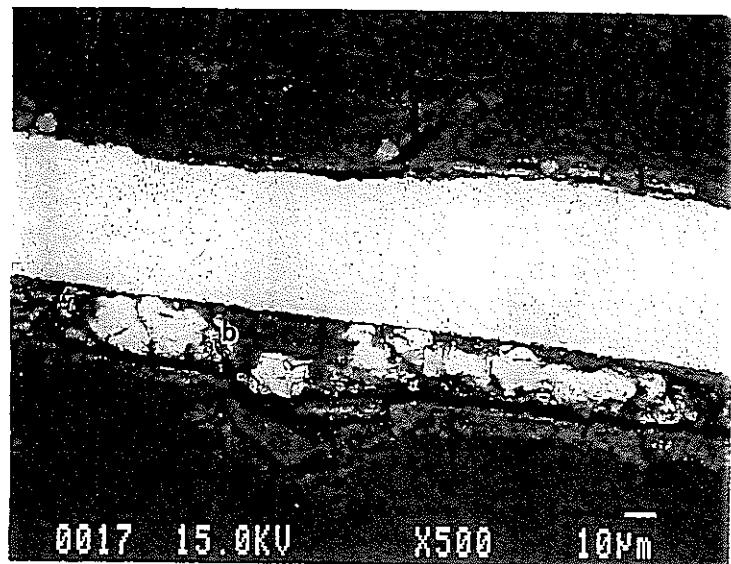


図4.9(a)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析箇所の反射電子像

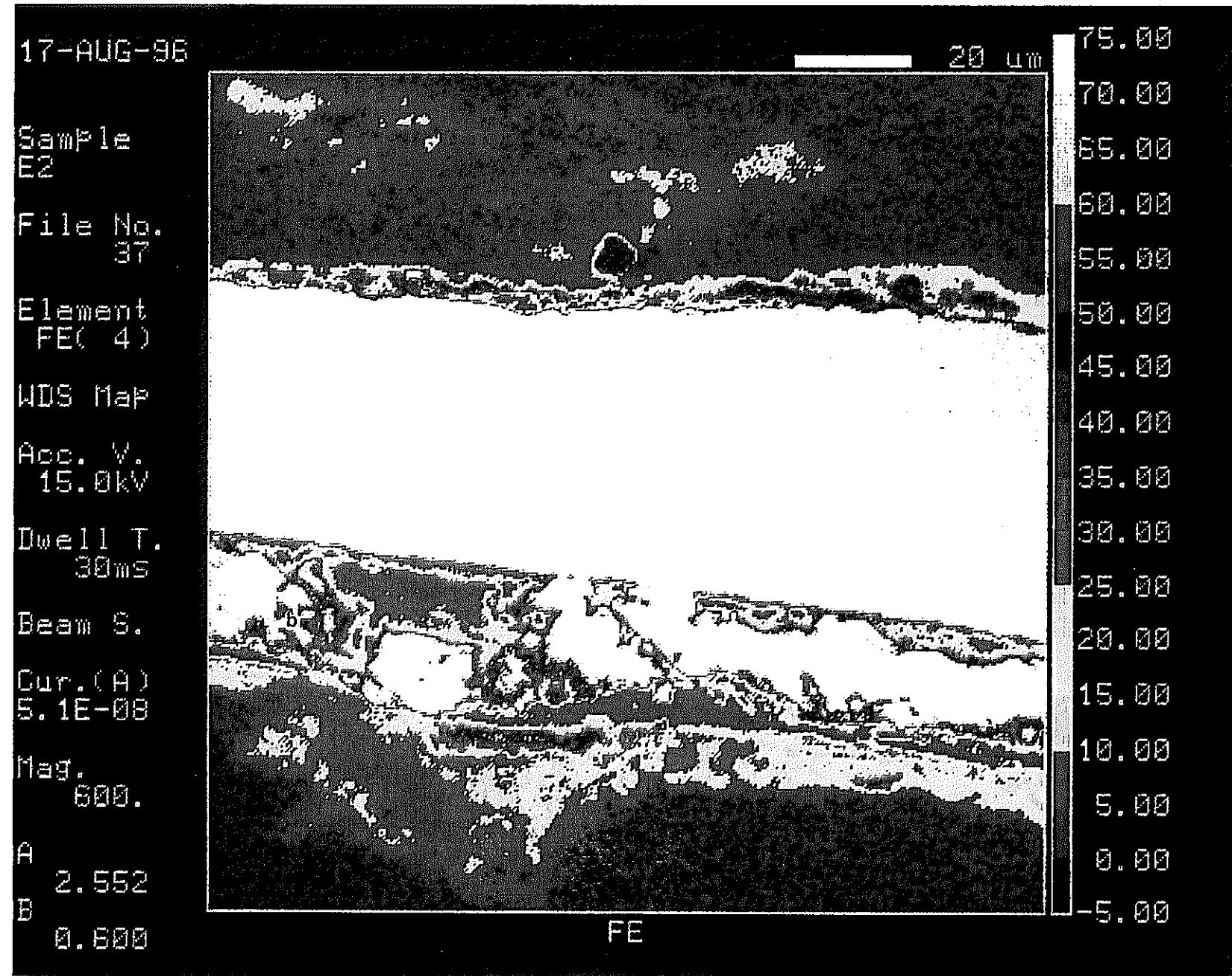


図4.9(b)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果(Feの濃度分布)

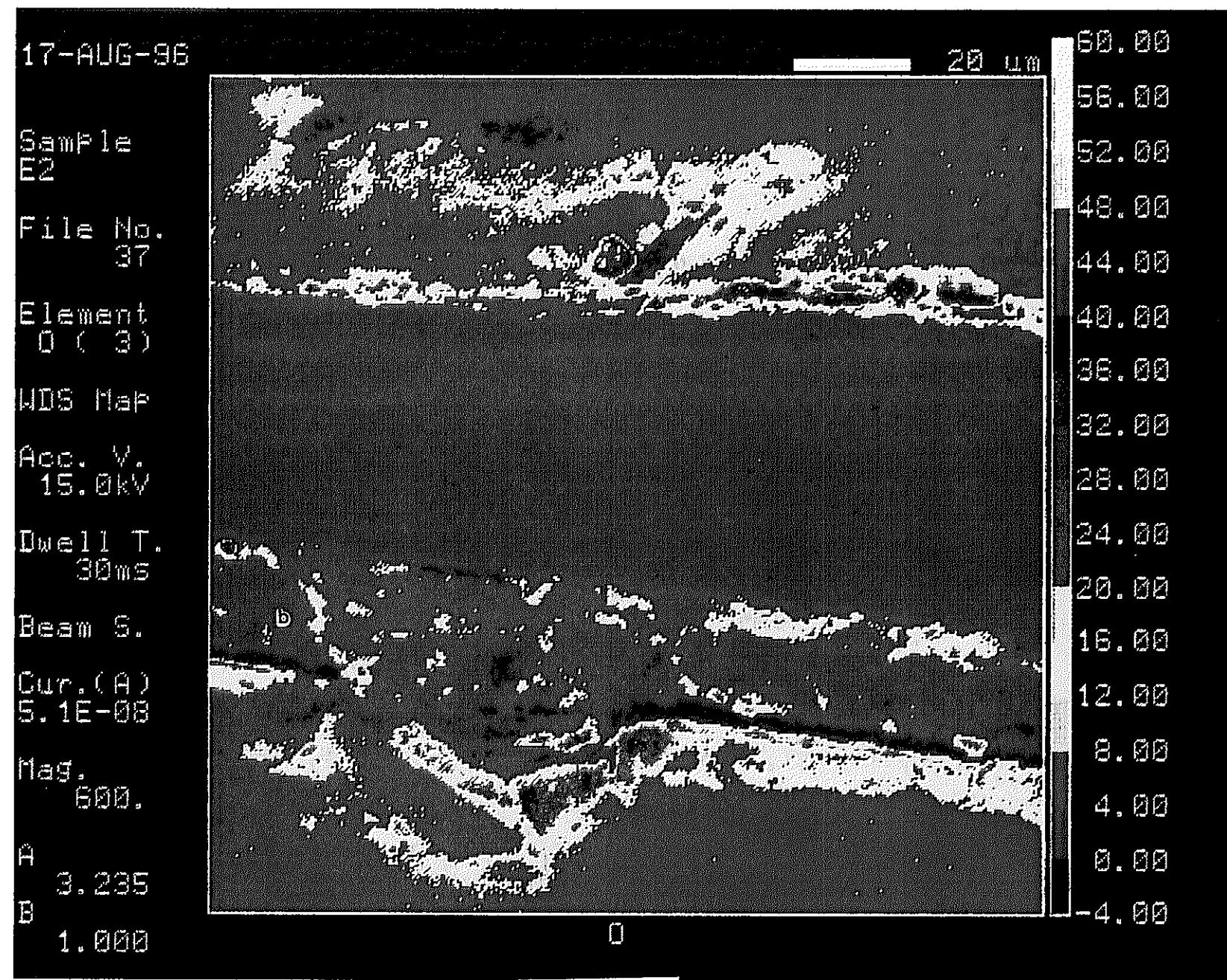


図4.9(c)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果(Oの濃度分布)

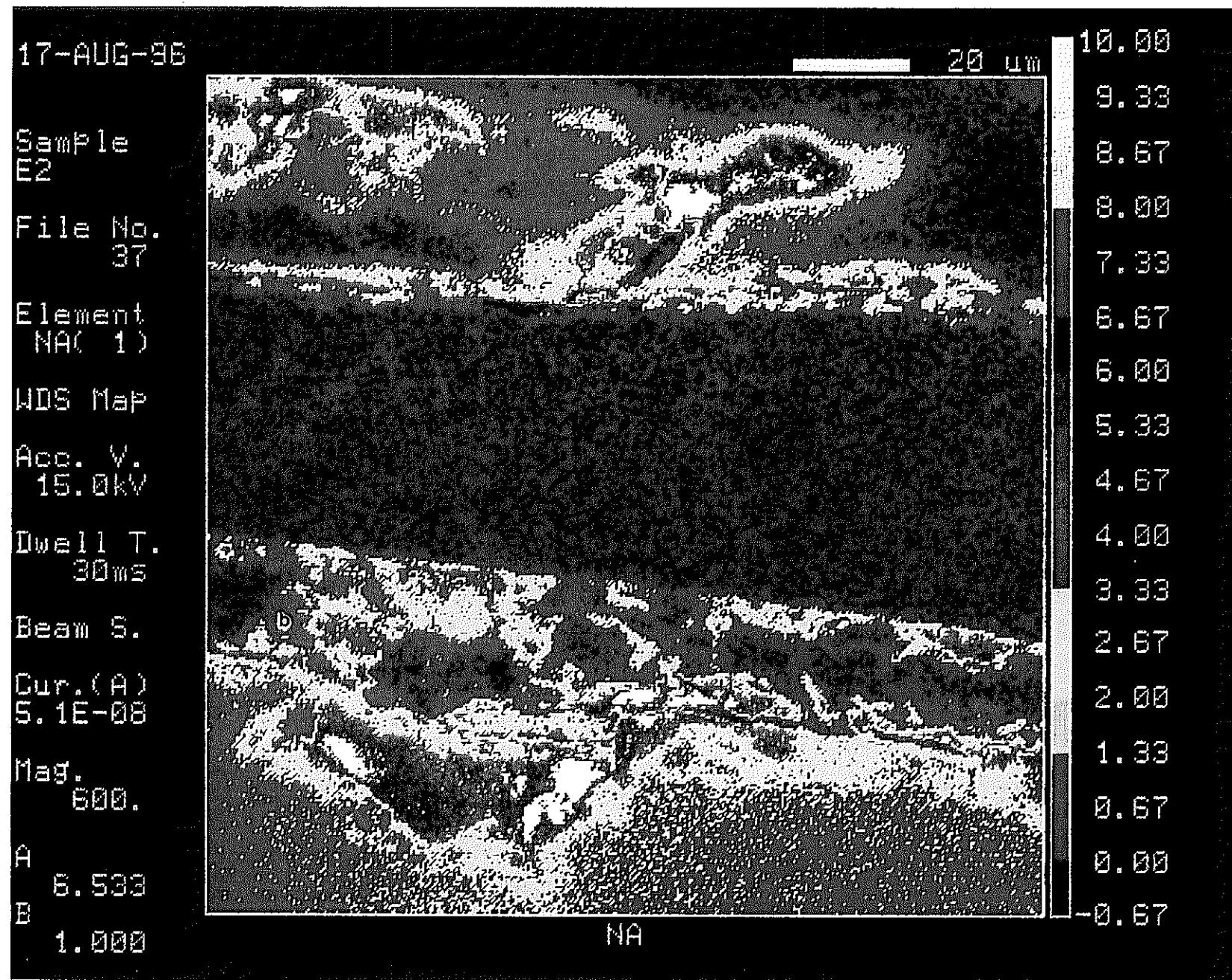


図4.9(d)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果(Naの濃度分布)

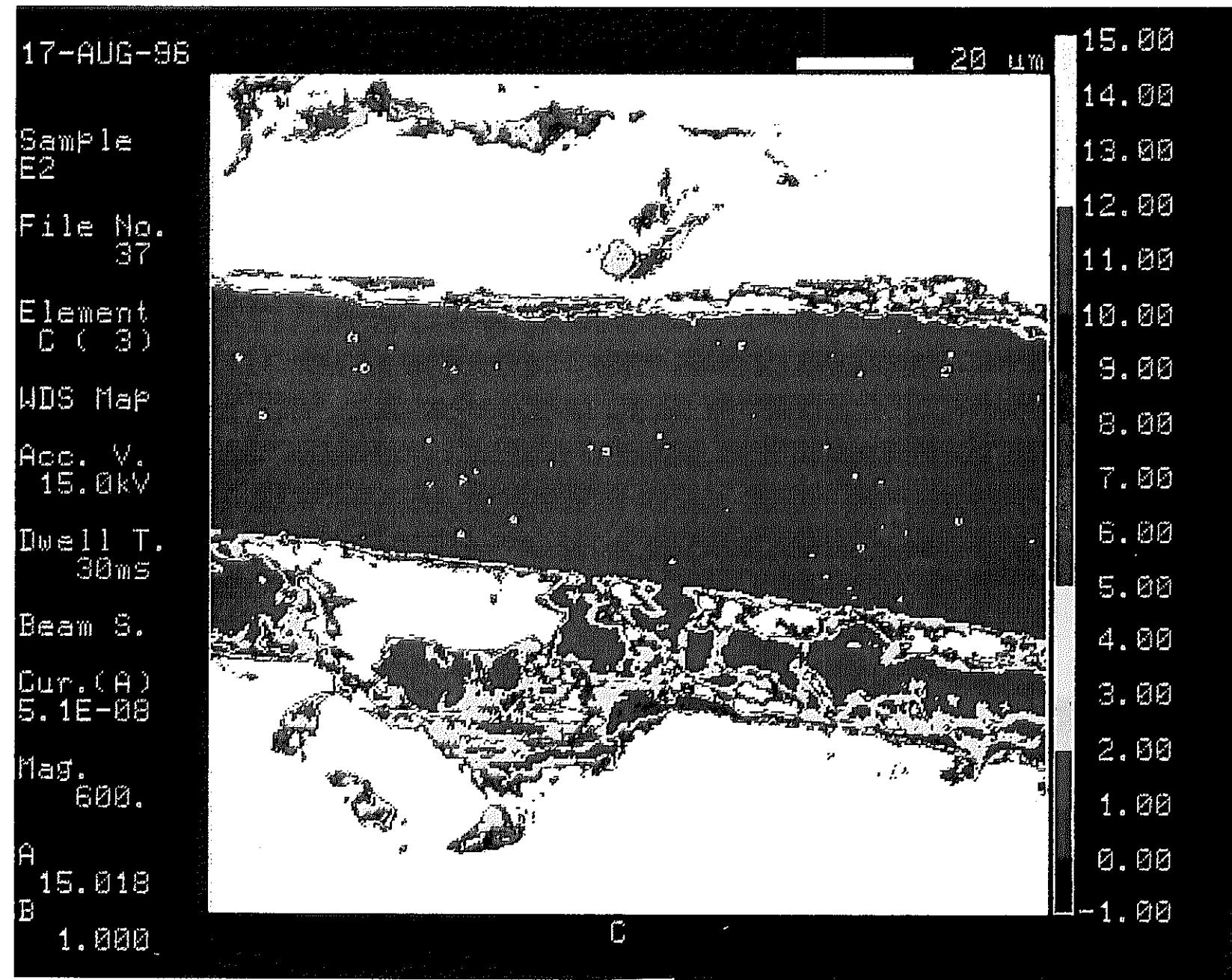


図4.9(e)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果(Cの濃度分布)

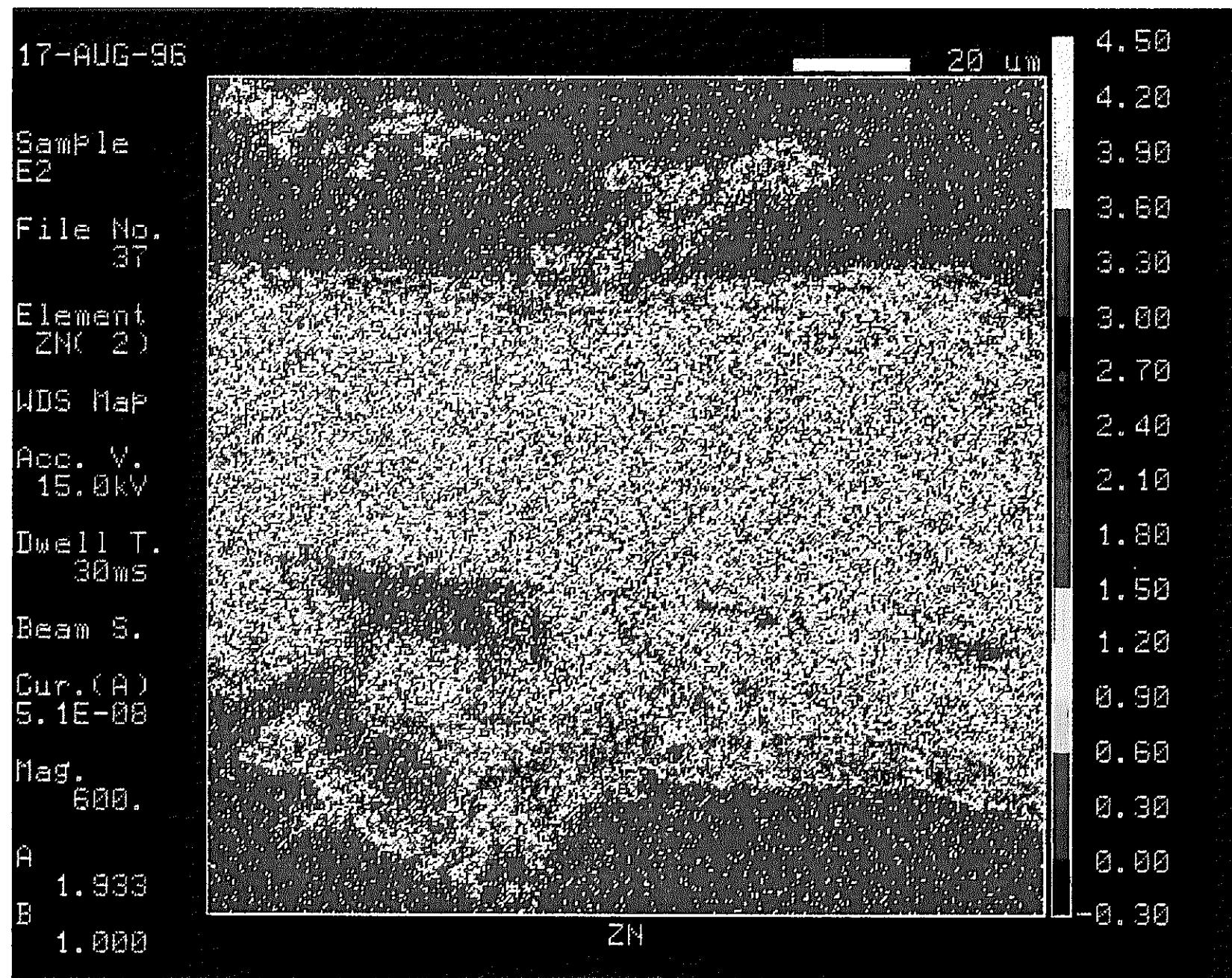


図4.9(f)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果(Znの濃度分布)

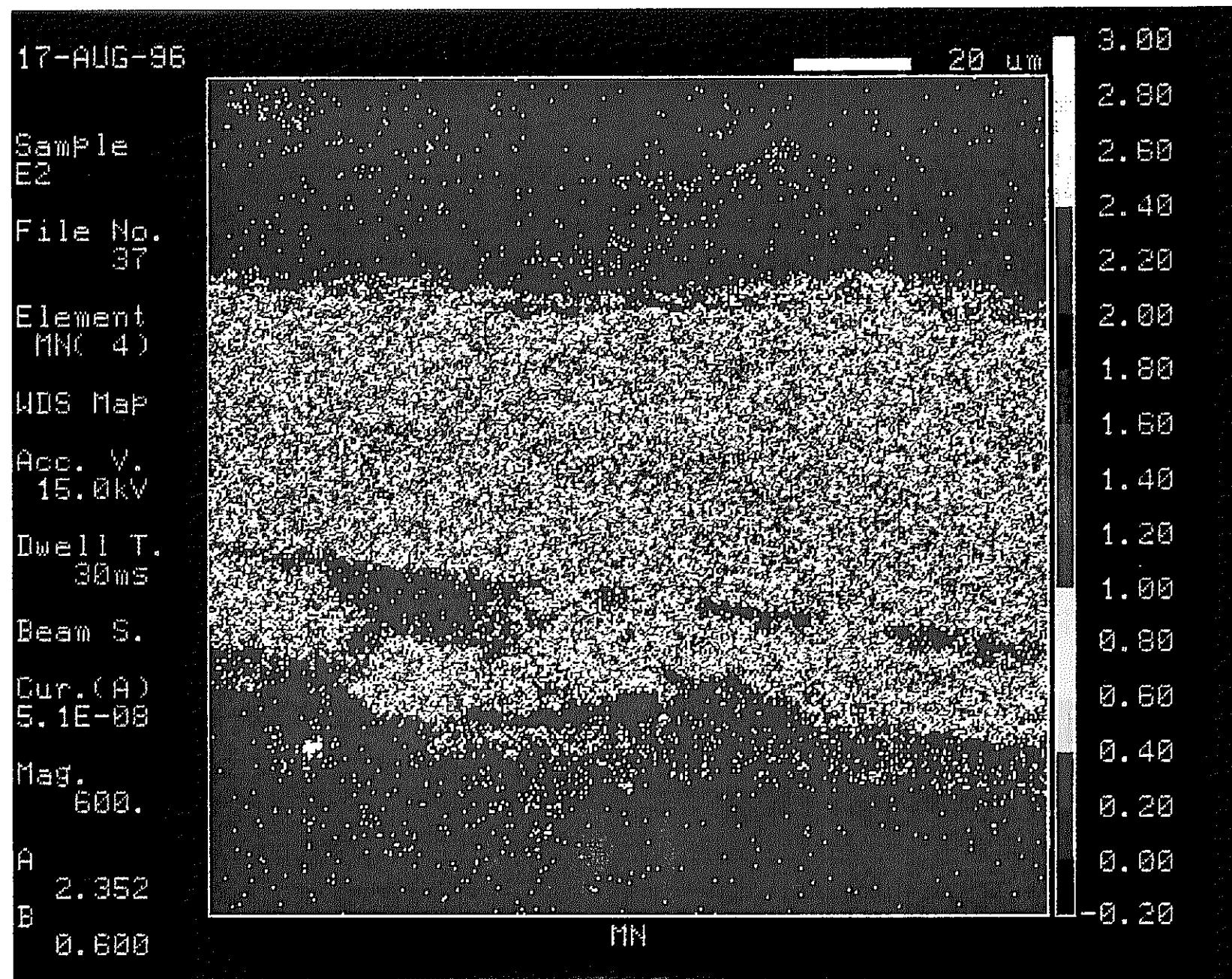


図4.9(g)ライナ欠損部E部減肉断面におけるEPMA分析結果(Mnの濃度分布)

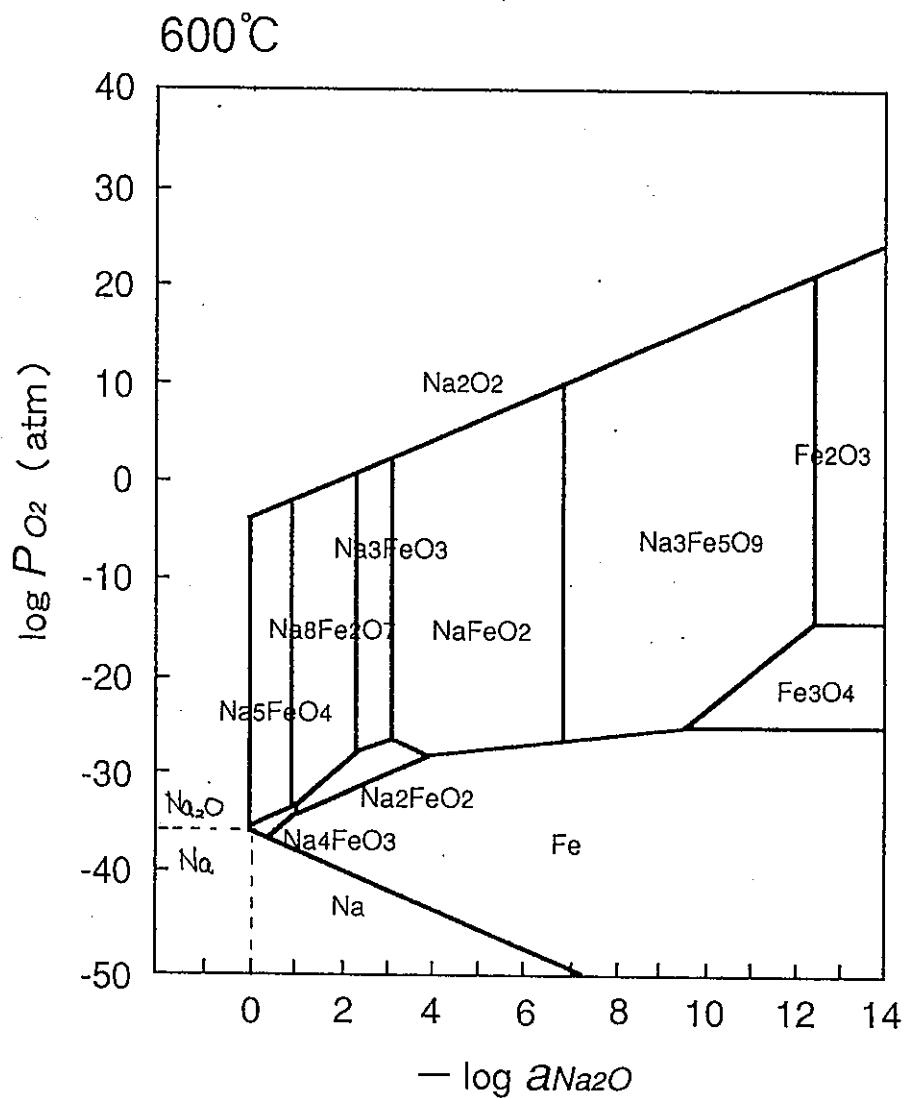


図5. 1 (a)Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図 (600 °C)

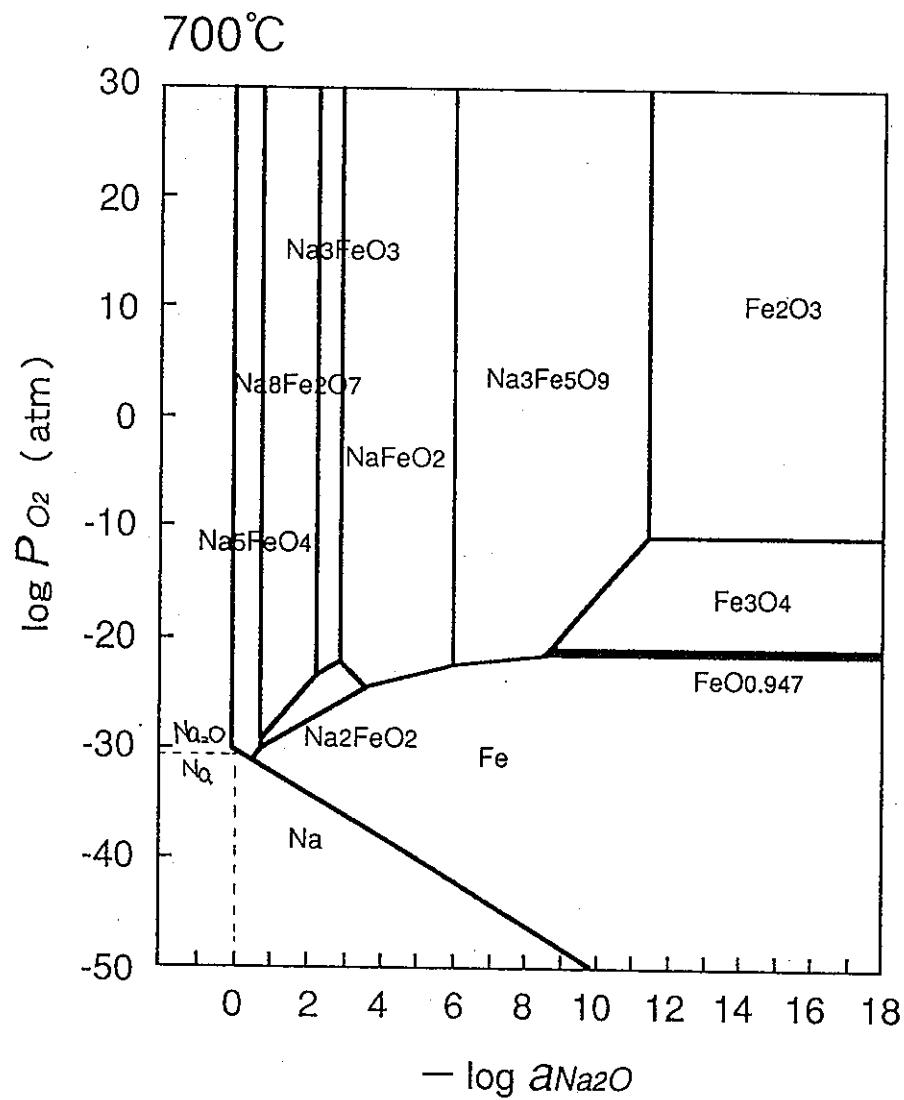


図5.1(b)Na-Fe-O系化学ポテンシャル図(700 °C)

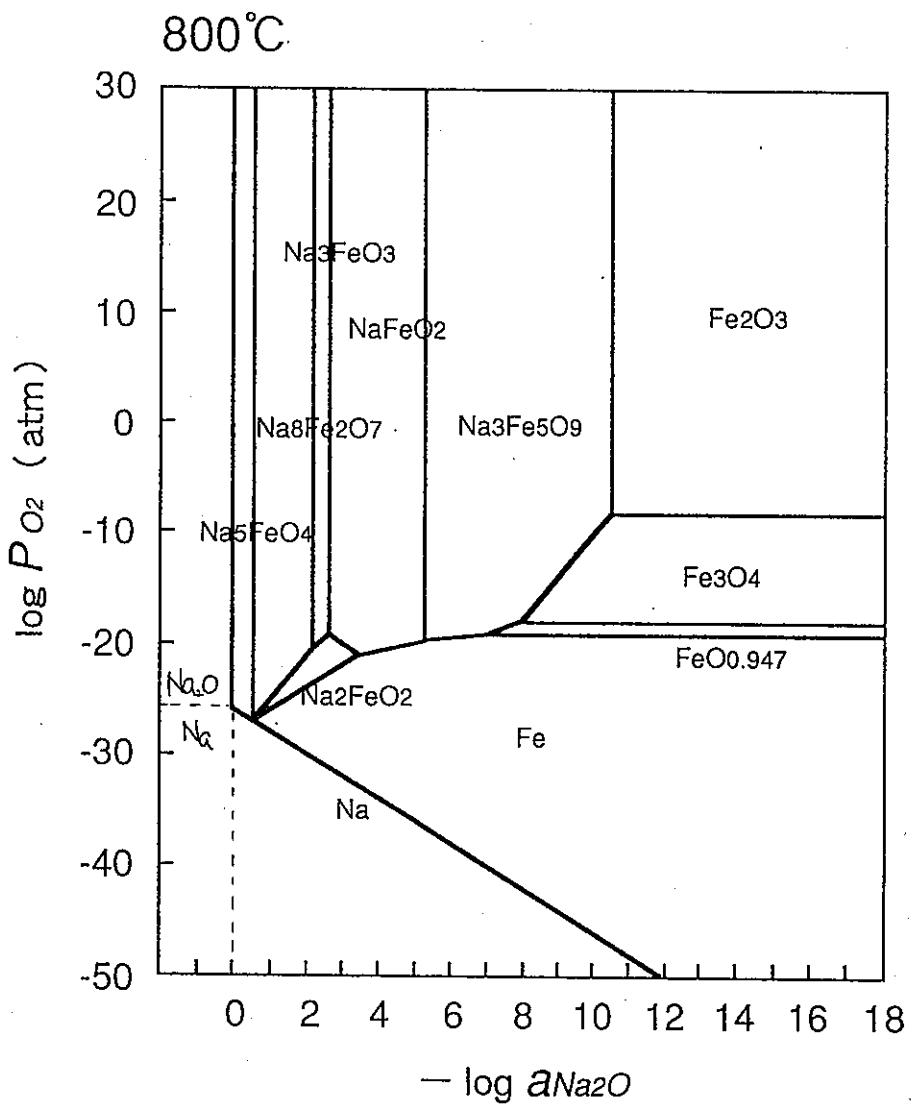
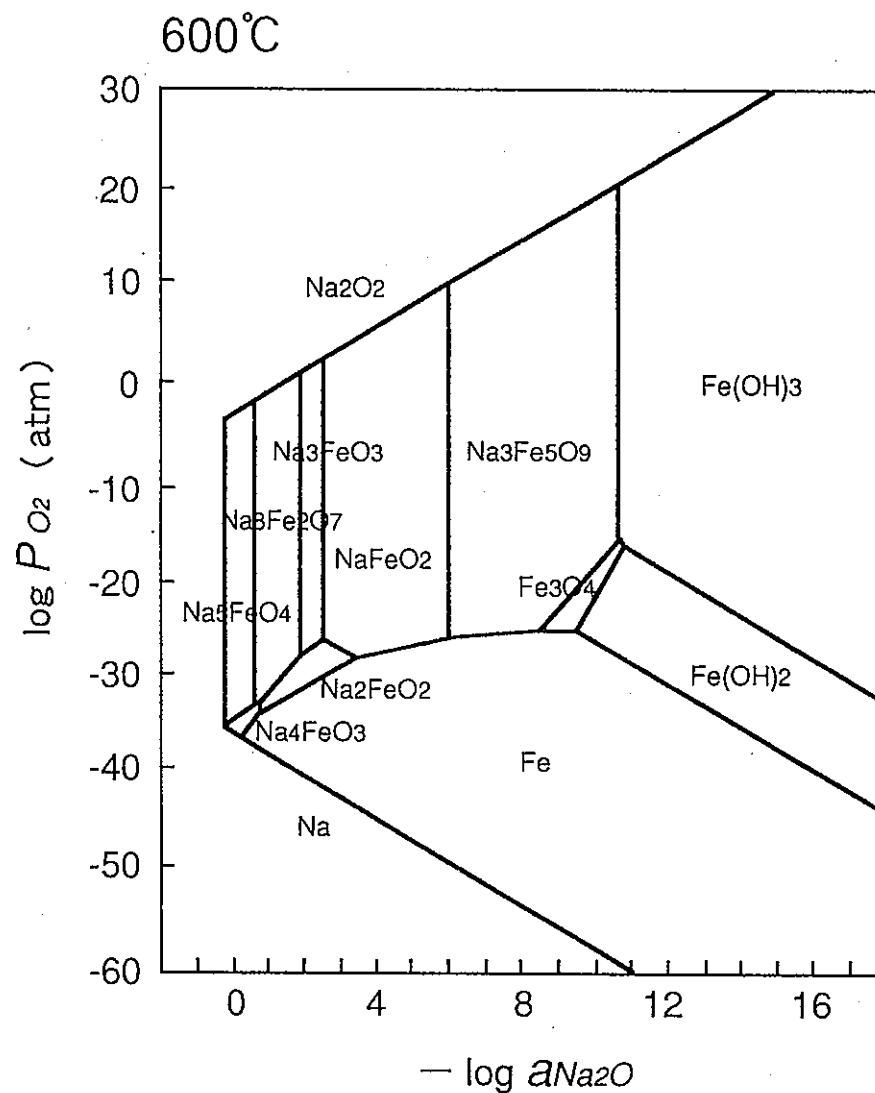


図5. 1 (c)Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図 (800 °C)

- 81 -

図5. 2 (a)Na-Fe-O(-H) 系化学ポテンシャル図 ($a_{NaOH}=0.8$: 600 °C)

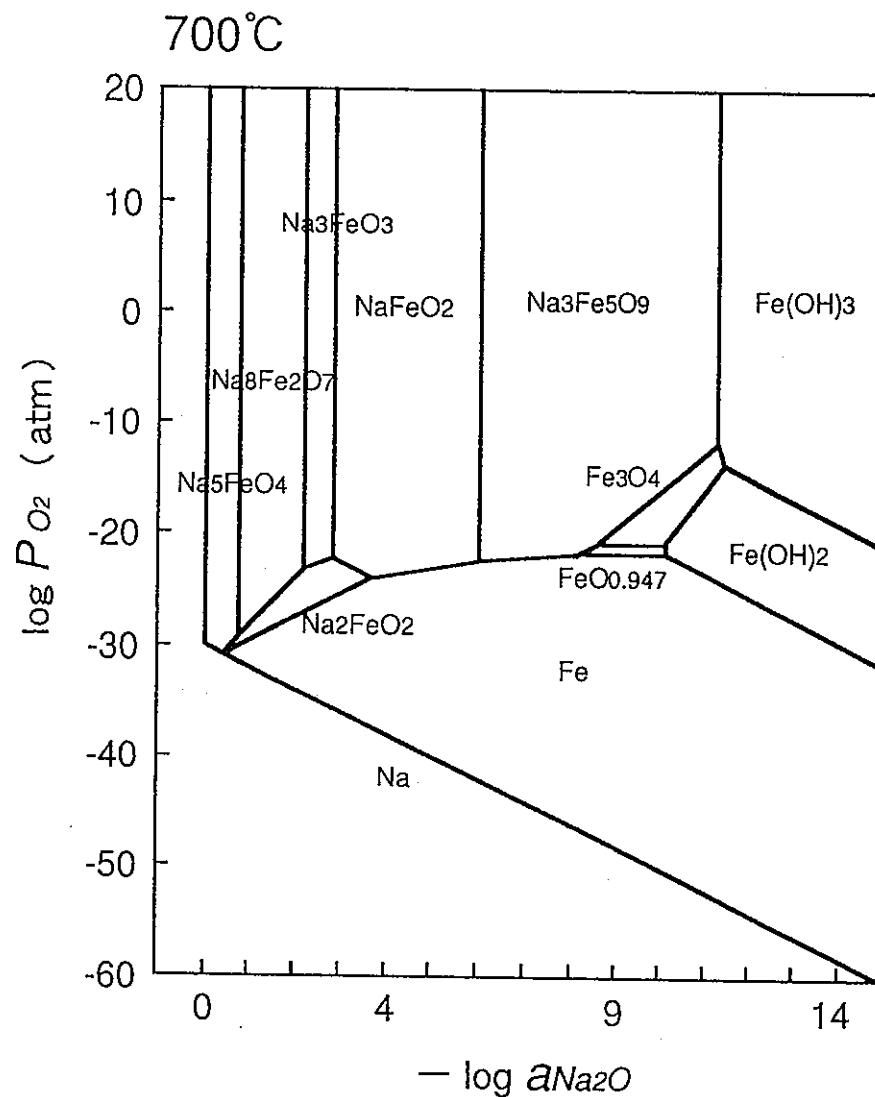


図 5. 2 (b)Na-Fe-O(-H) 系化学ポテンシャル図 ($a_{\text{NaOH}}=0.8$: 700 °C)

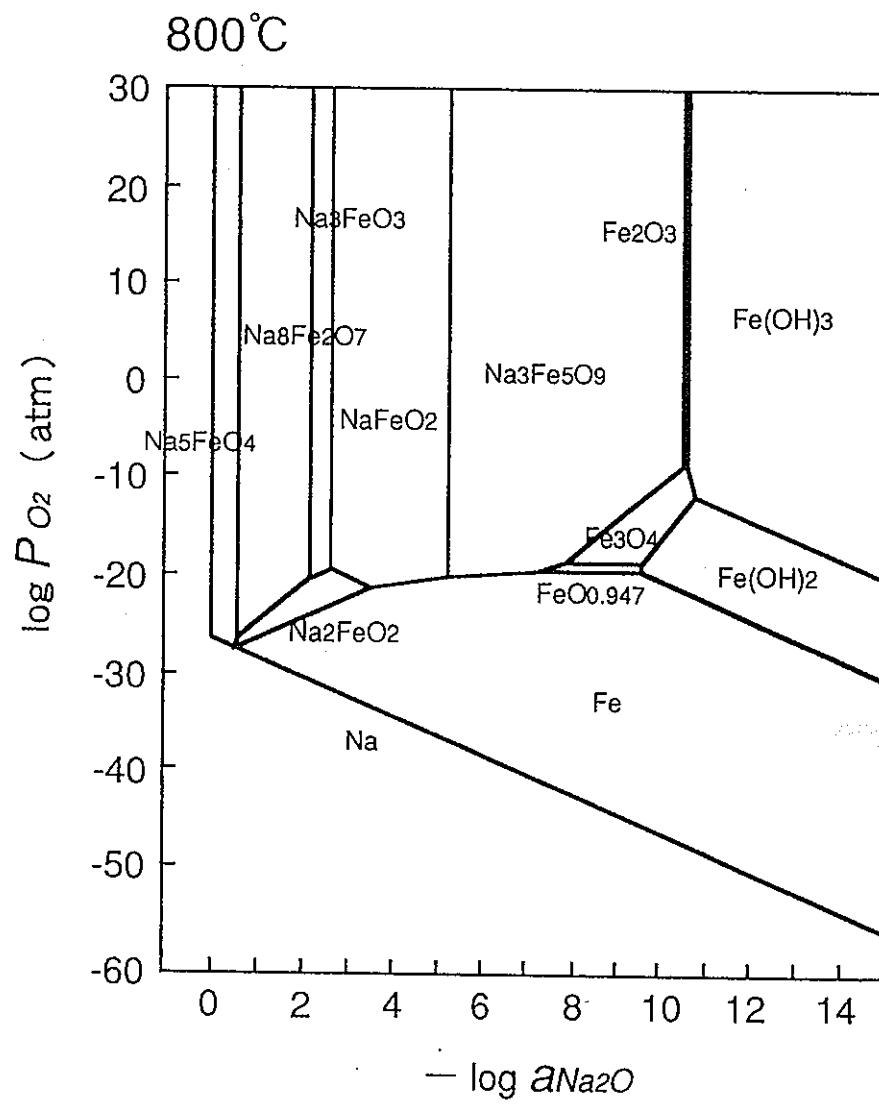


図5. 2 (c)Na-Fe-O(-H) 系化学ポテンシャル図 ($a_{NaOH}=0.8$: 800 °C)

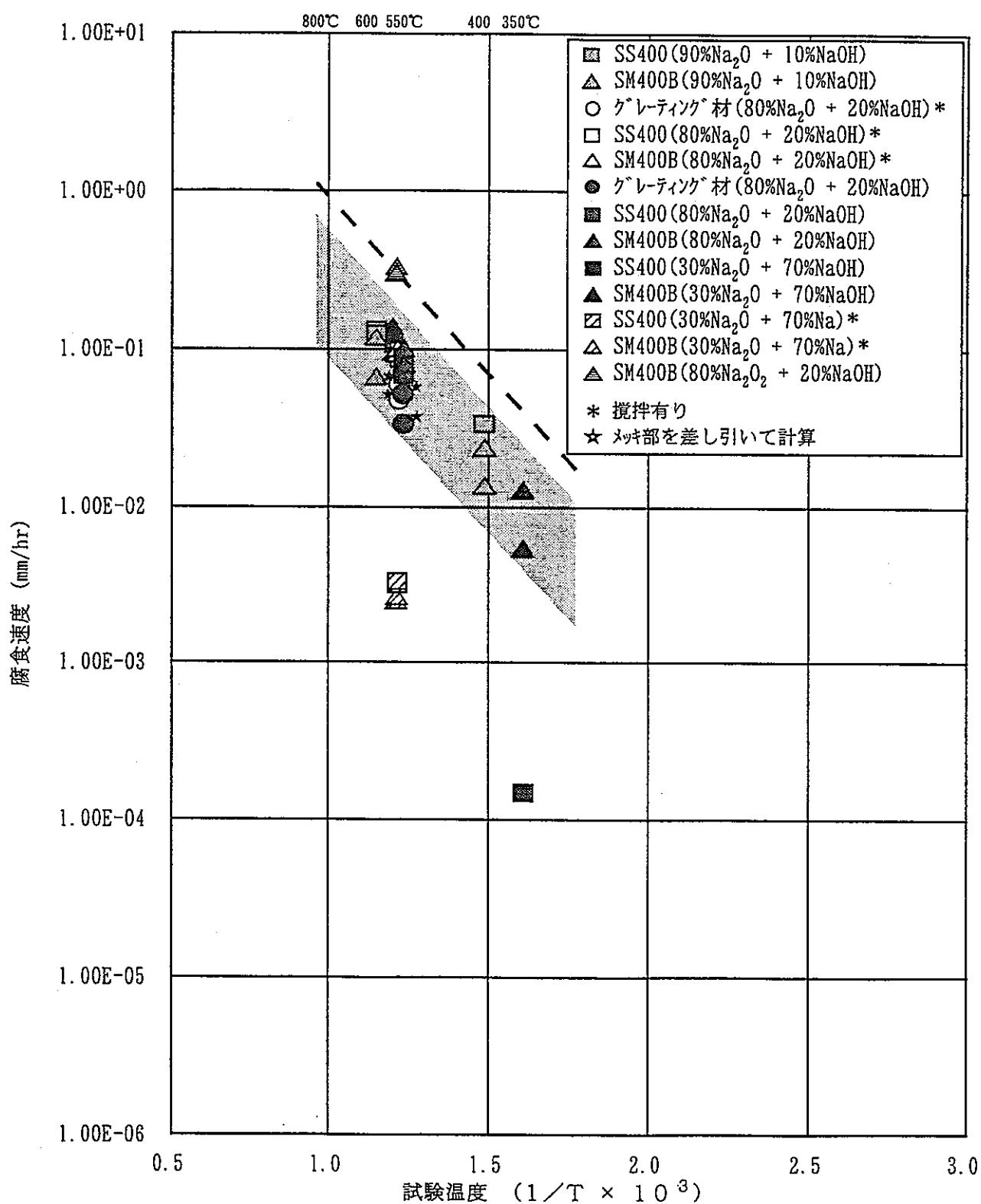


図5.3 ナトリウム化合物溶融体中の減肉速度と温度の関係

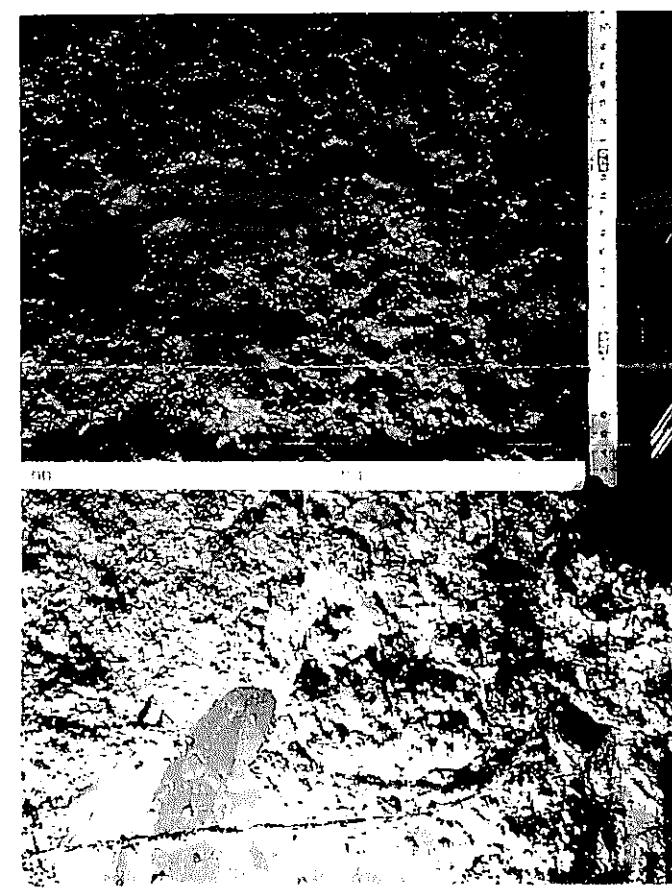


写真2.1(a)ライナ欠損部1次試料表面の状態



写真2.1(b) ライナ欠損部 1次試料裏面の状態



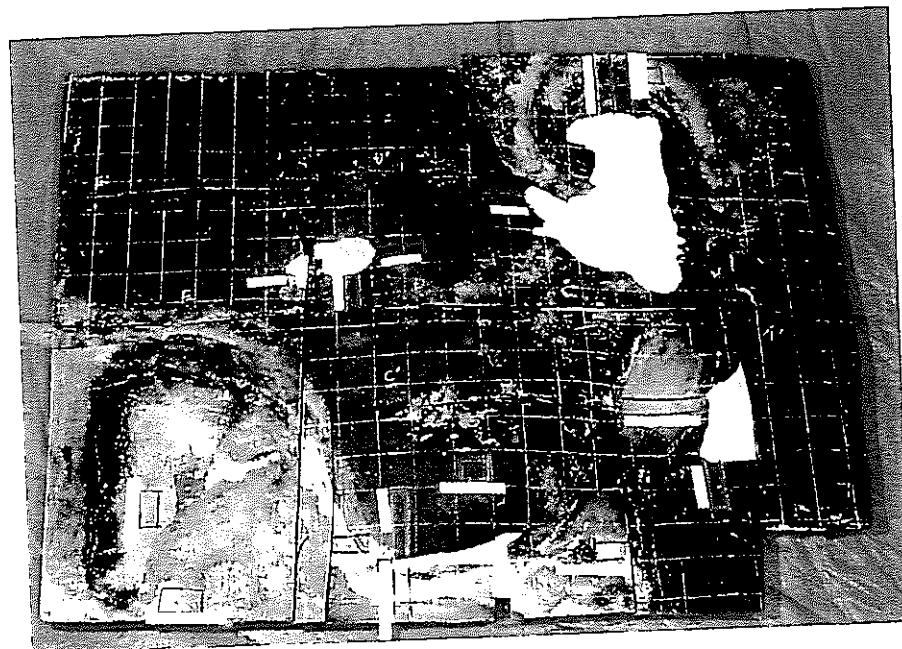


写真2.2 ライナ欠損部分分析用試料（2次試料）採取位置概略

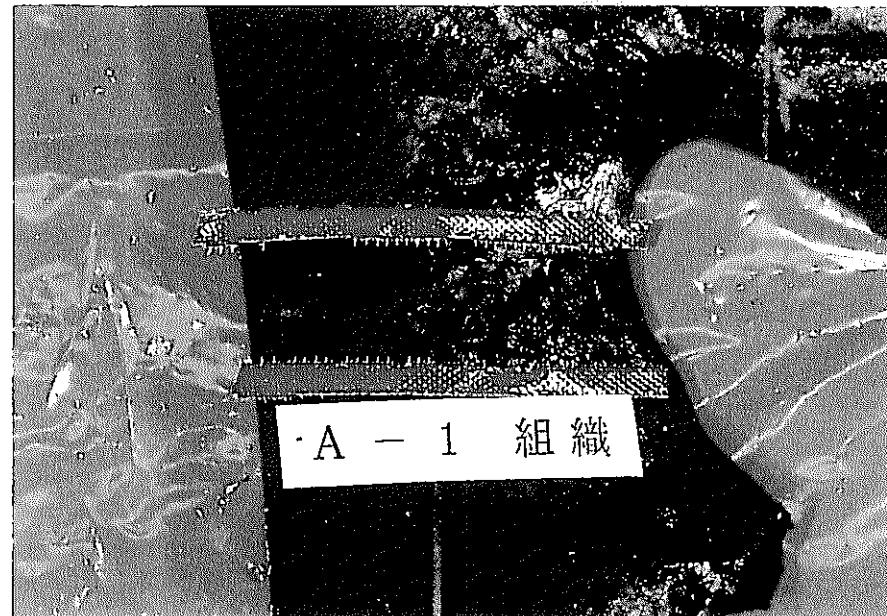
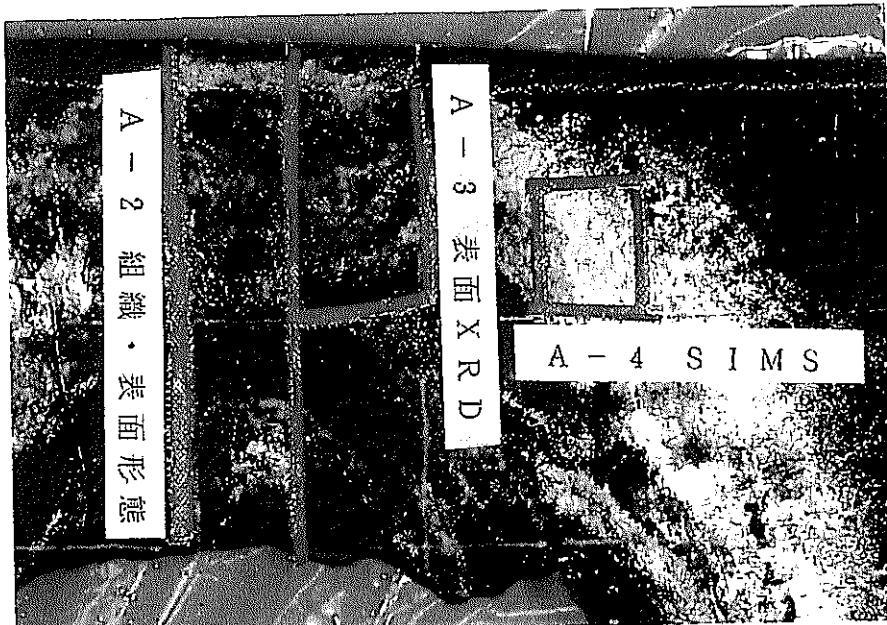


写真2. 3 (a)ライナ欠損部A部分析用試料採取位置

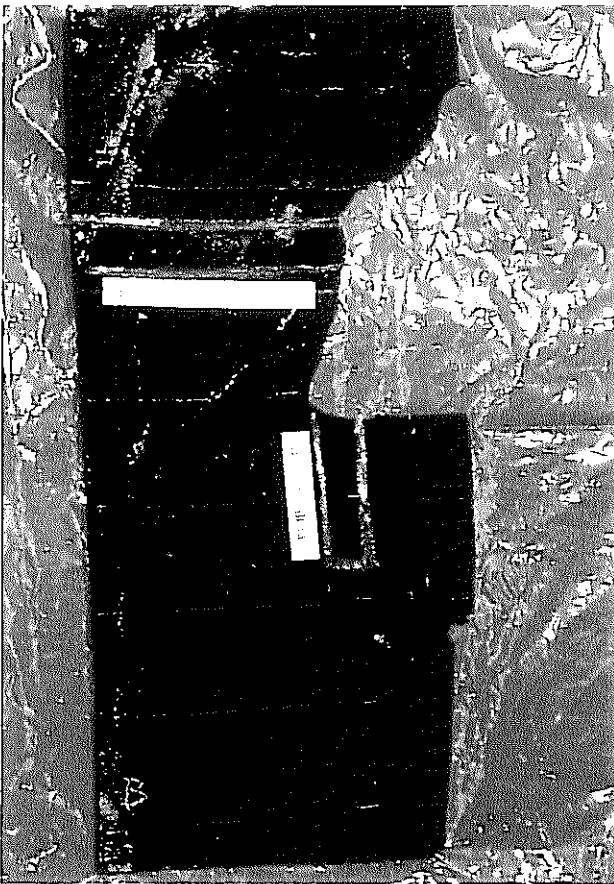


写真2.3 (b) ライナ欠損部B部分析用試料採取位置

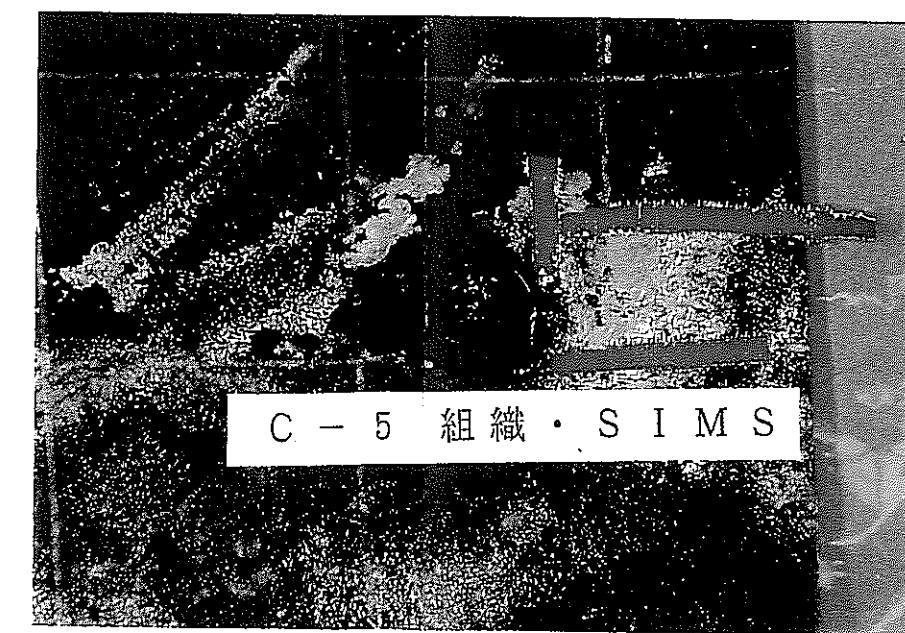
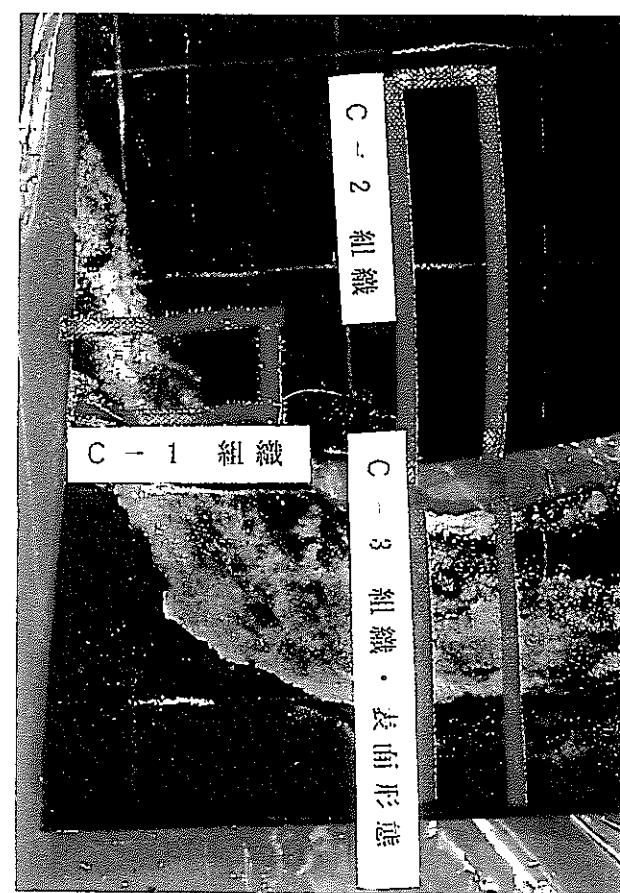
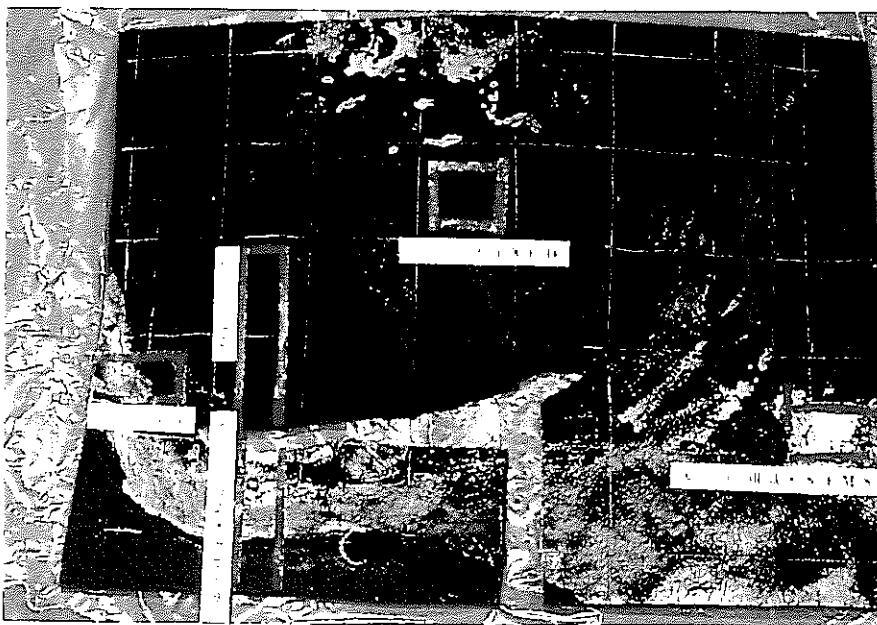


写真2, 3 (c) ライナ欠損部C部分析用試料採取位置

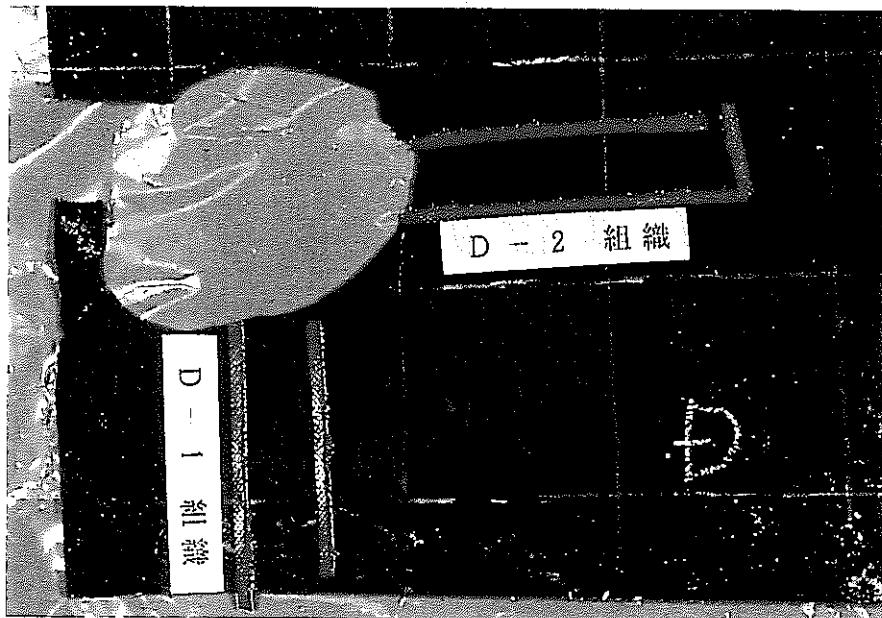
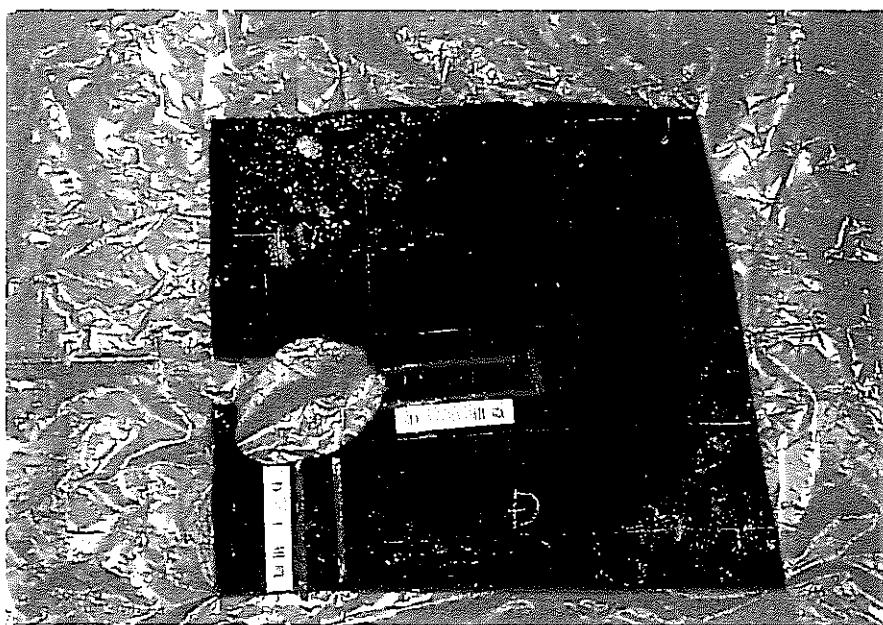


写真 2. 3 (d) ライナ欠損部 D 部分析用試料採取位置

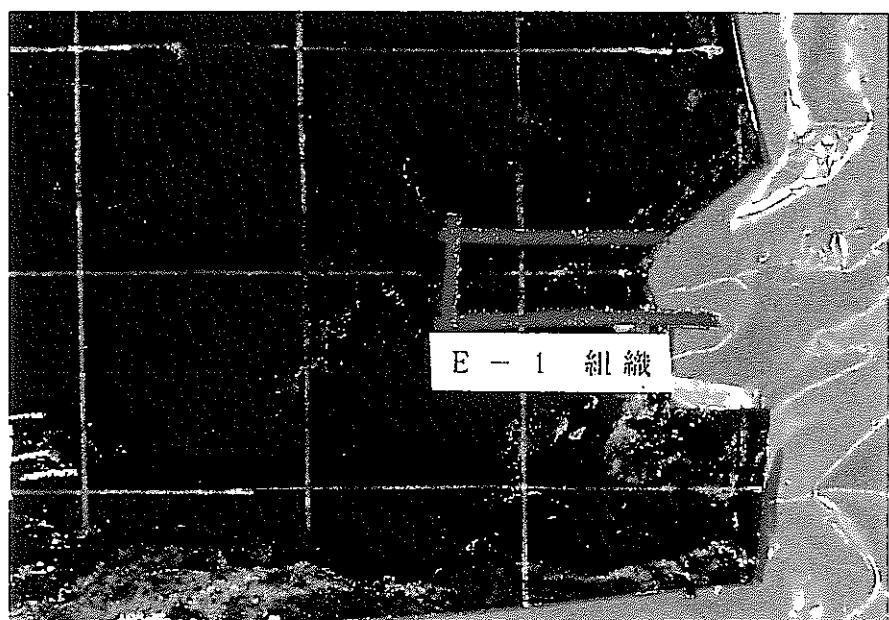
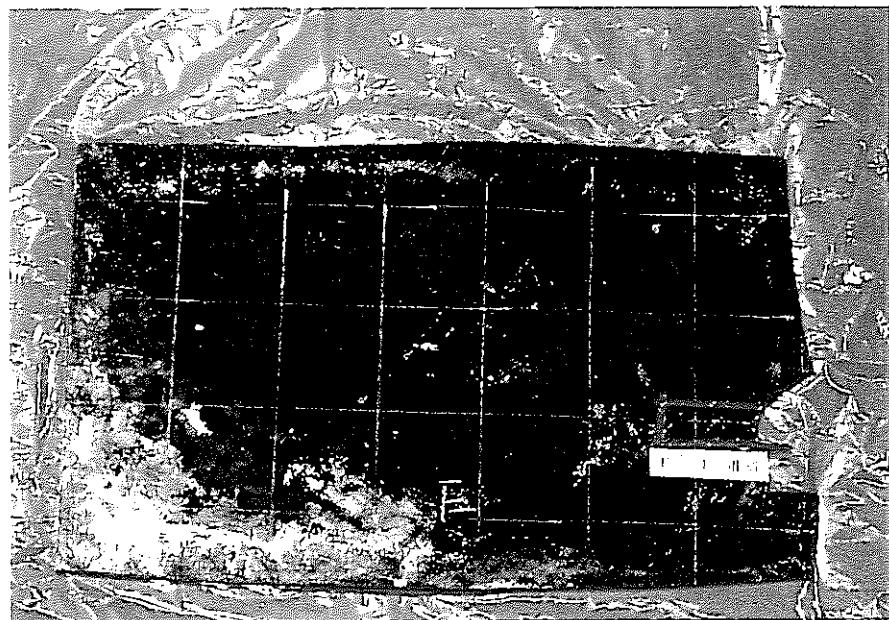
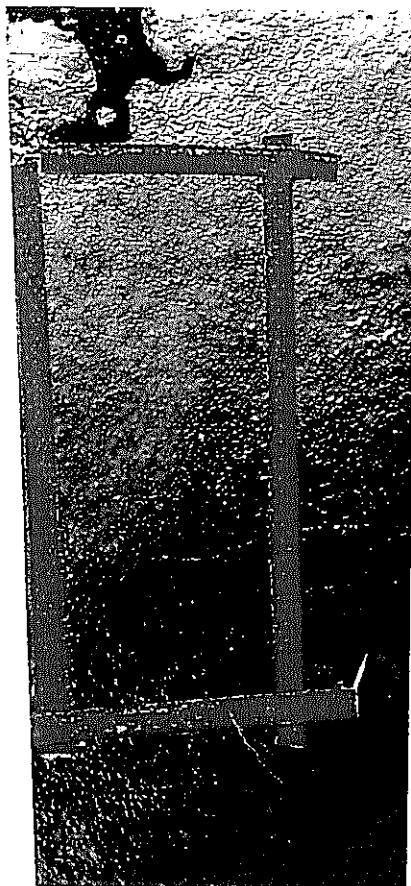


写真2.3 (e)ライナ欠損部E部分析用試料採取位置



F - 1 組織・表面形



F - 2 組織・表面形

写真 2.3 (f) ライナ欠損部 F 部分析用試料採取位置

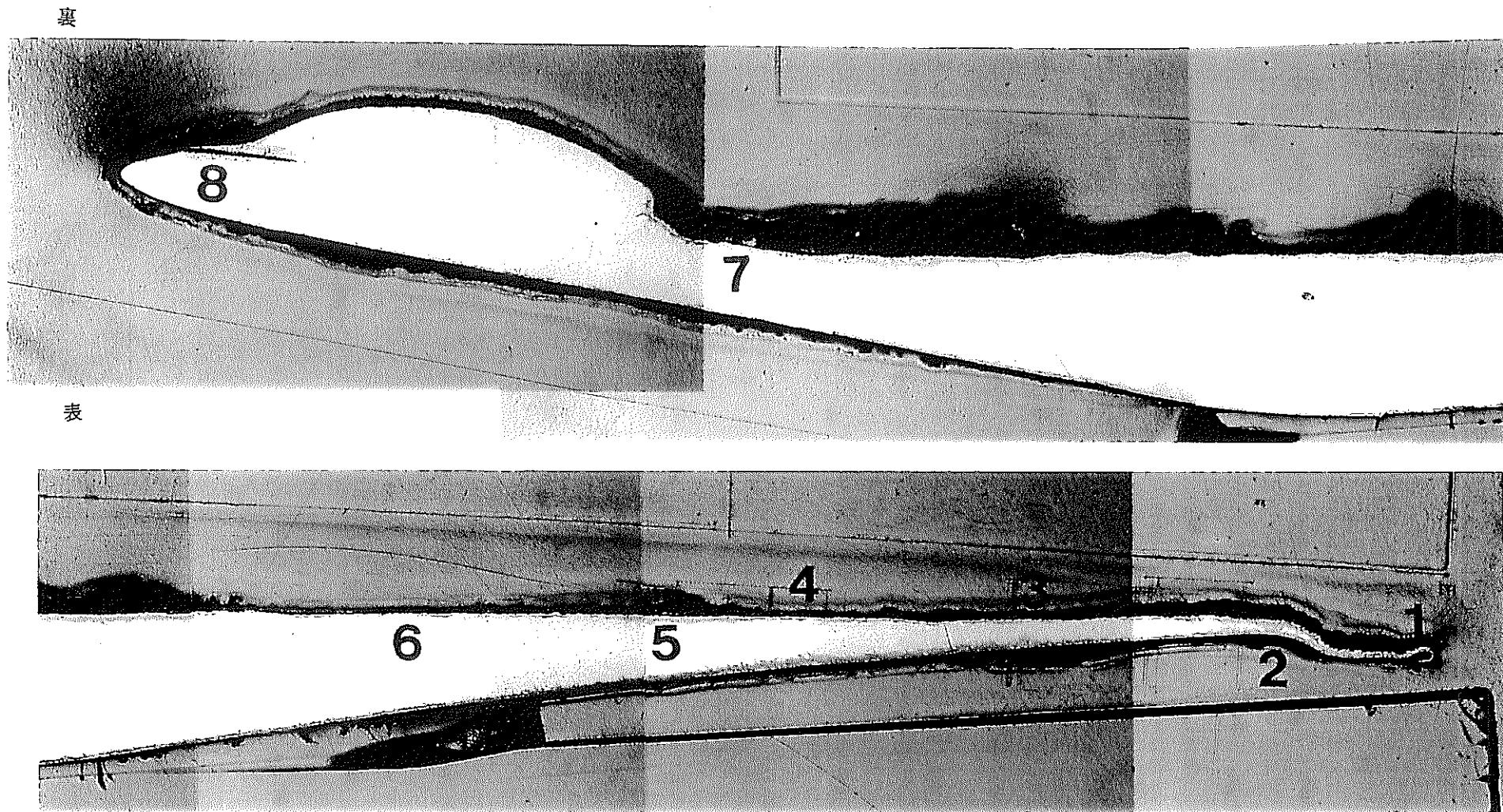


写真4.1(a)ライナ欠損部A部マクロ断面観察

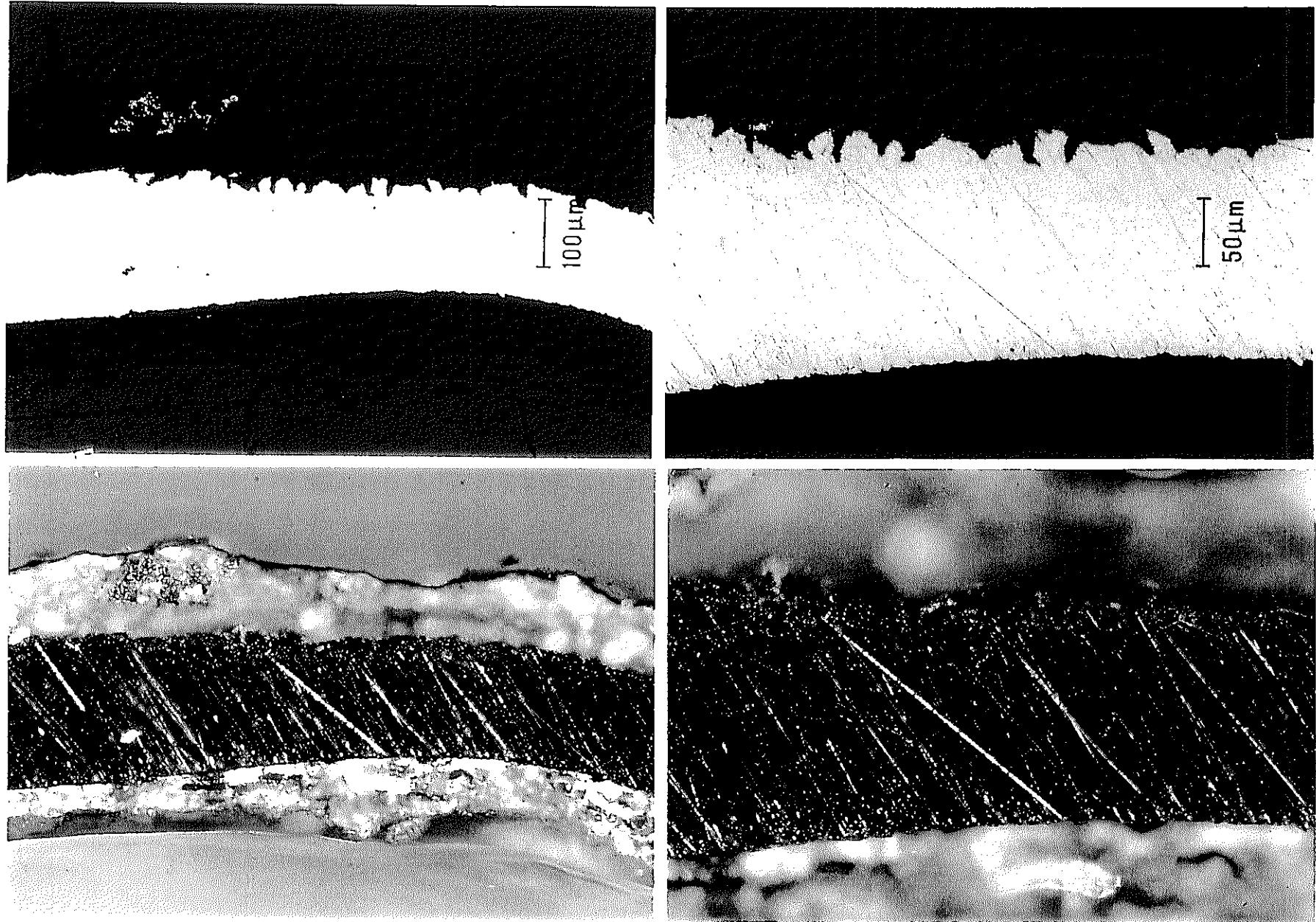


写真4.1 (b) ライナ欠損部A部視野2 界面形態

表

裏

× 30

Y30

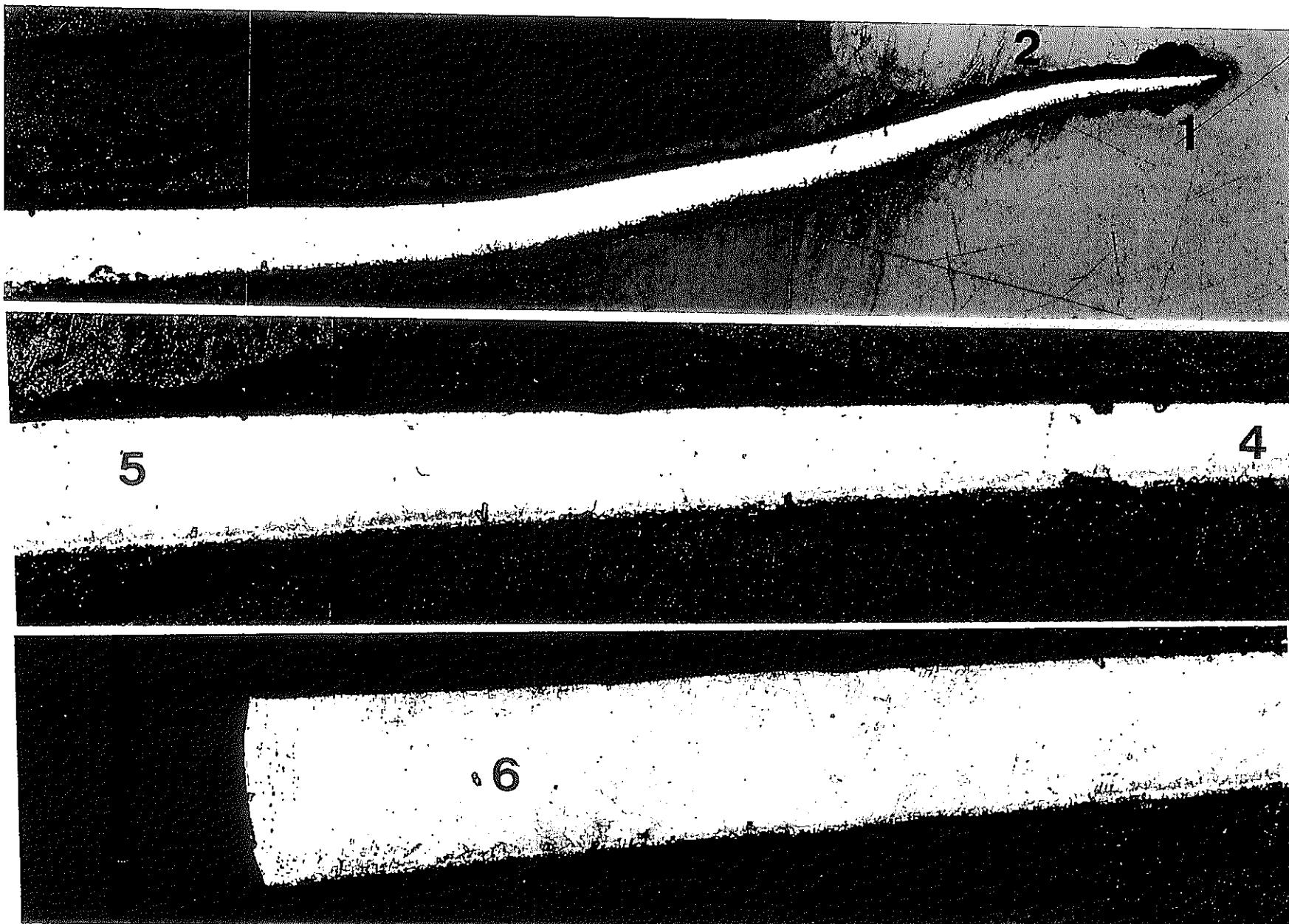


写真4.2 (a)ライナ欠損部B部マクロ断面観察

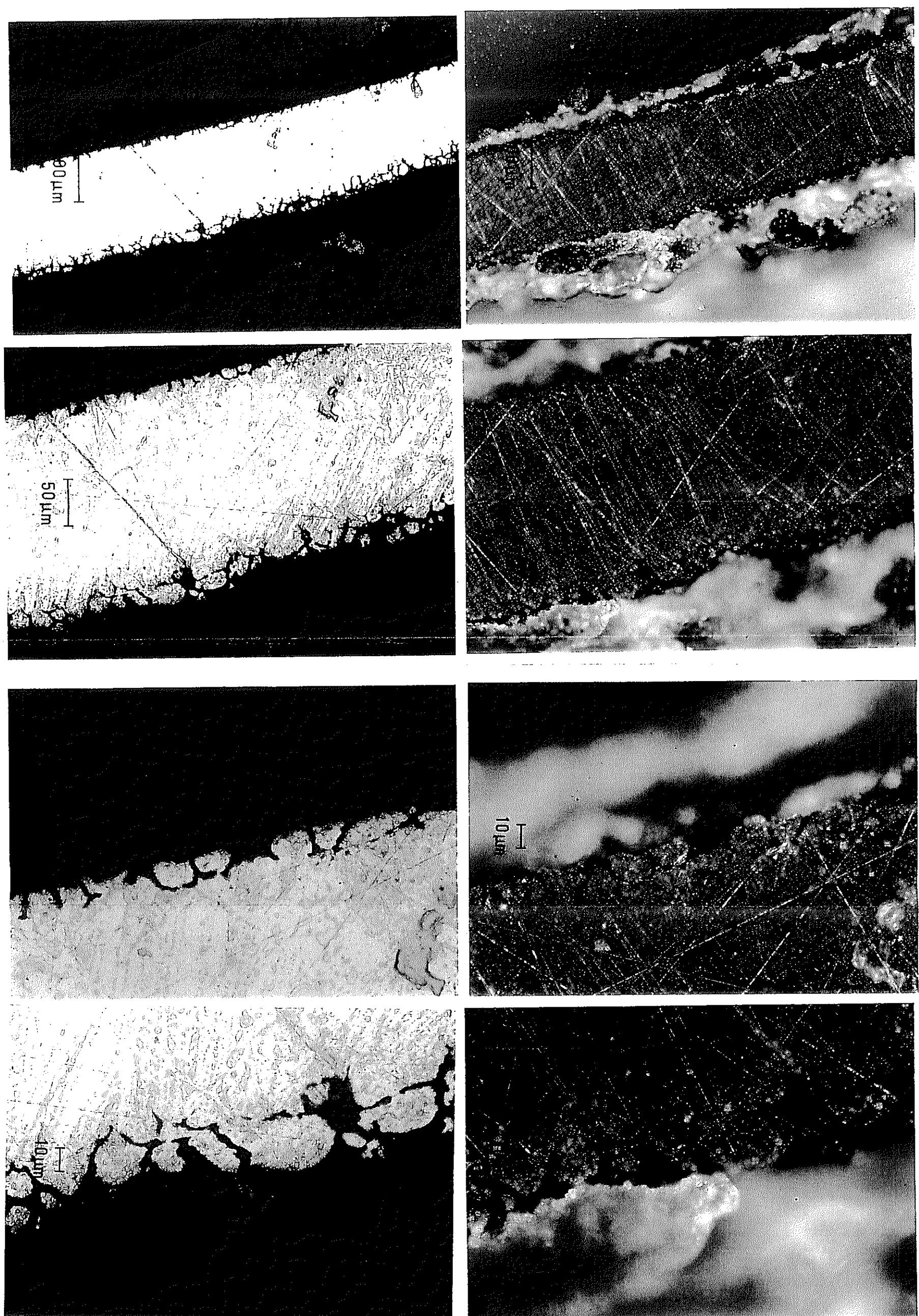
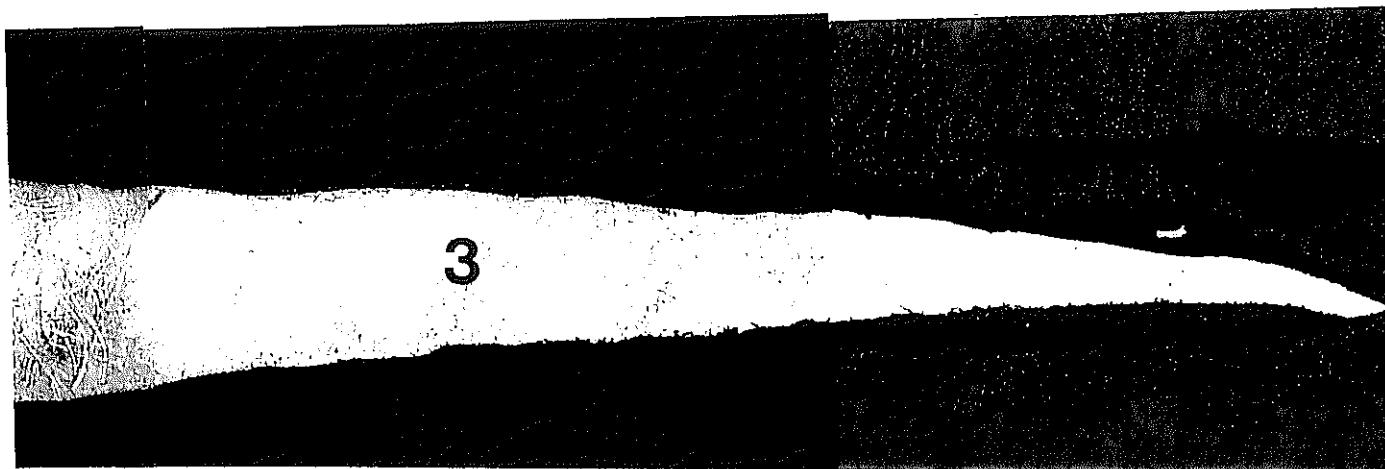
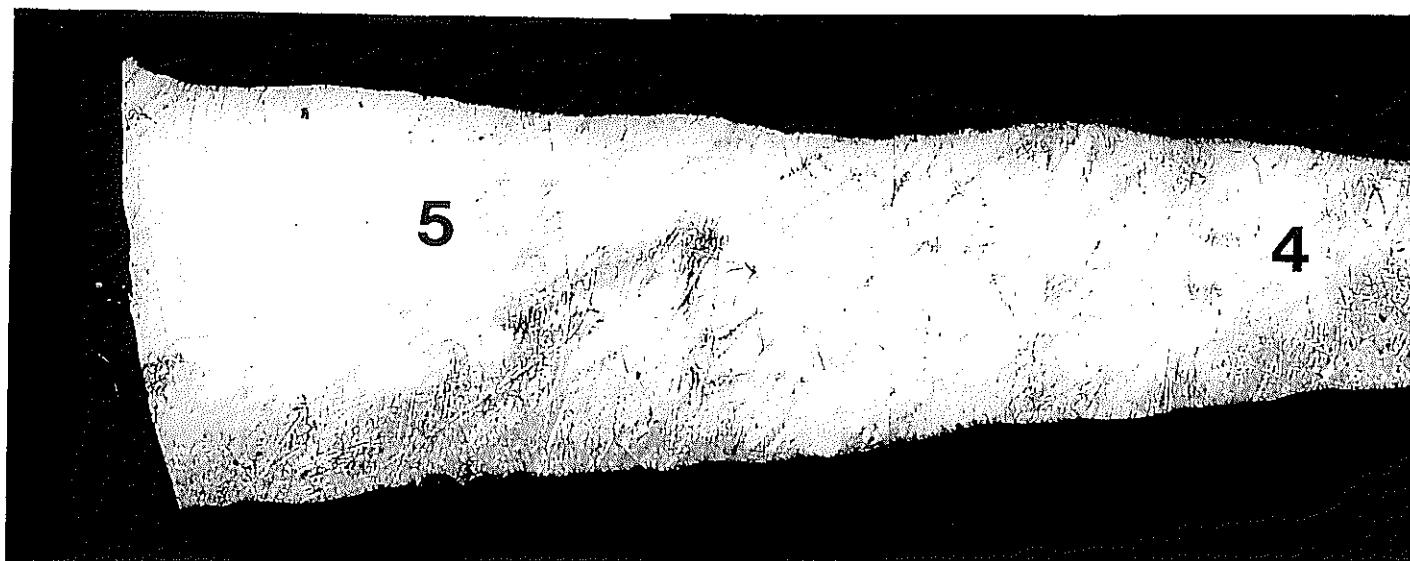


写真4.2 (b) ライナ欠損部B部視野3界面形態

表



裏



× 30

写真4. 3 (a)ライナ欠損部C部マクロ断面観察

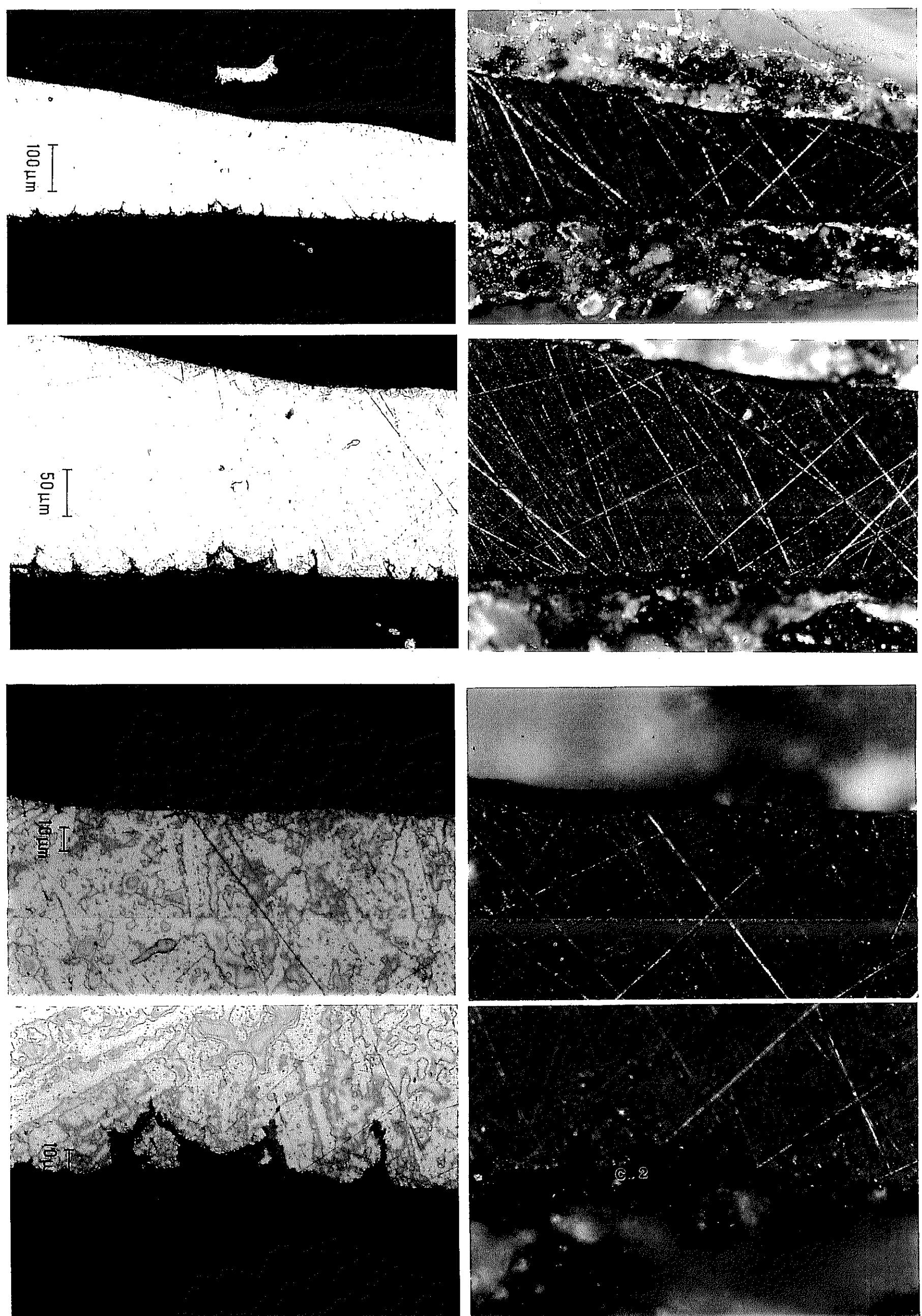
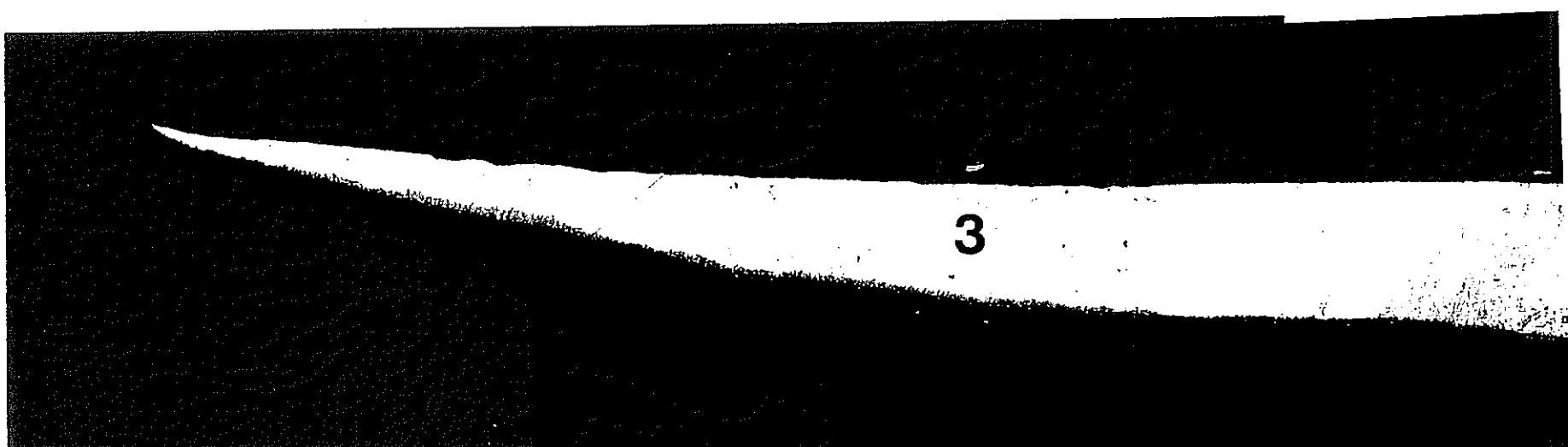
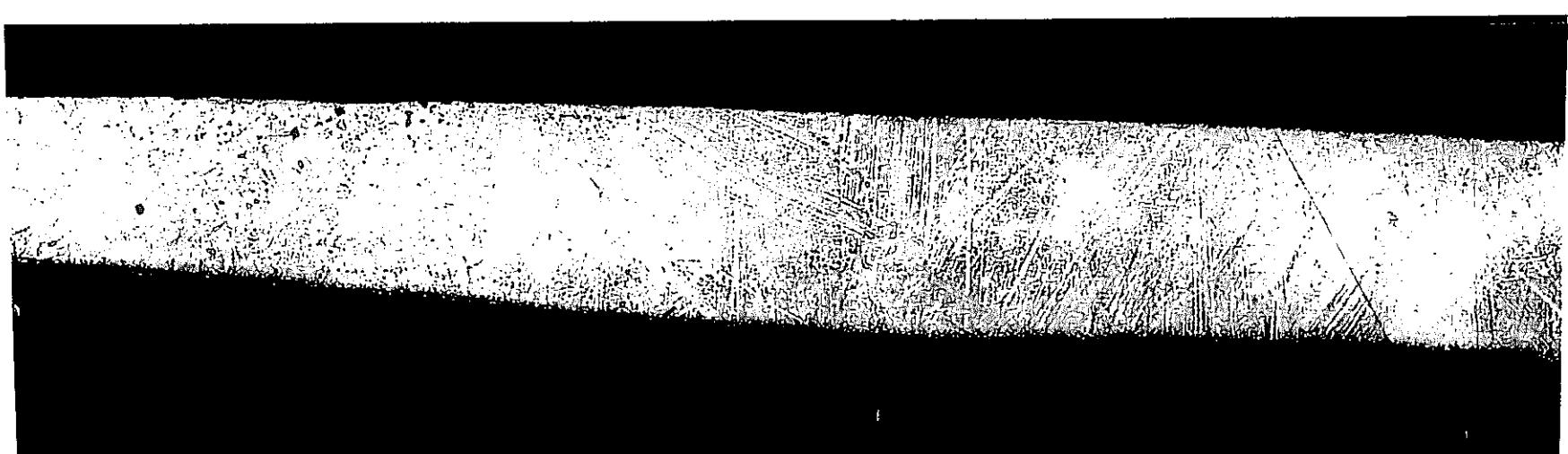


写真4.3 (b) ライナ欠損部 C部視野2 界面形態

表



裏



4

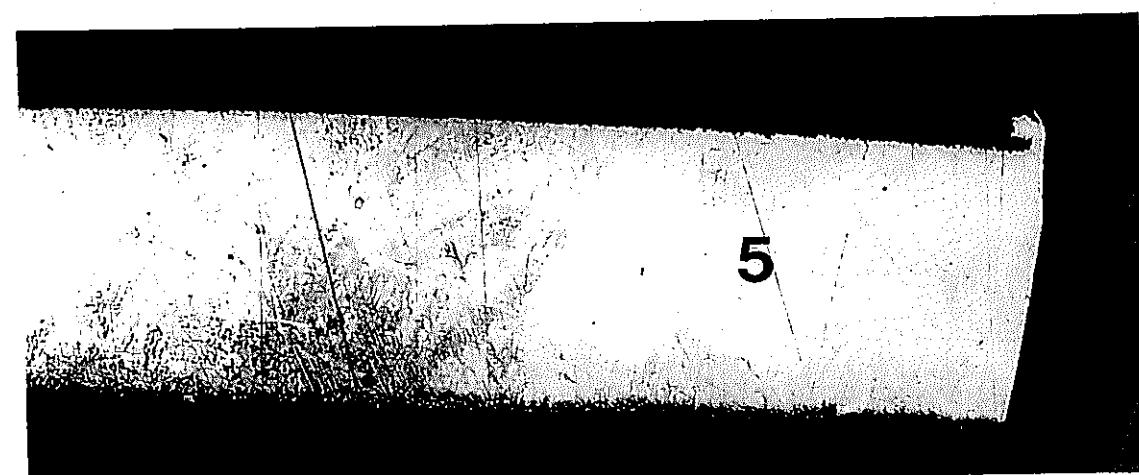


写真4.4(a)ライナ欠損部D部マクロ断面観察

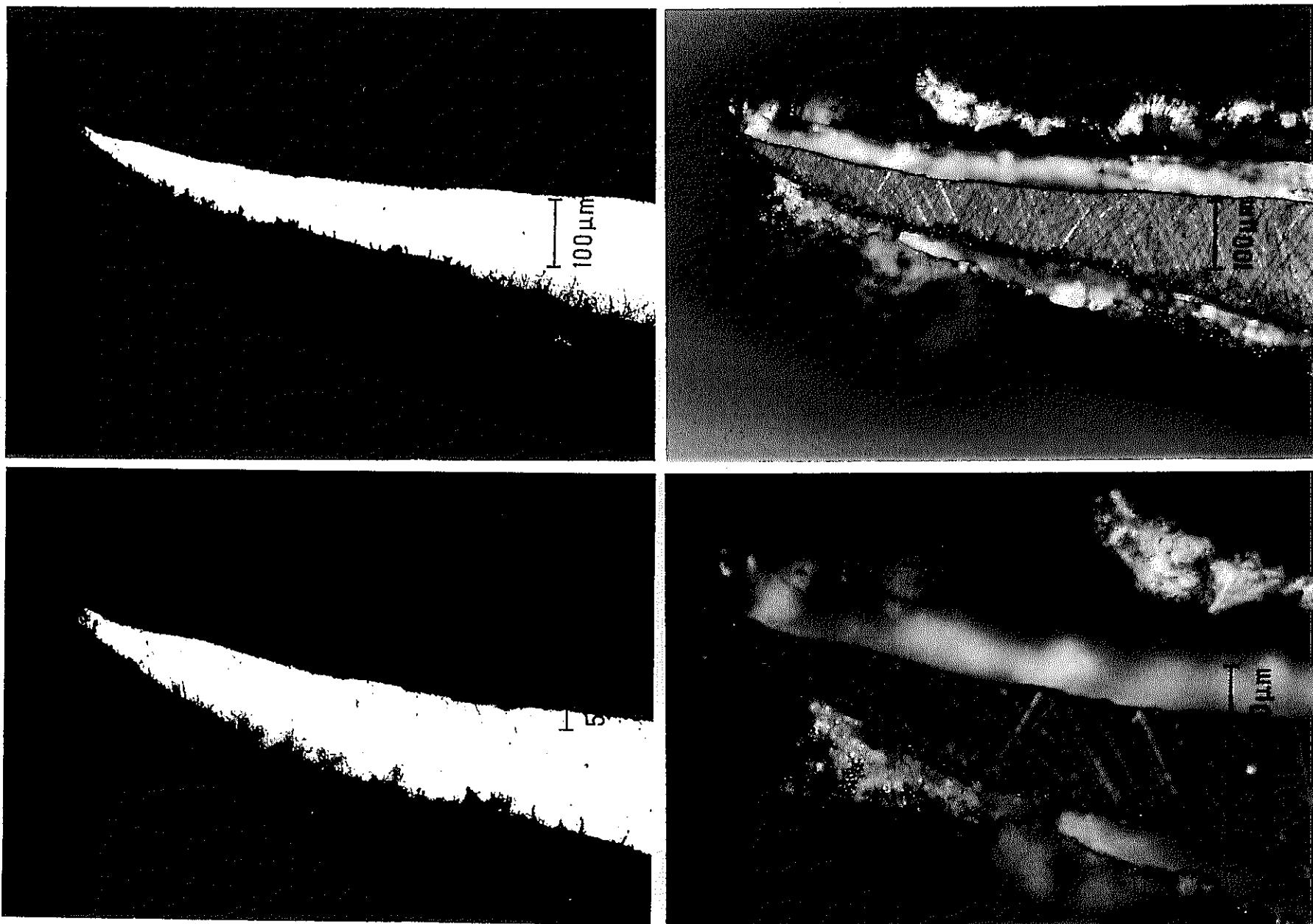
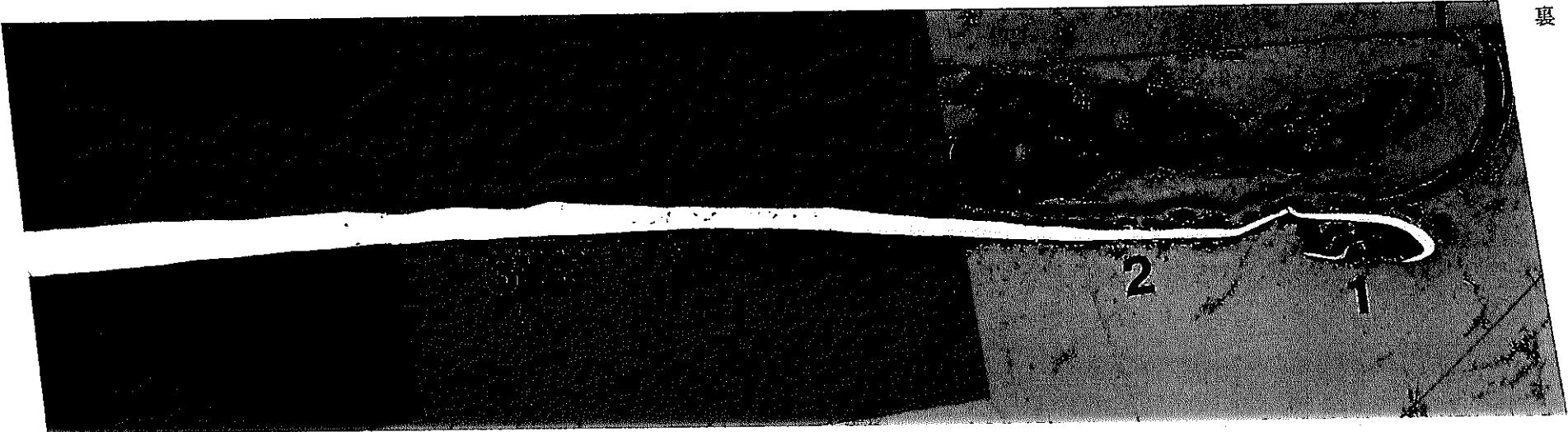


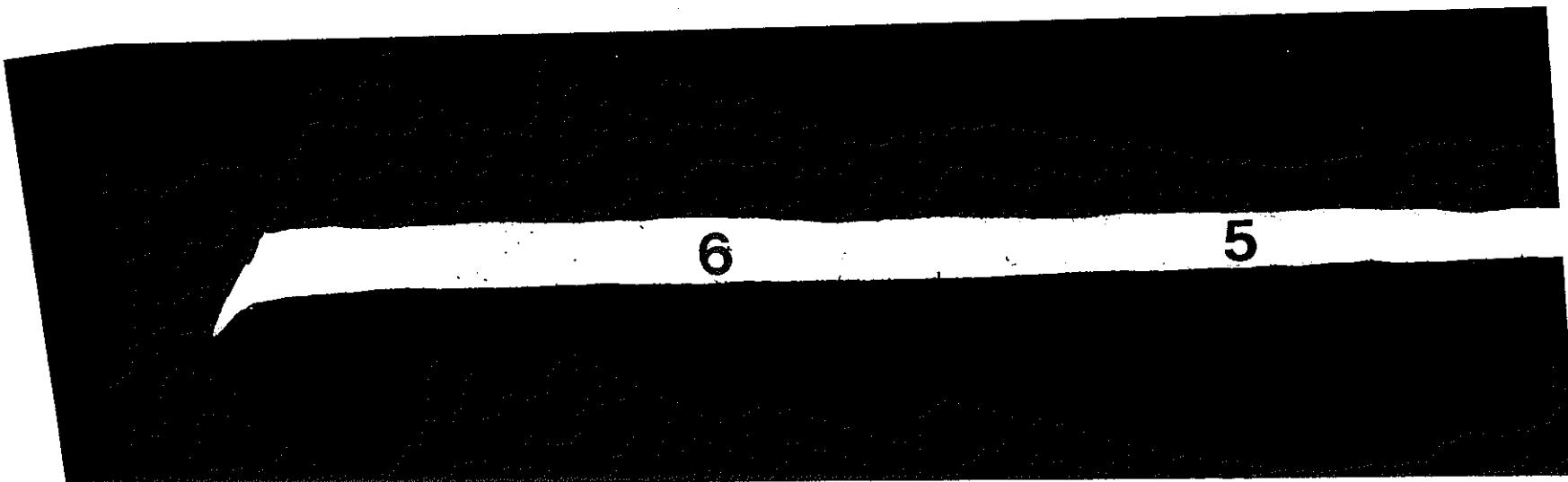
写真4.4 (b) ライナ欠損部D部視野1界面形態

裏

表



- 102 -



× 30

写真4、5(a)ライナ欠損部E部マクロ断面観察

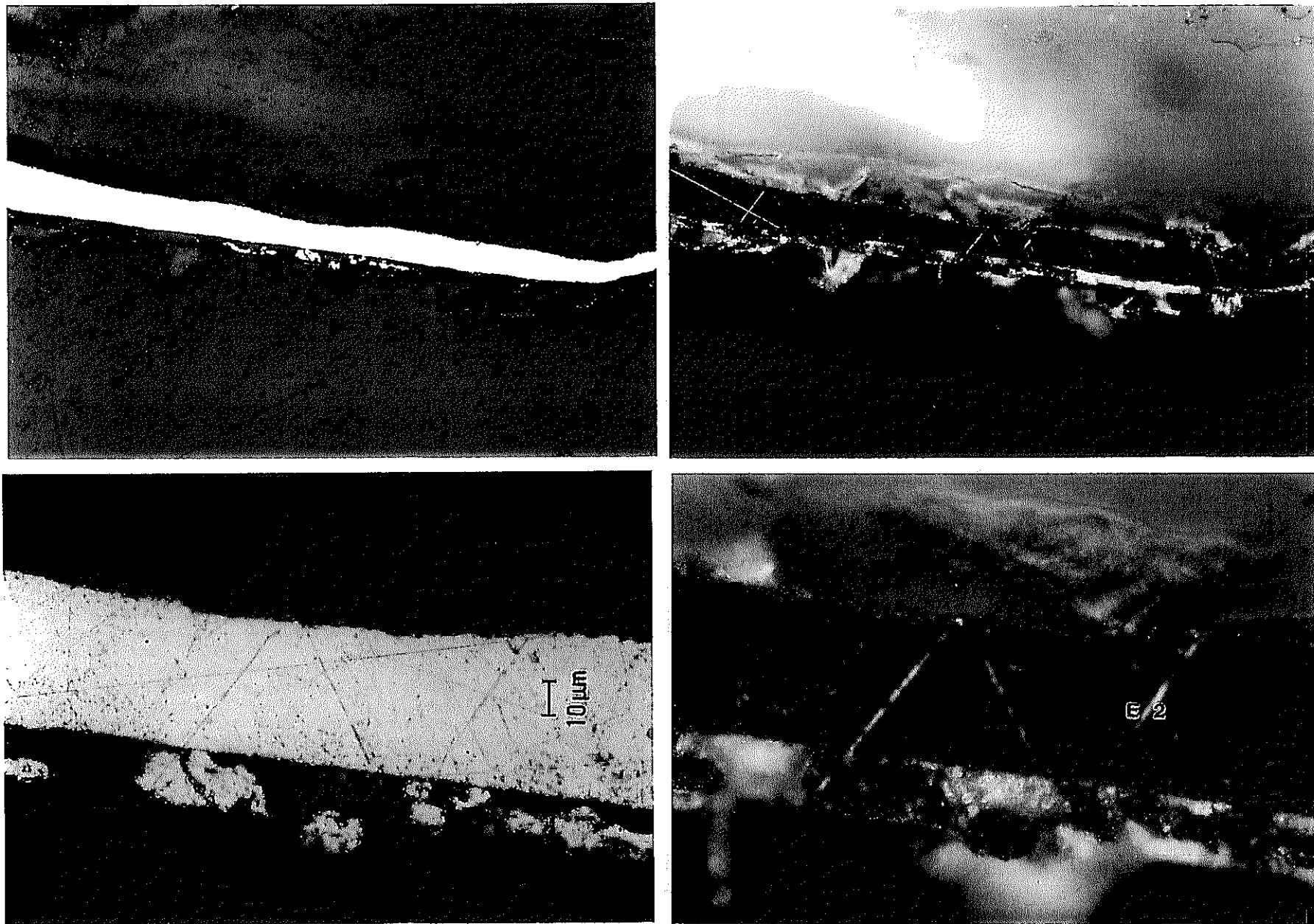


写真4.5(b)ライナ欠損部E部視野2界面形態

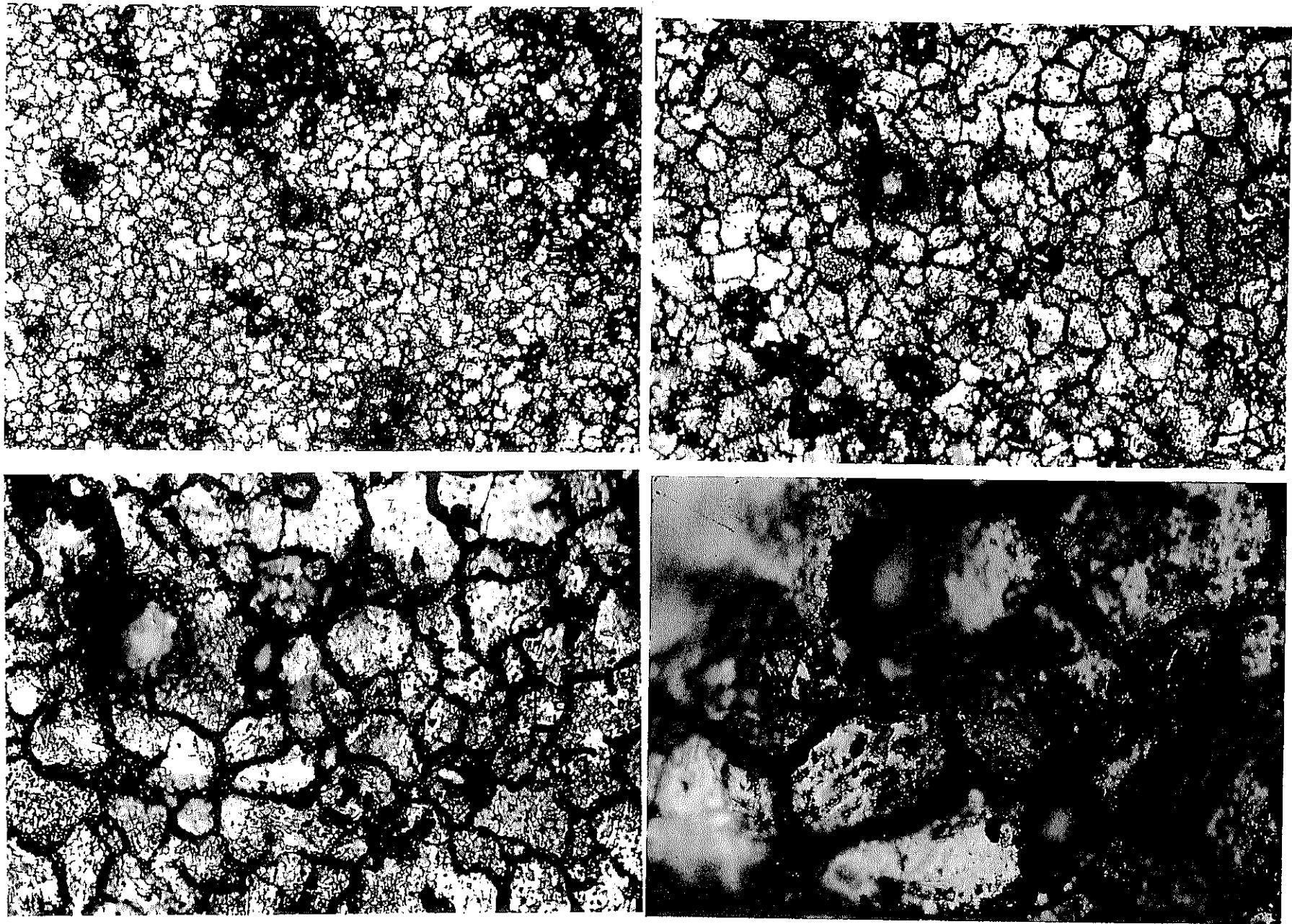


写真4.6 ライナ欠損部A部表面形態観察結果

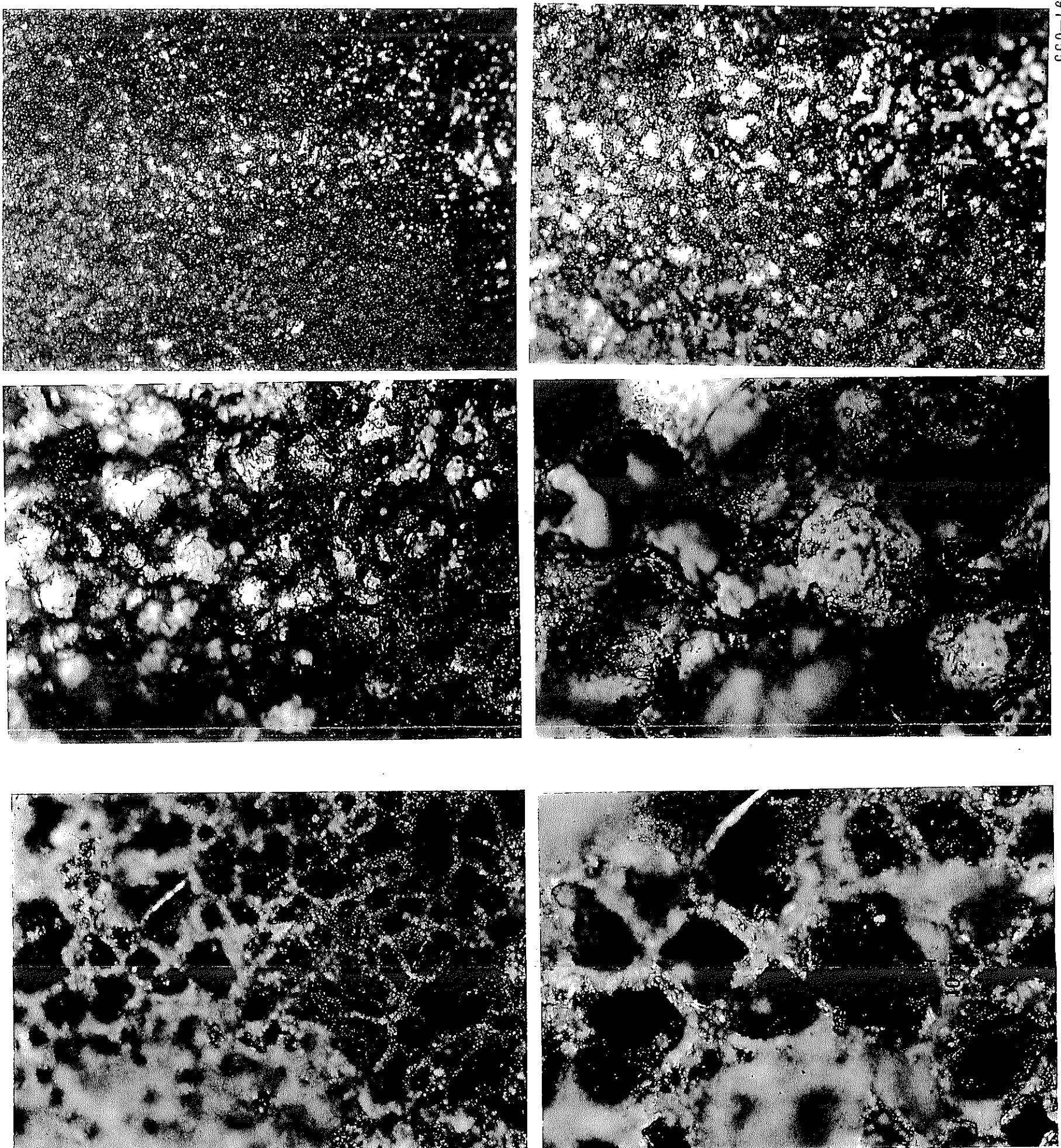


写真4.7 ライナ欠損部B部表面形態観察結果

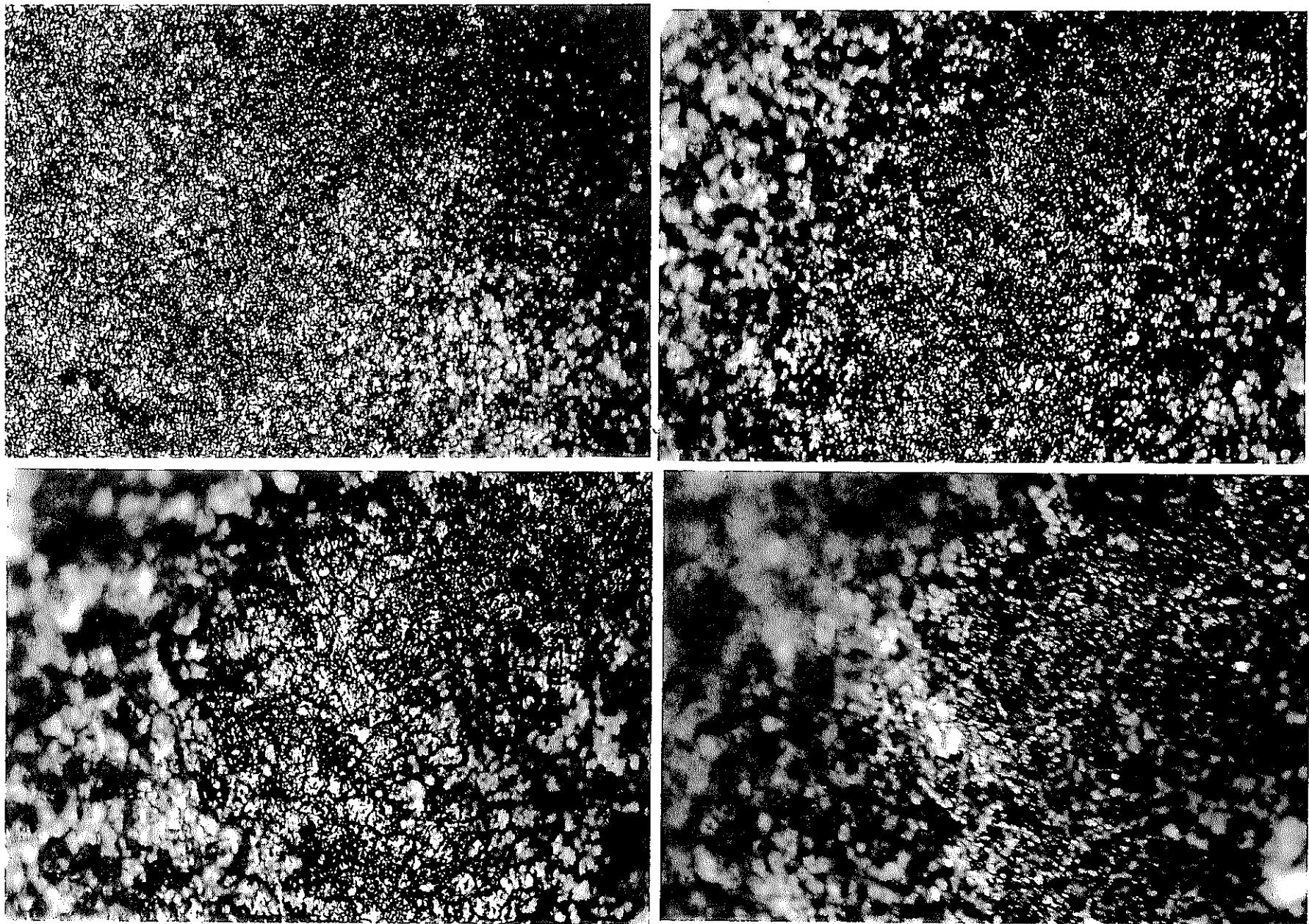


写真4.8 ライナ欠損部C部U字形溝底の表面形態観察結果

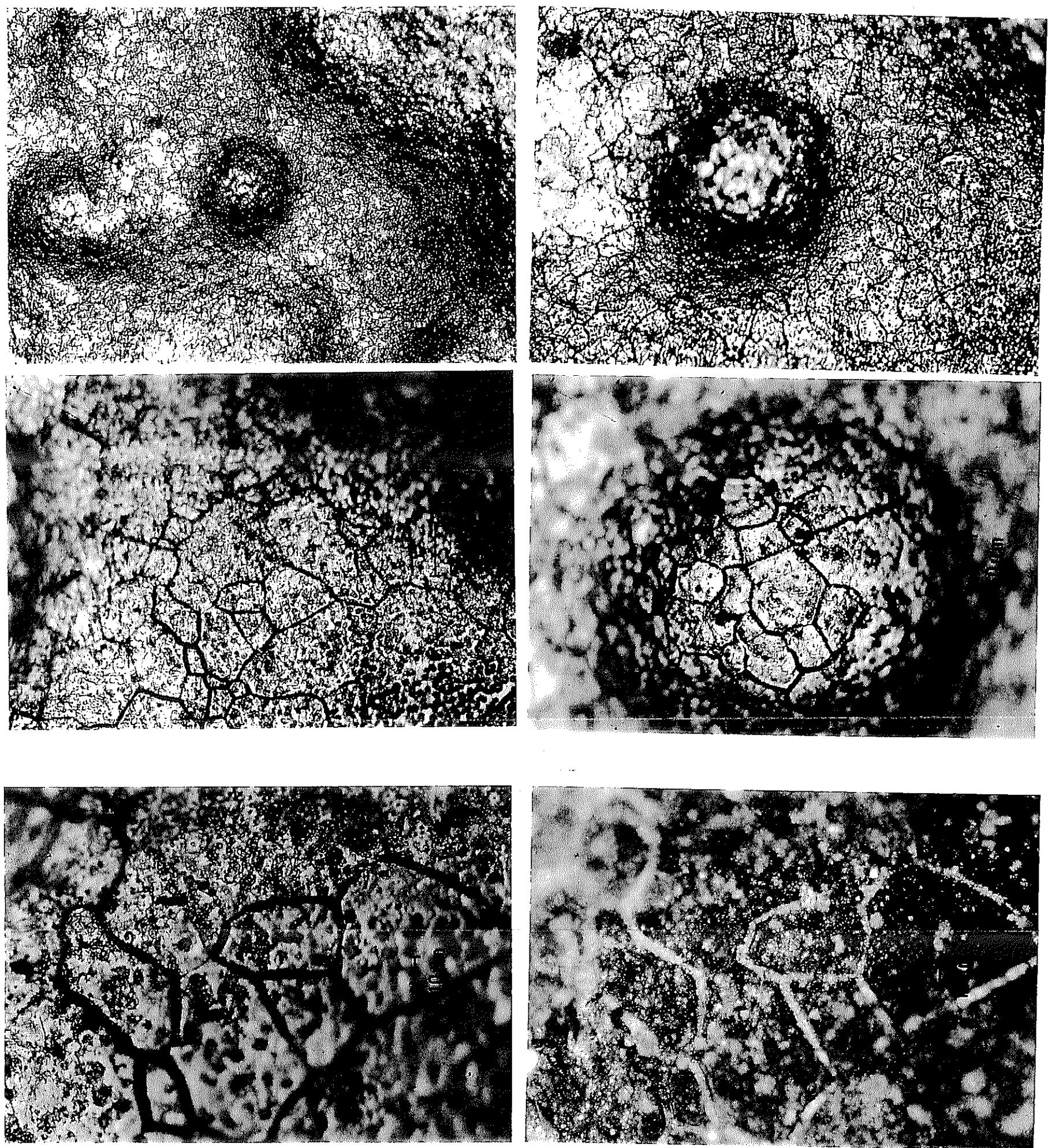


写真4.9 ライナ欠損部C部表面形態観察結果

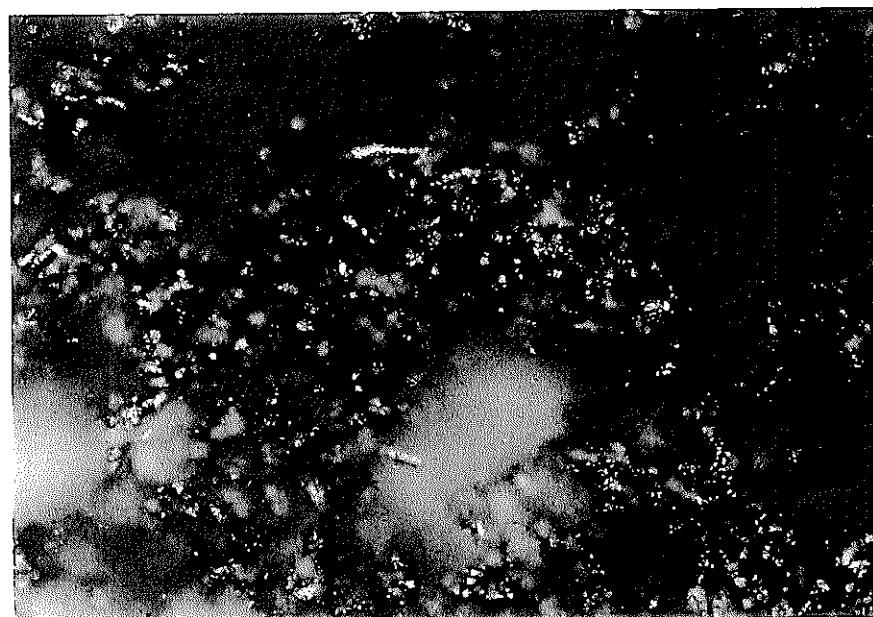
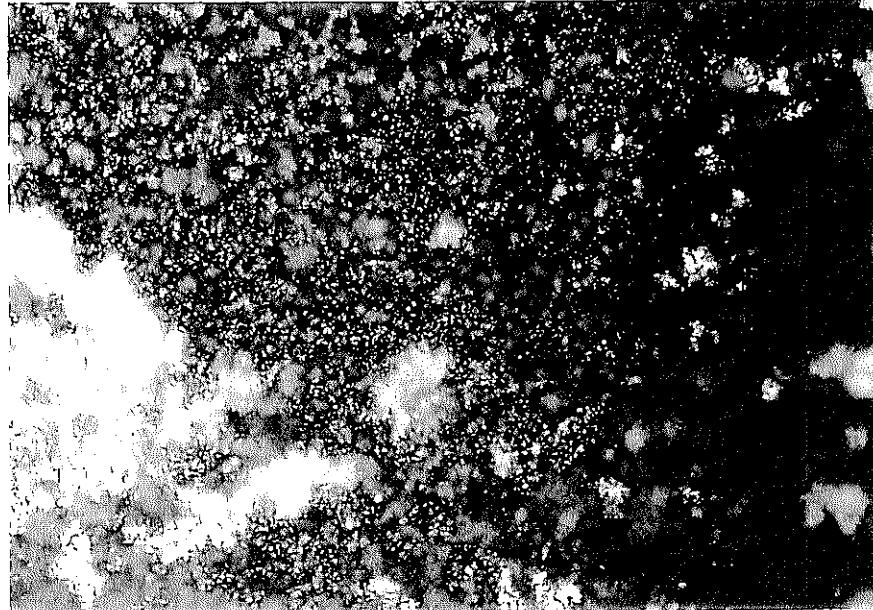


写真4.10 ライナ欠損部試料F部表面形態観察結果

先端部

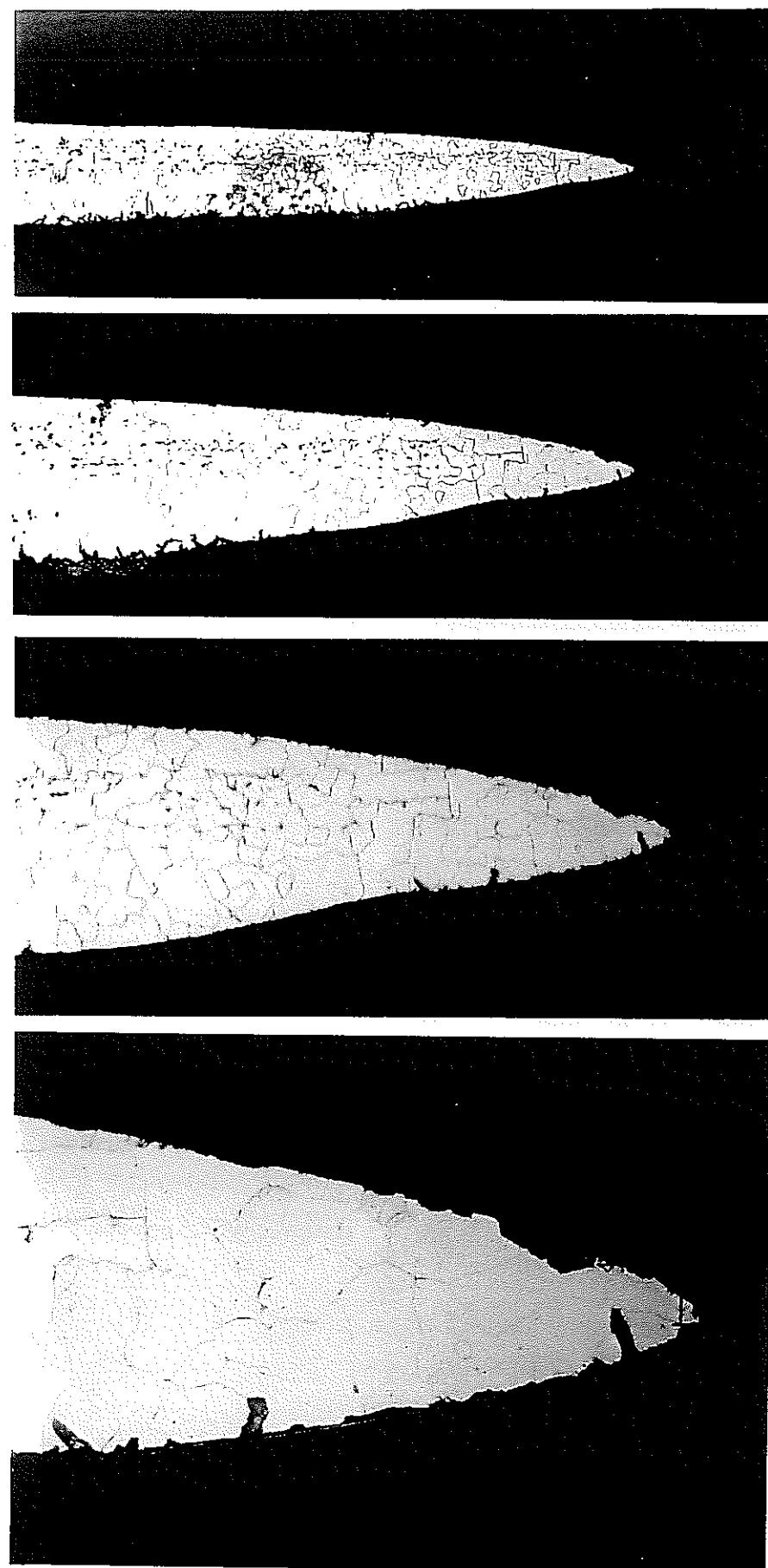


写真 4.11(a) ライナ欠損部 A 部表層形態観察結果

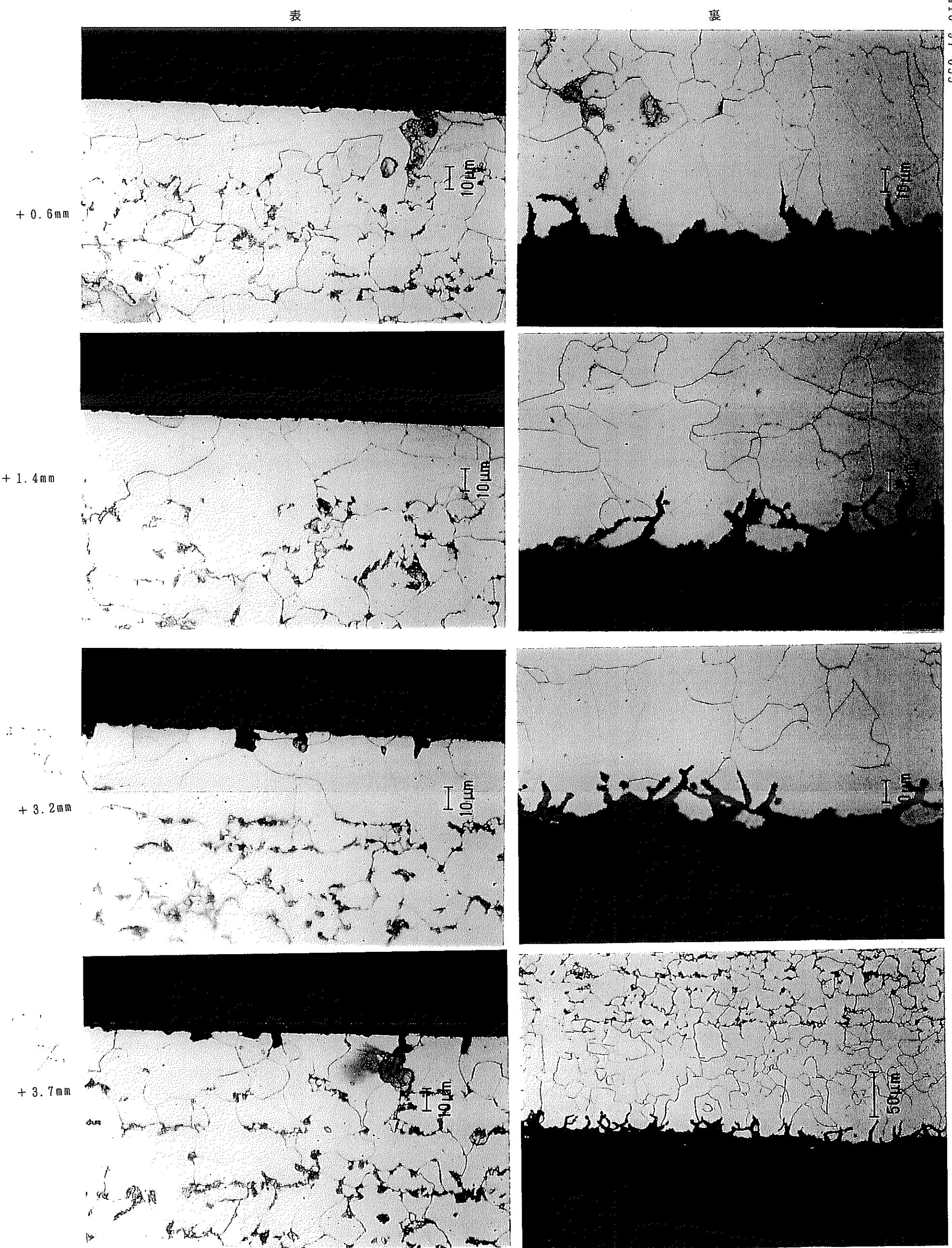


写真4.11(b)ライナ欠損部A部表層形態観察結果（高倍観察）

先端エッジ

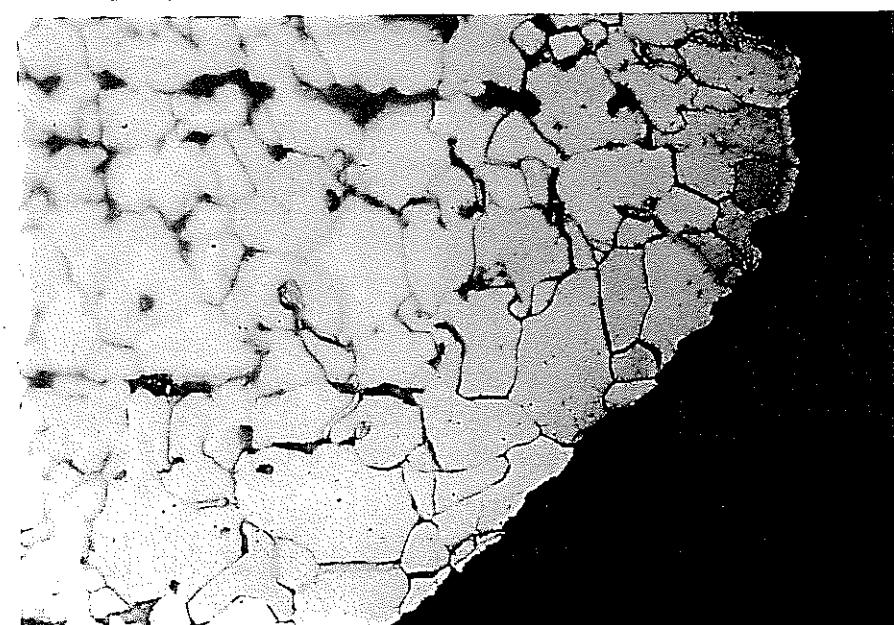
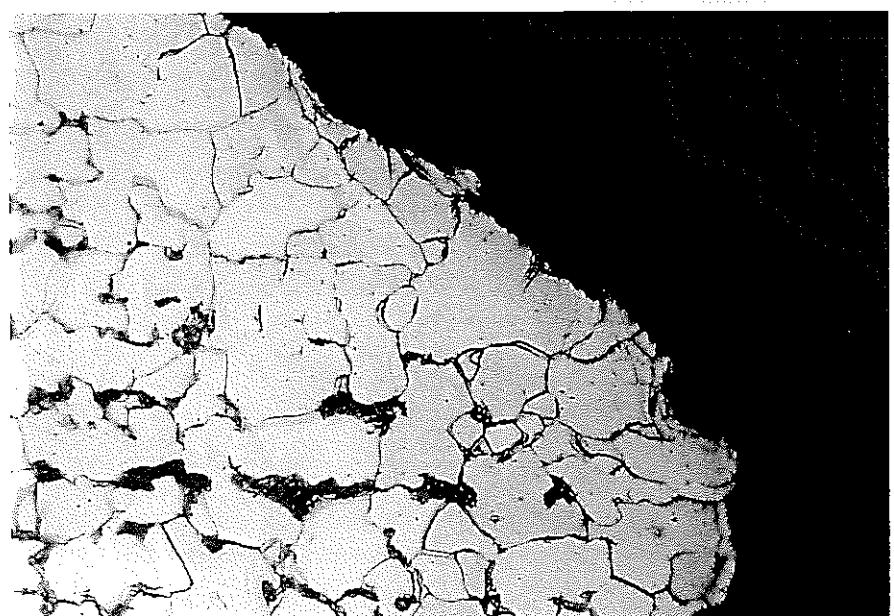
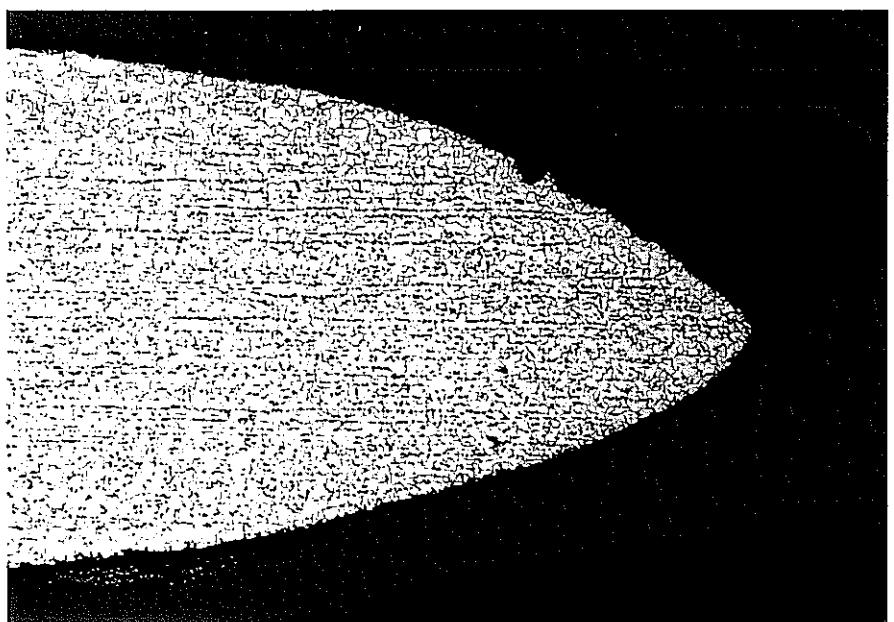


写真 4.12(a) ライナ欠損部 B 部表層形態観察結果

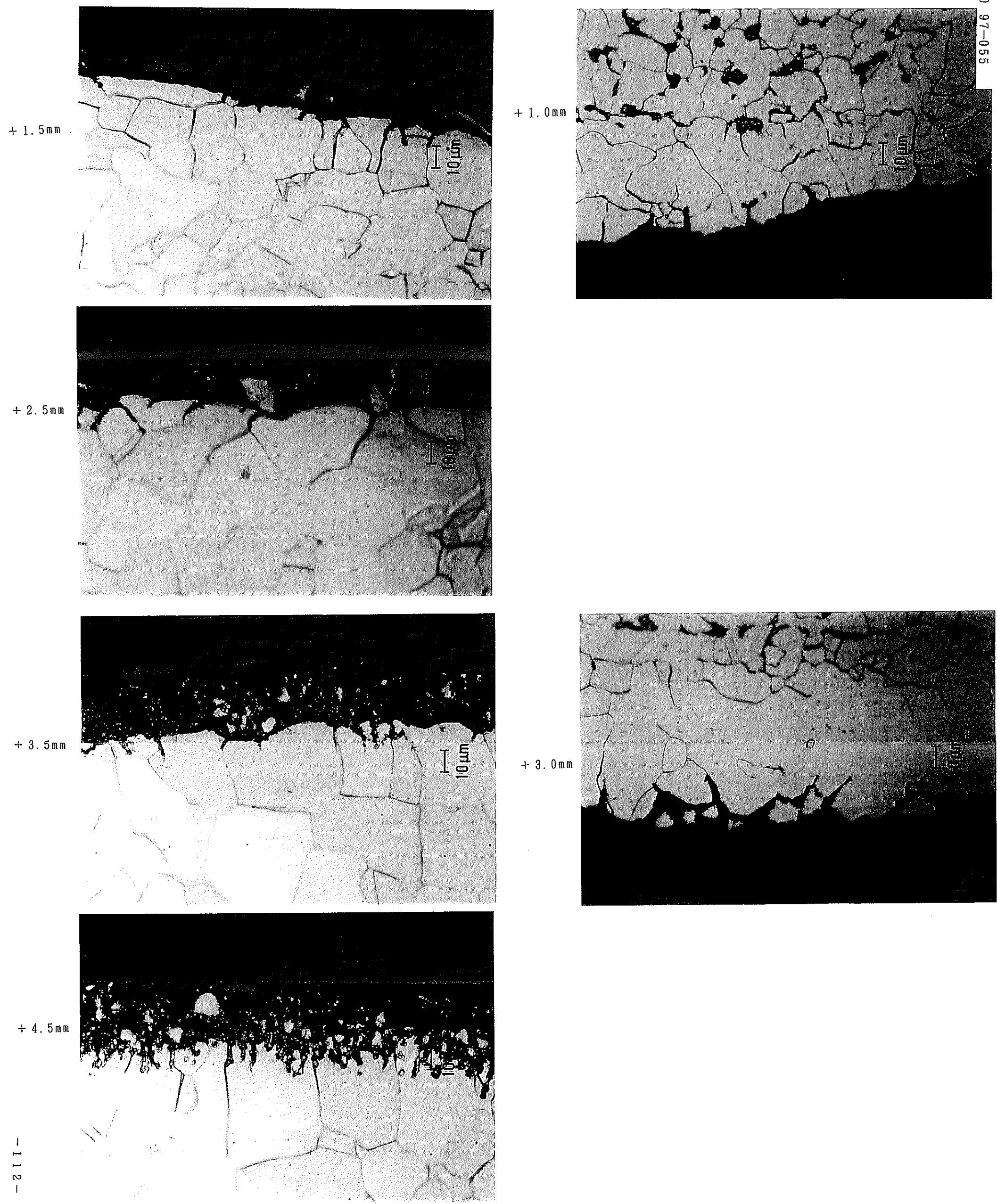


写真4.12(b)ライナ欠損部B部表層形態観察結果（高倍観察）

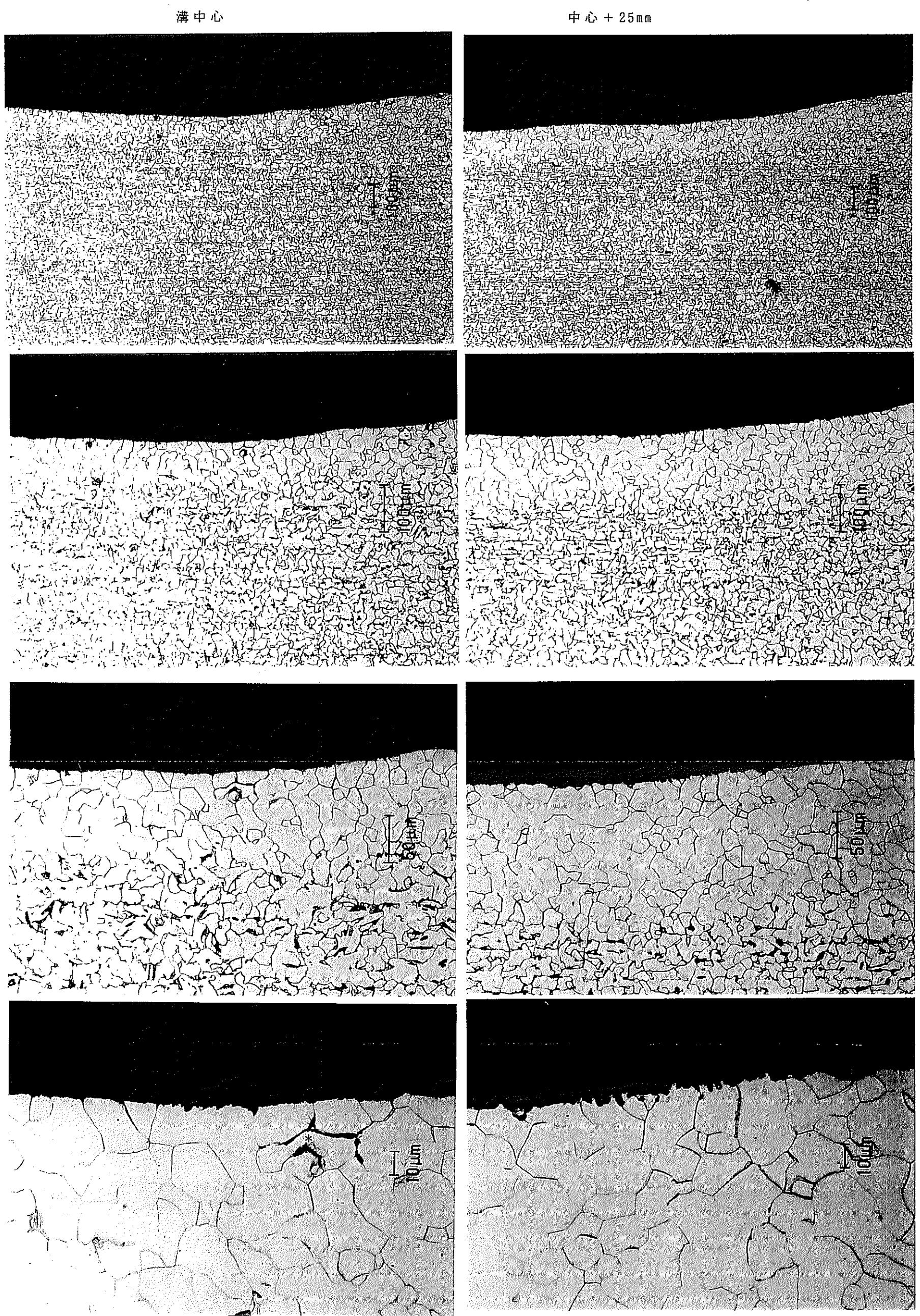


写真4.13 ライナ欠損部C部U字形溝の表層形態観察結果

先端部



写真4.14(a)ライナ欠損部D部表層形態観察結果

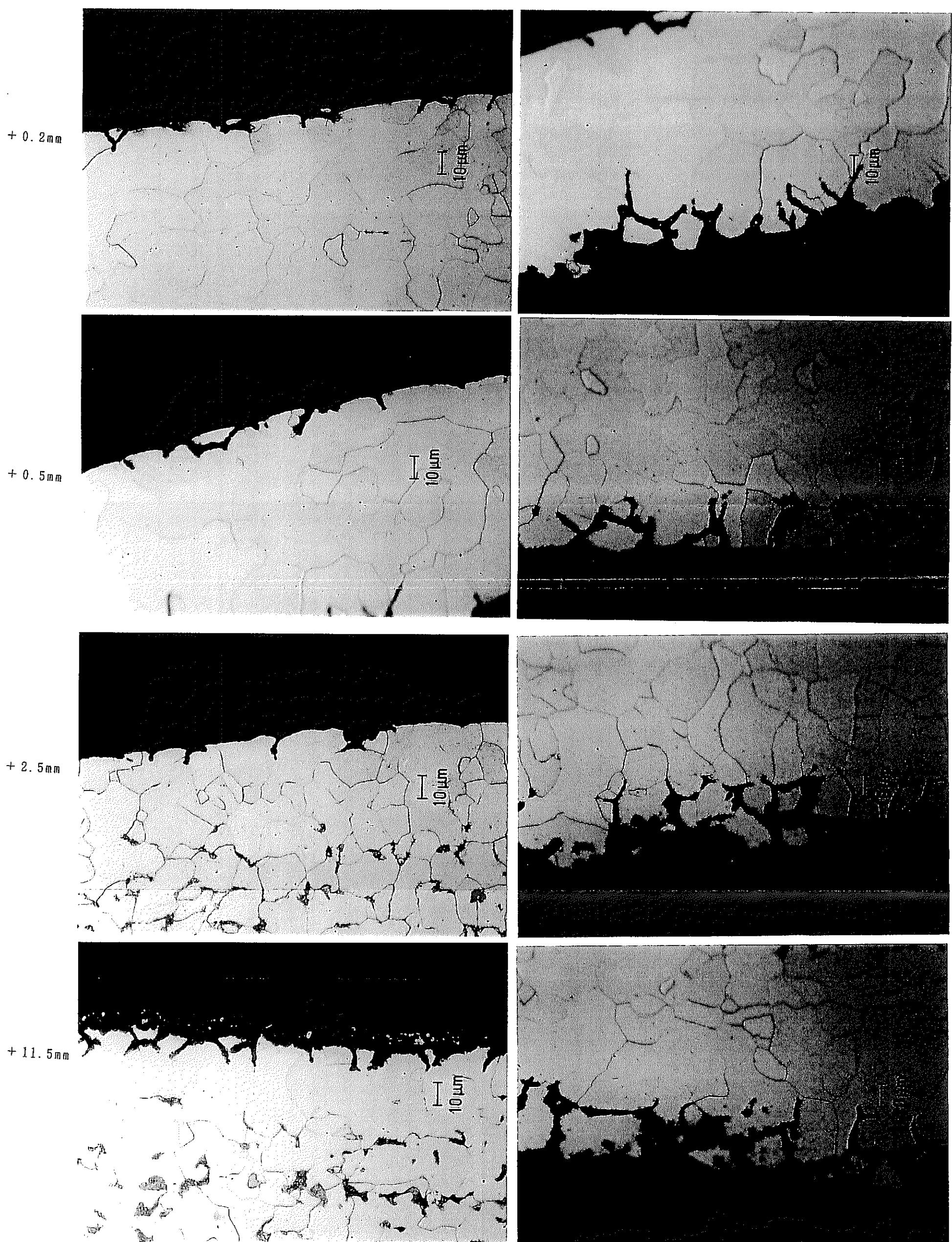


写真 4.14(b) ライナ欠損部D部表層形態観察結果（高倍観察）

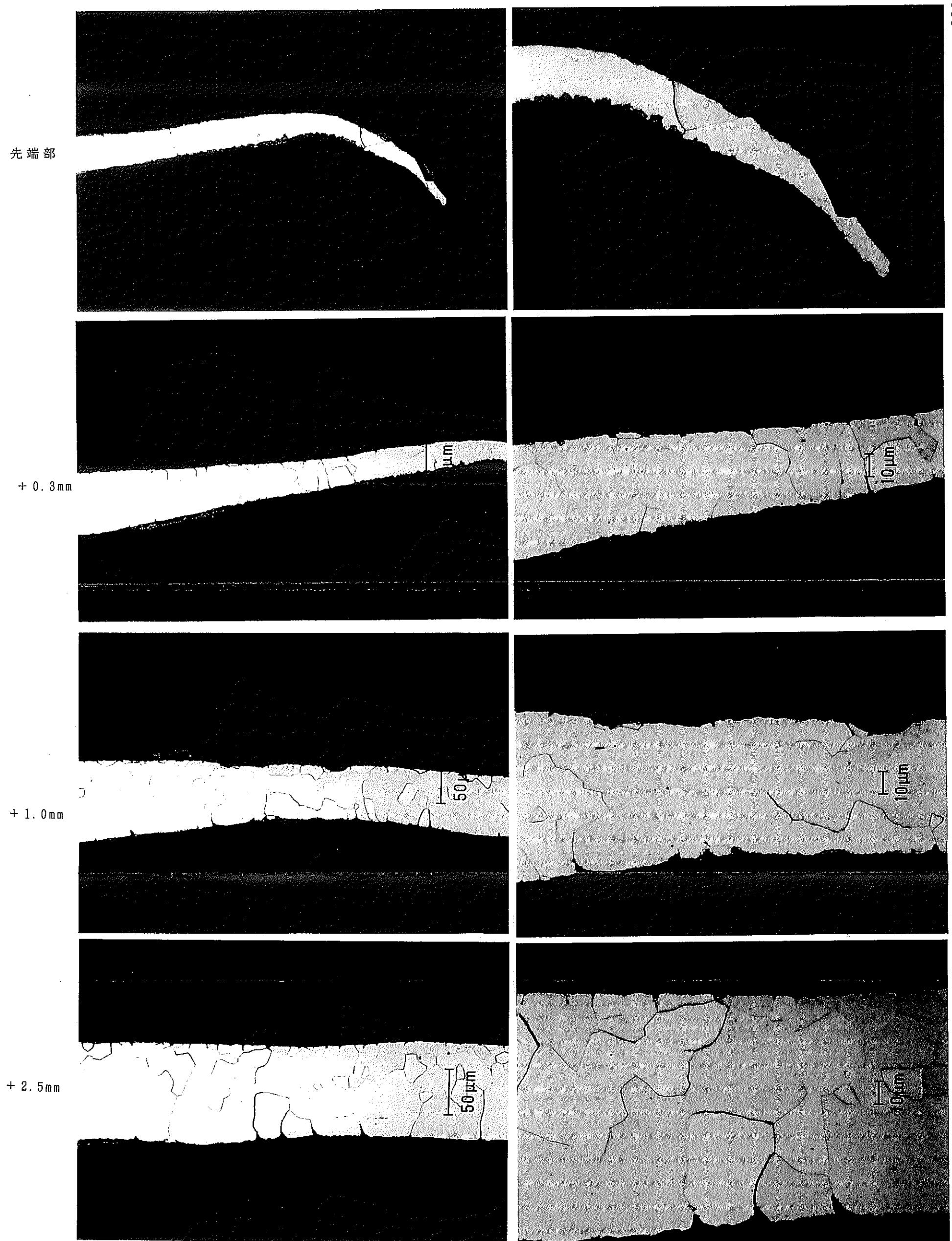
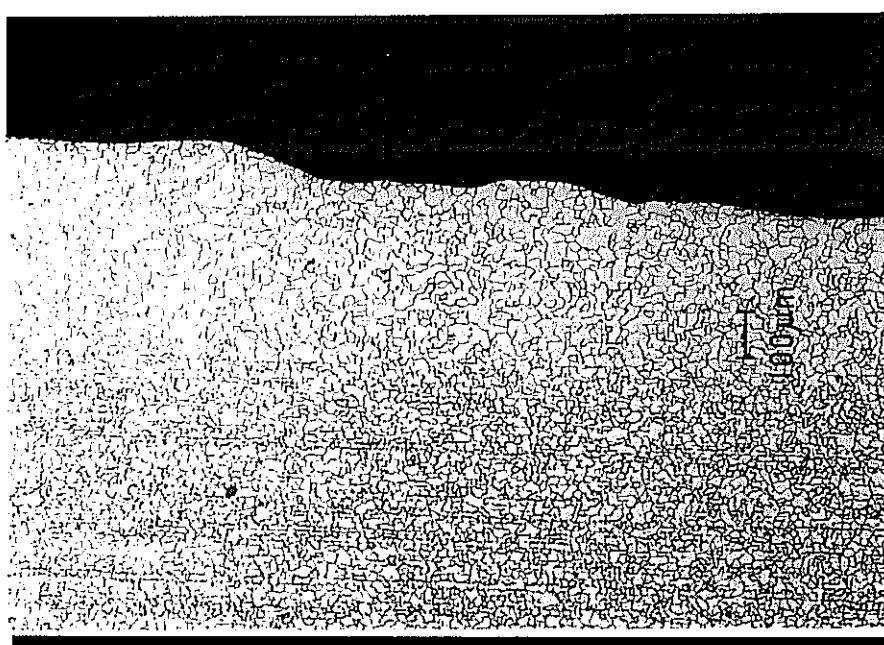


写真4.15 ライナ欠損部E部表層形態観察結果

鈍い銀白色部



黒色部

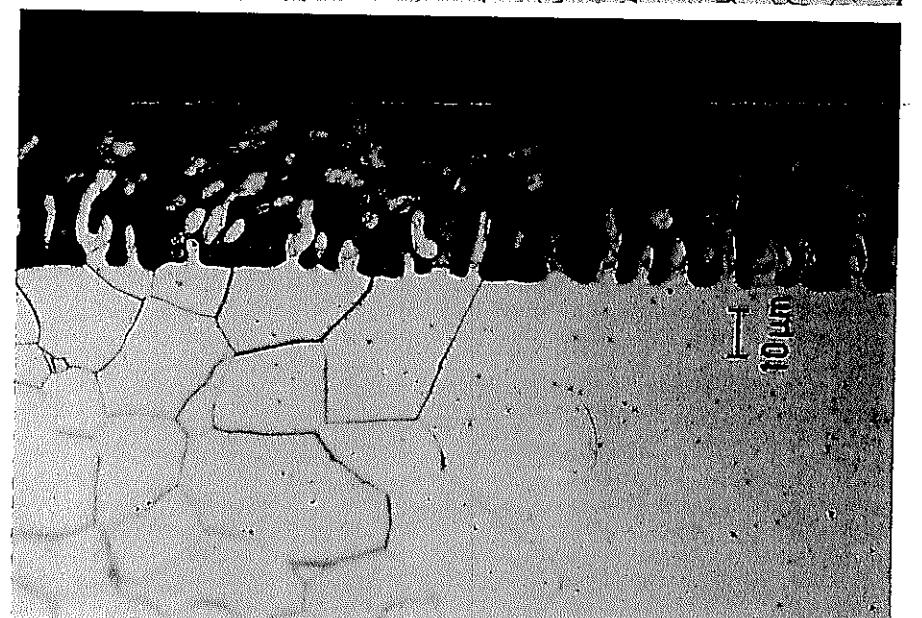
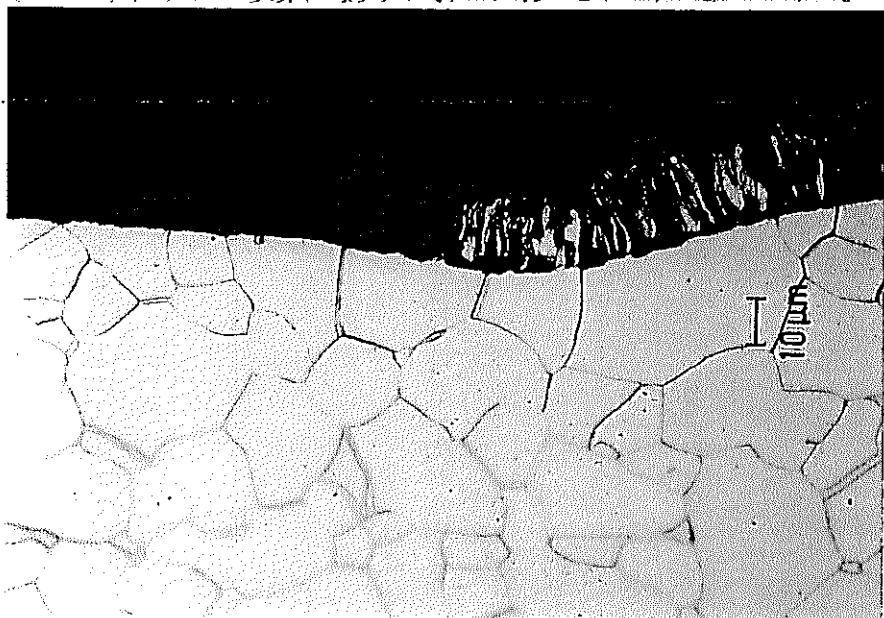
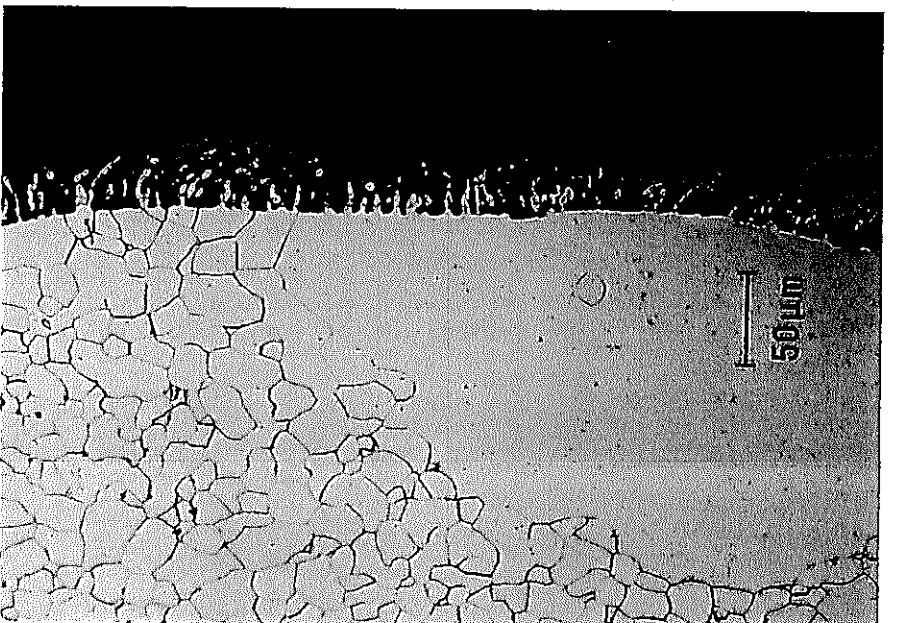
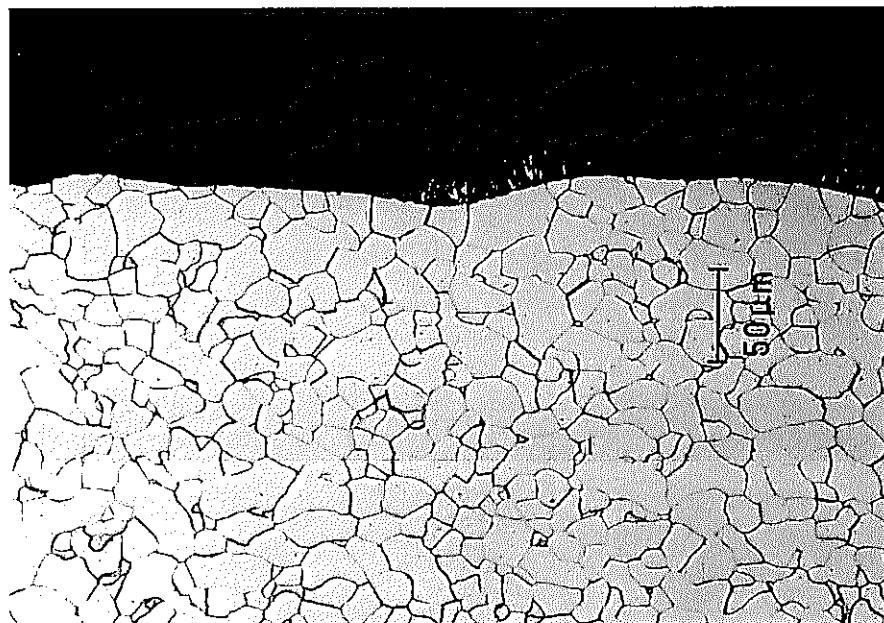
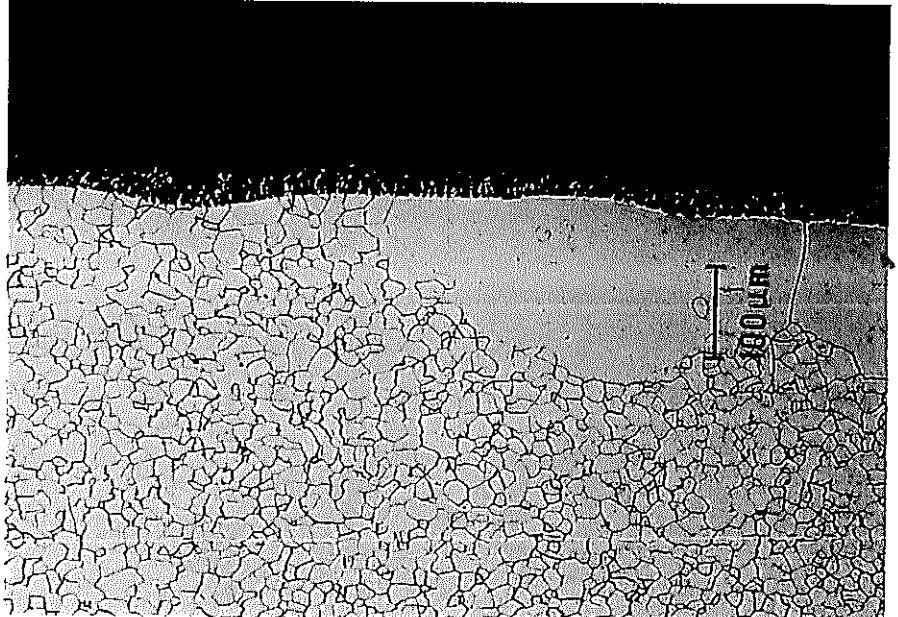
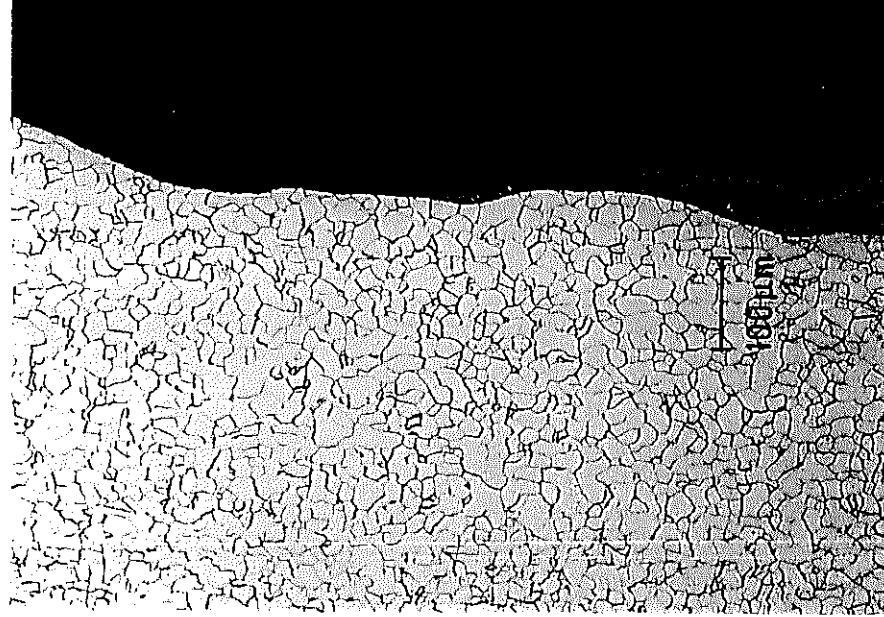
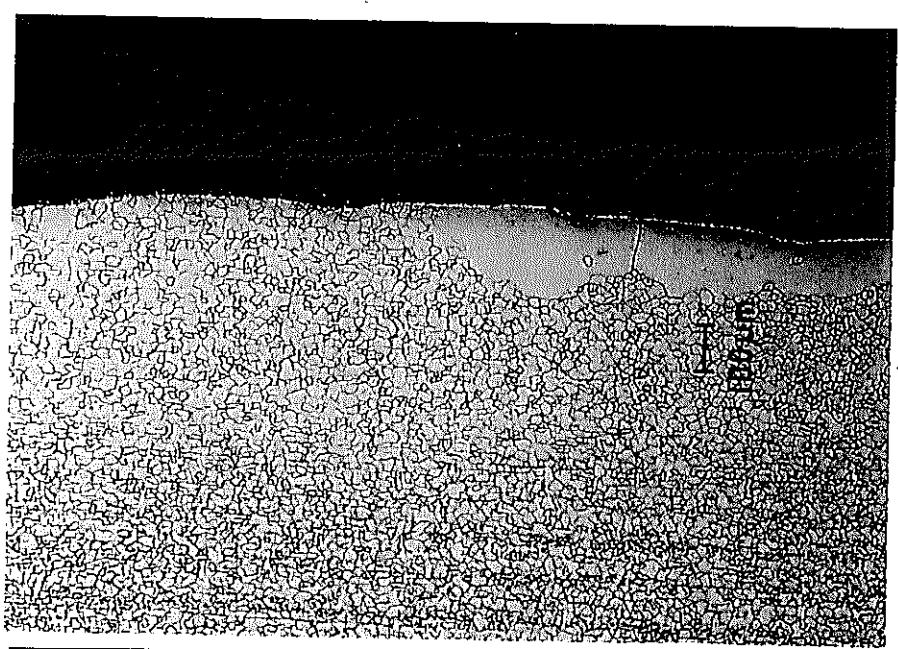


写真4.16 ライナ欠損部試料F部表層形態観察結果

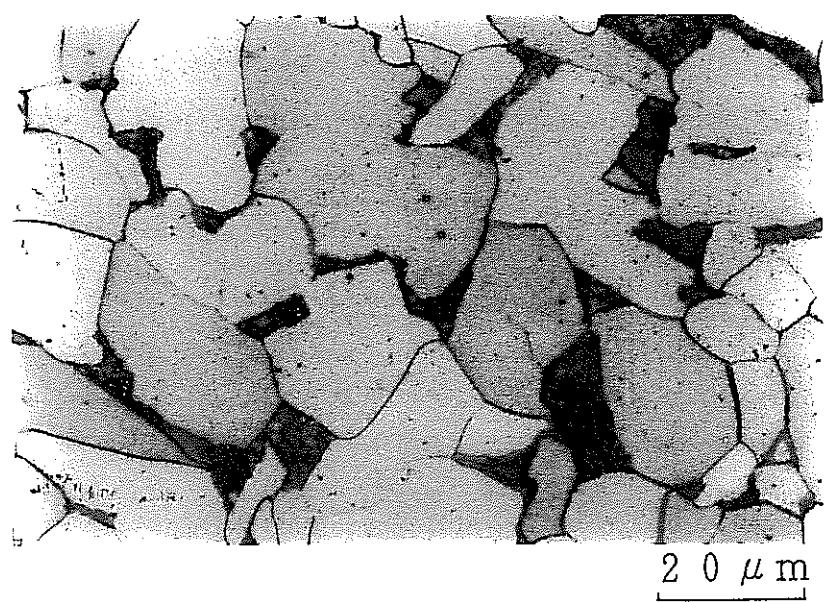
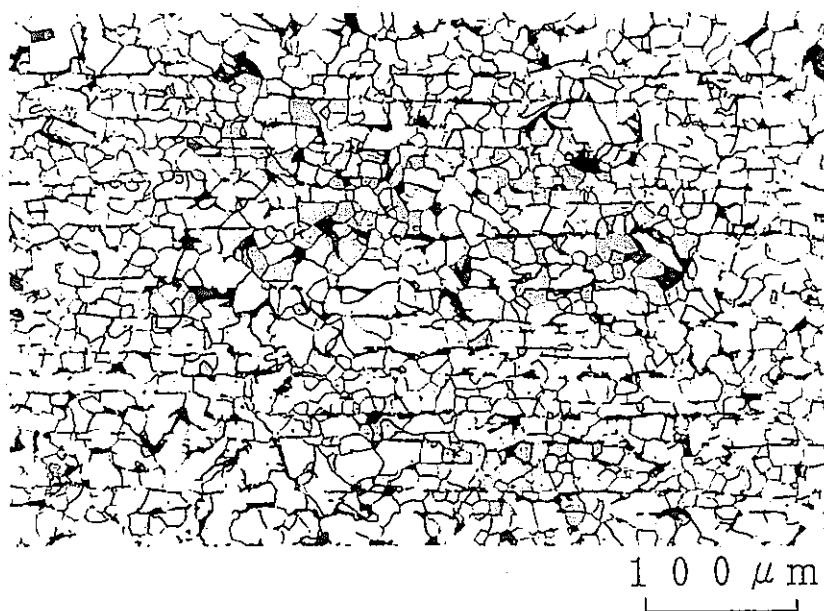
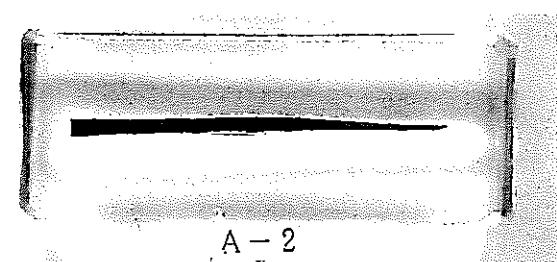
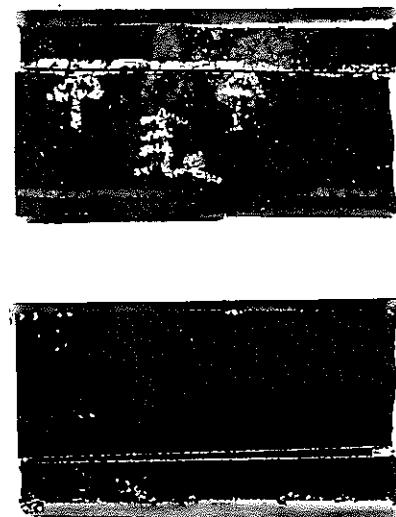
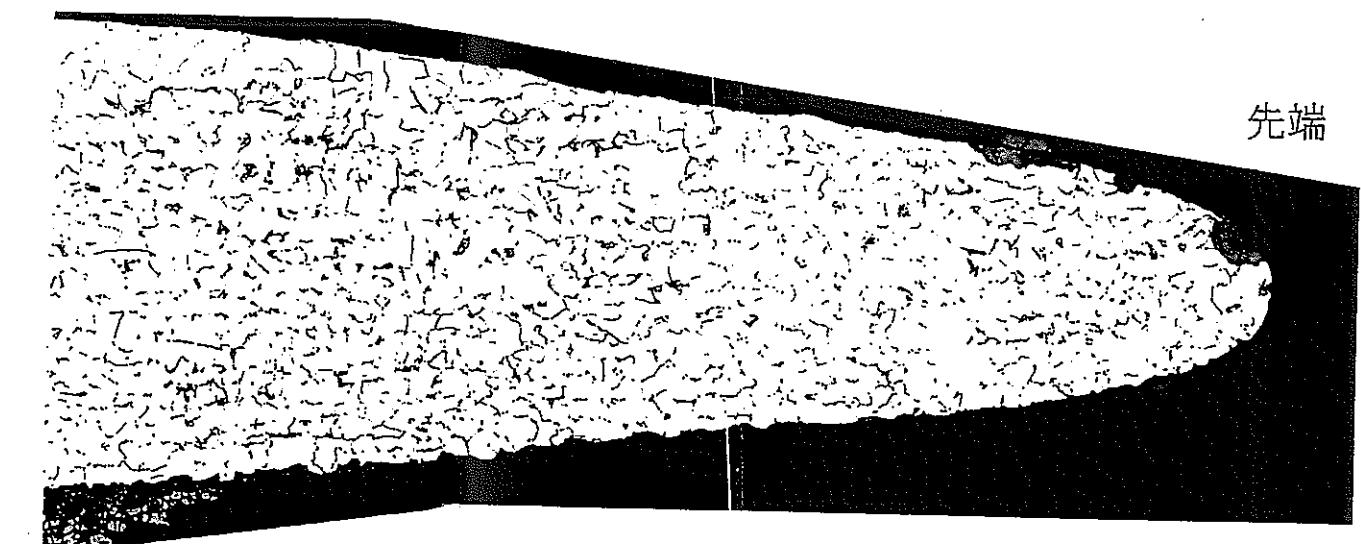


写真4.17 ライナ原板の断面金属組織

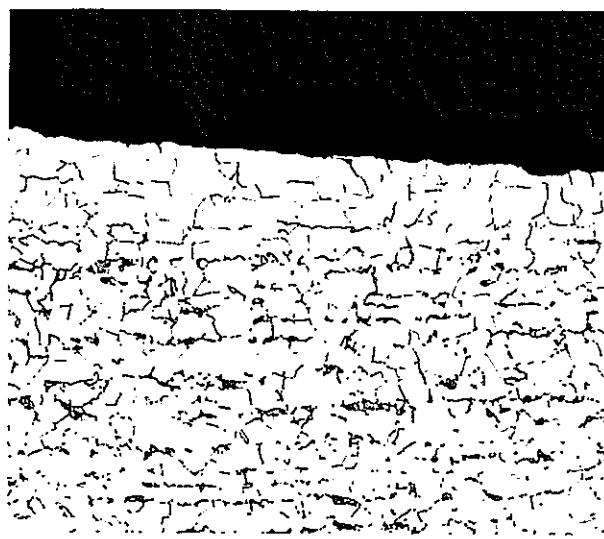


表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)

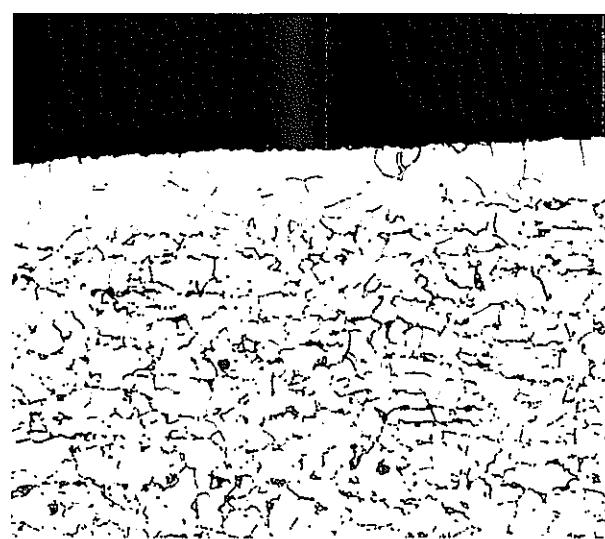


先端からの距離 (mm)

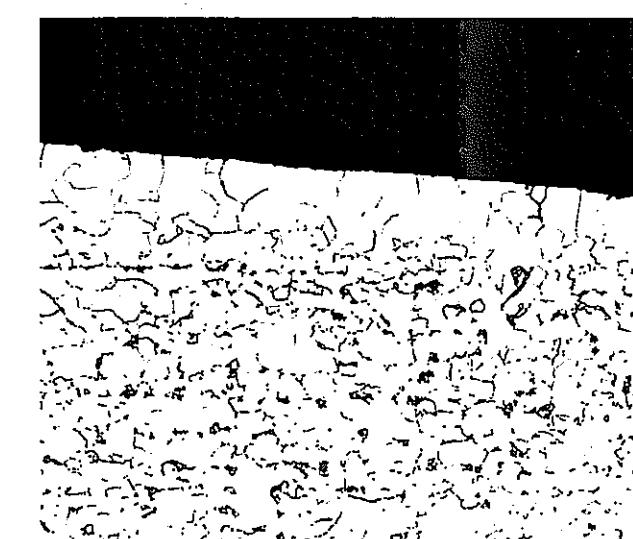
50



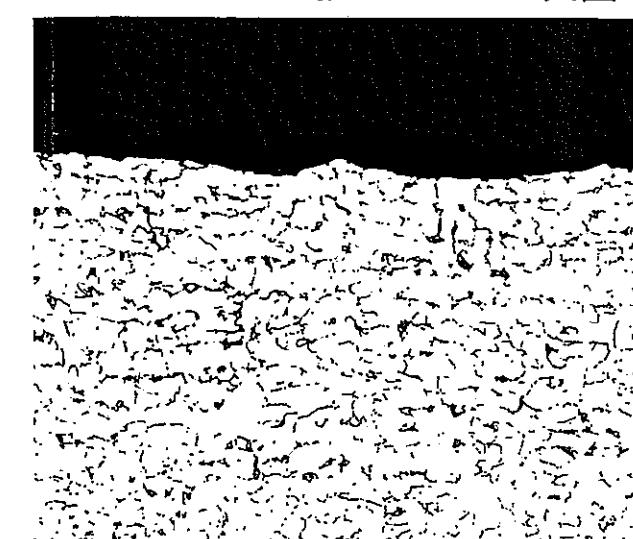
30



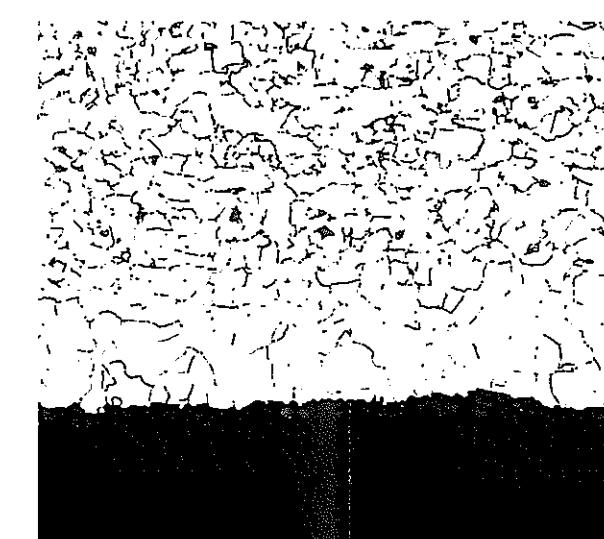
20



10



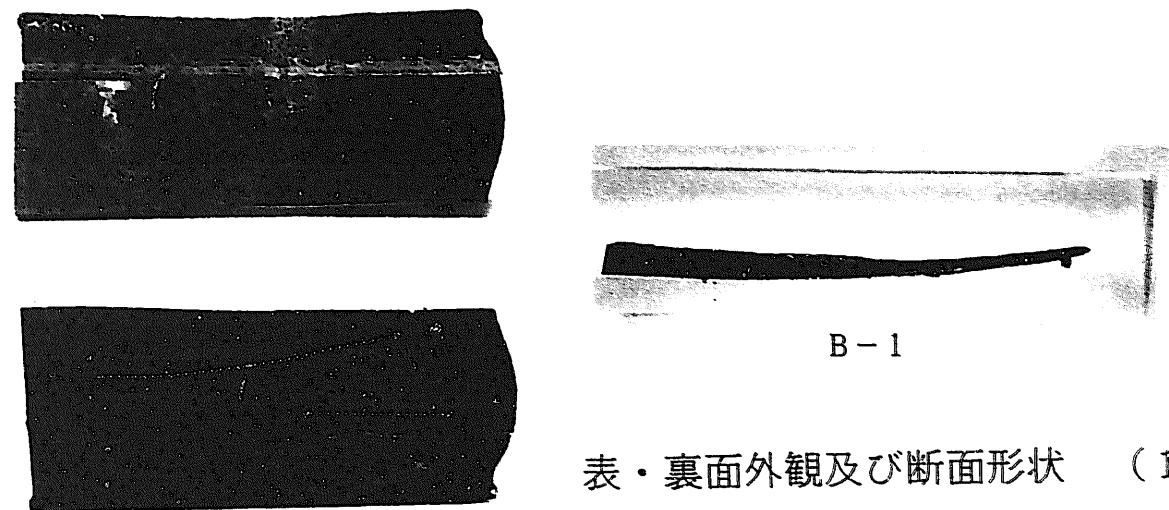
表面



裏面

写真 4.18 ライナ欠損部 A 部断面金属組織

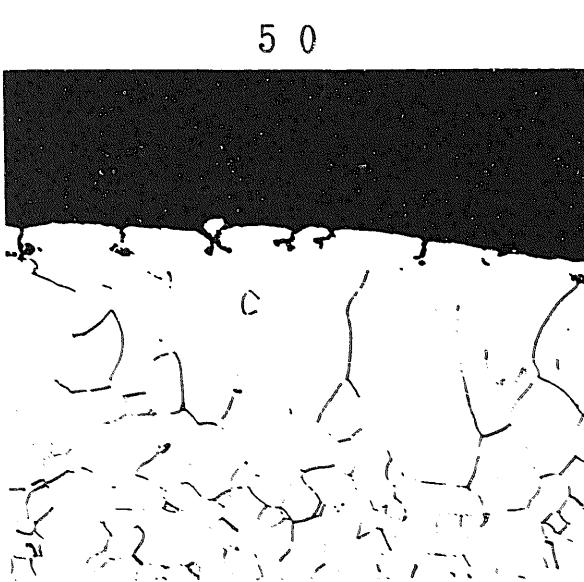
100 μm



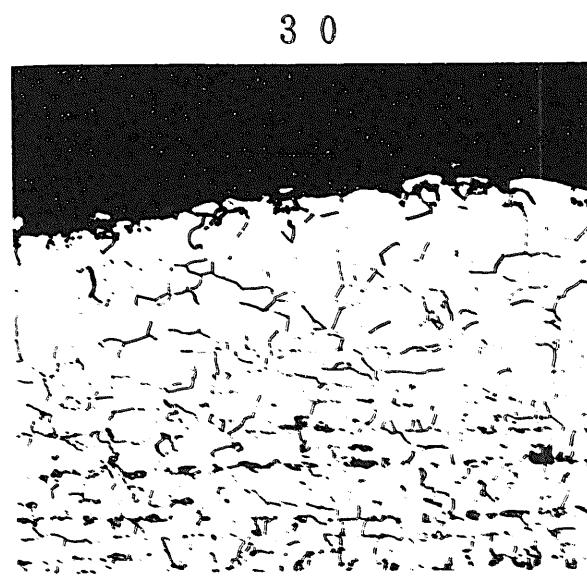
B-1

表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)

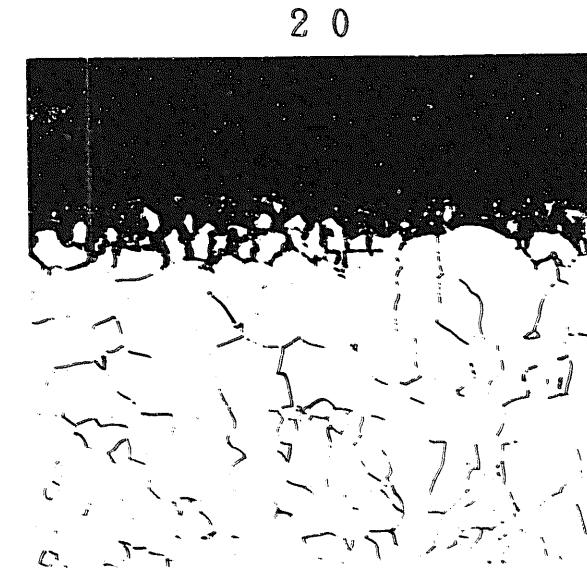
先端からの距離 (mm)



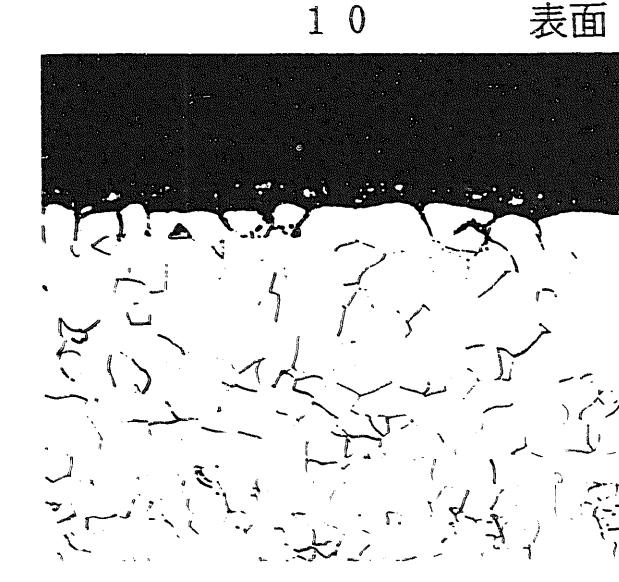
50



30



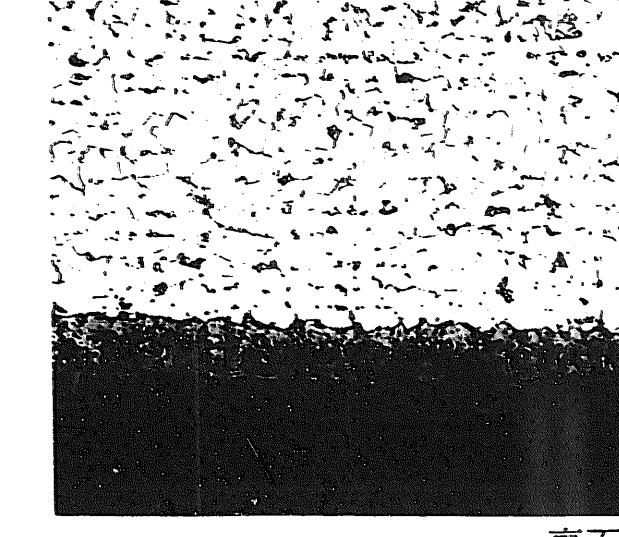
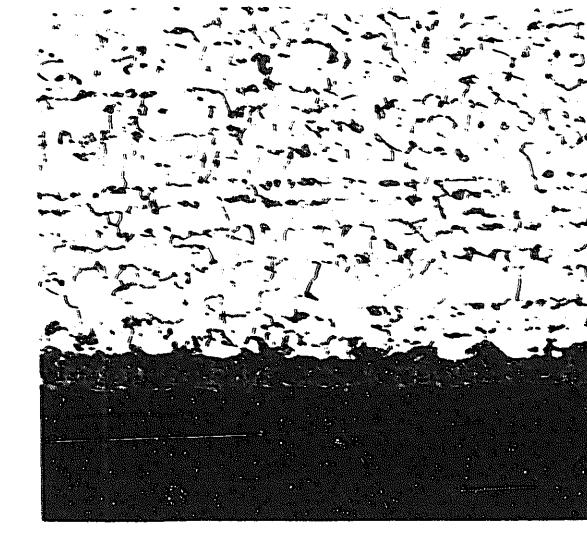
20



10



表面



裏面

写真4.19 ライナ欠損部B部断面金属組織

100 μm

B - 1

面外観及び断面形状 (1 / 1)

3 0

2 0

1 0

表面

先端からの距離 (mm)

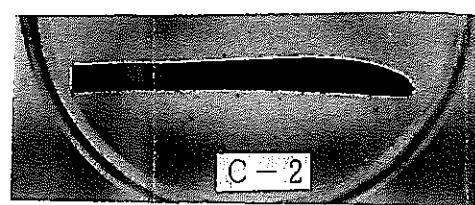
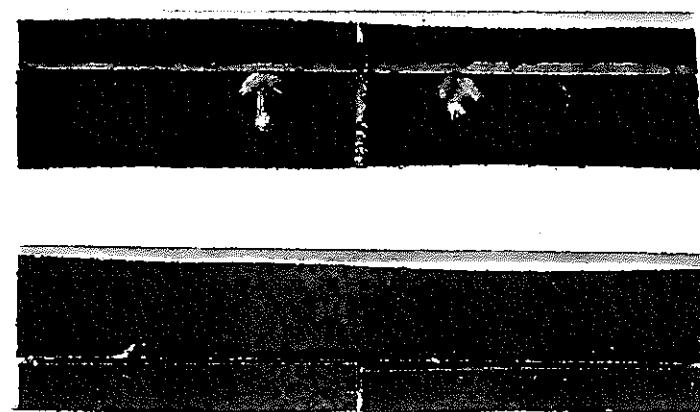
先端



裏面

1 0 0 μ m

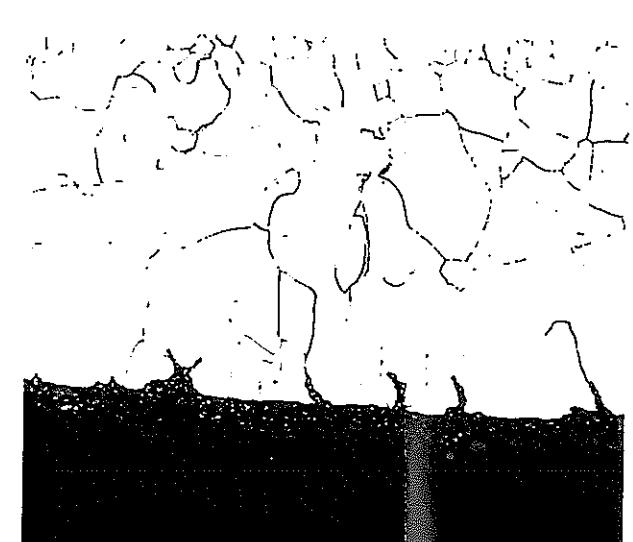
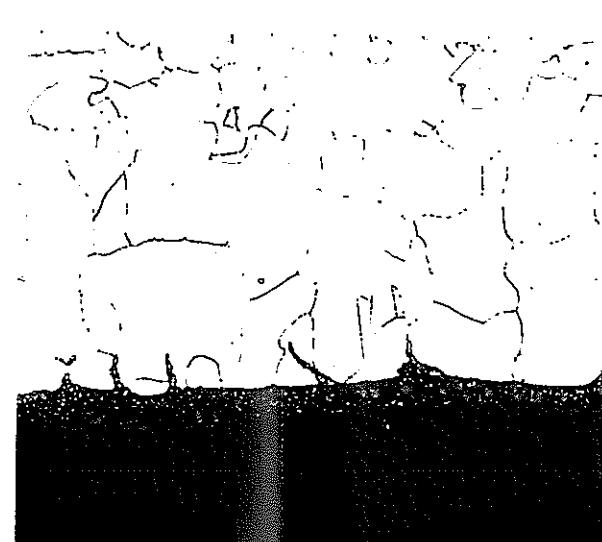
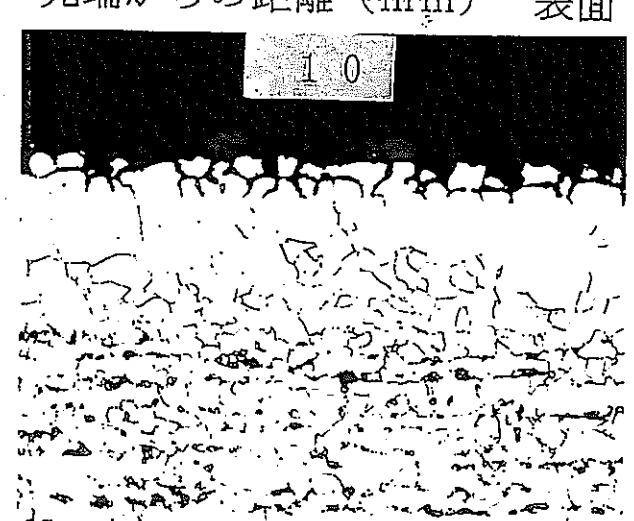
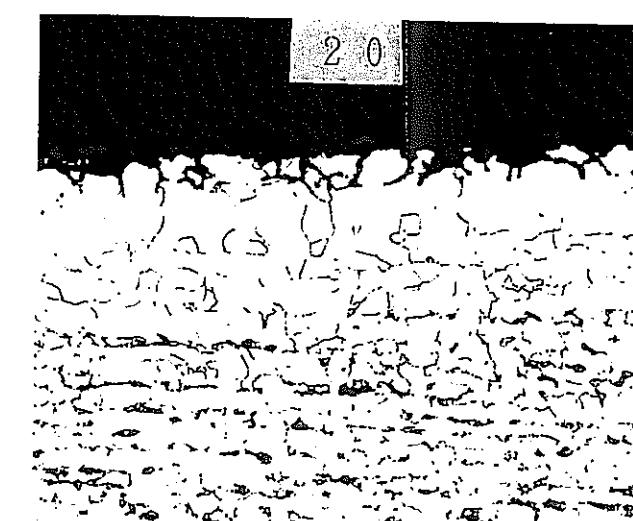
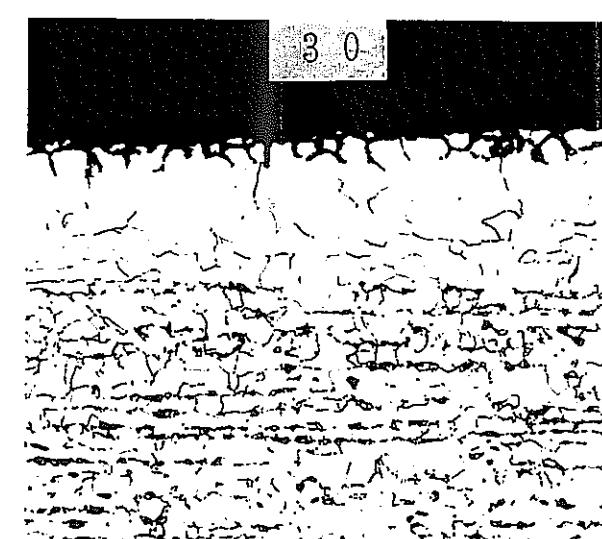
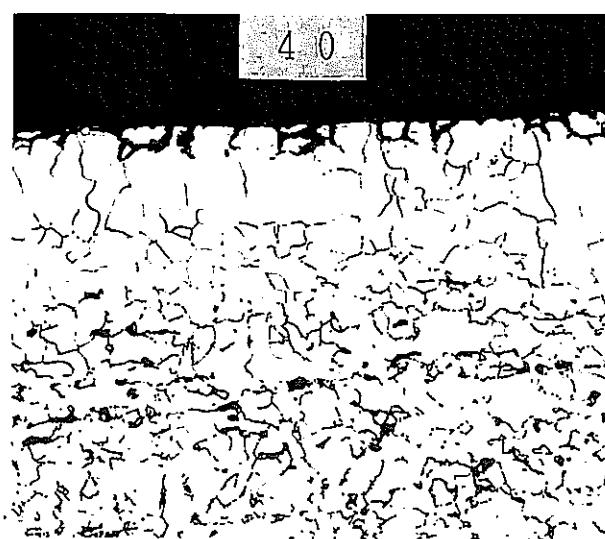
写真4.19 ライナ欠損部B部断面金属組織



表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)



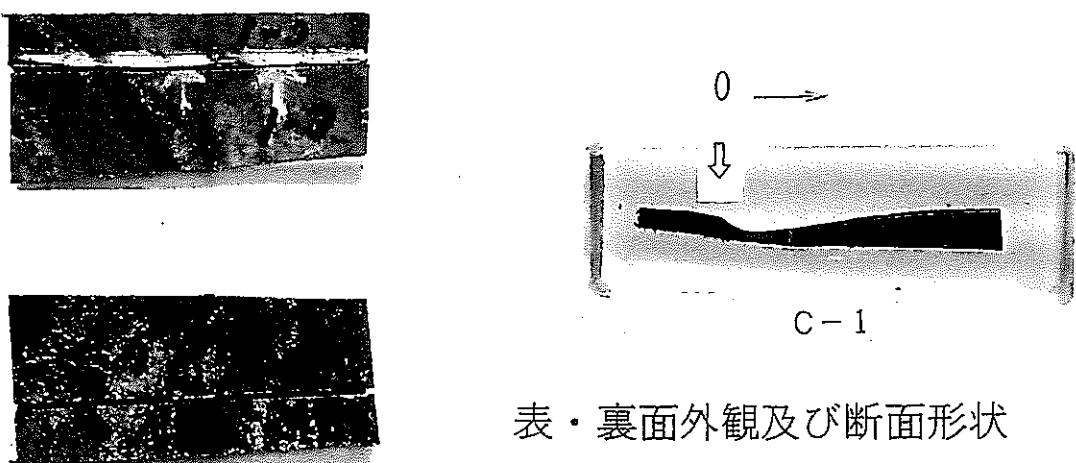
先端からの距離 (mm) 表面



裏面

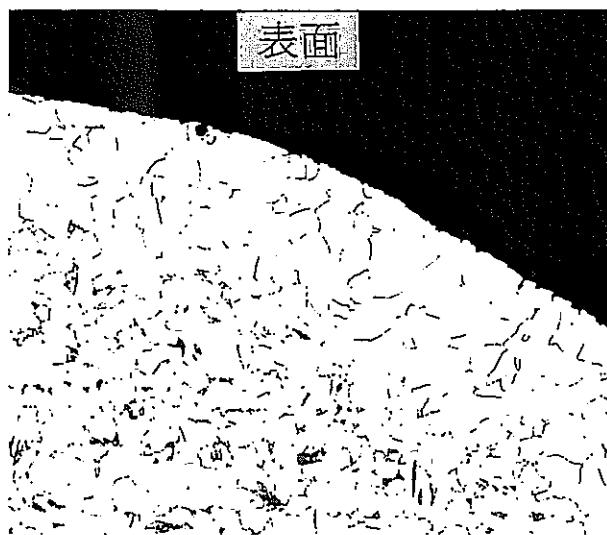
写真 4.20(a) ライナ欠損部 C 部断面金属組織

100 μm

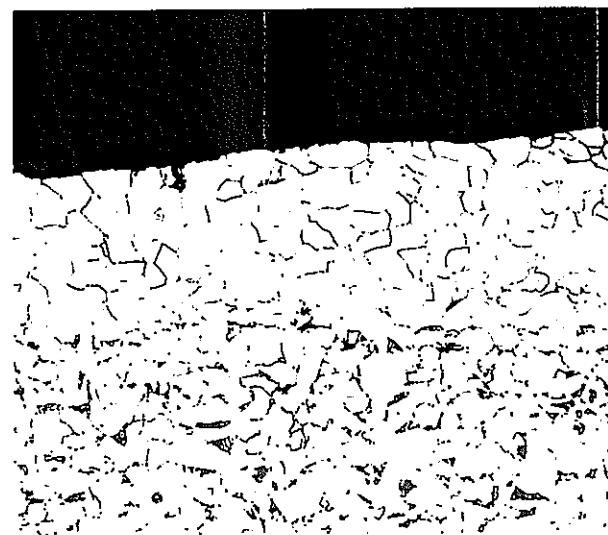


表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)

板厚が急激に変化する部位 (0)



板厚最小部位付近



0位置から10mm

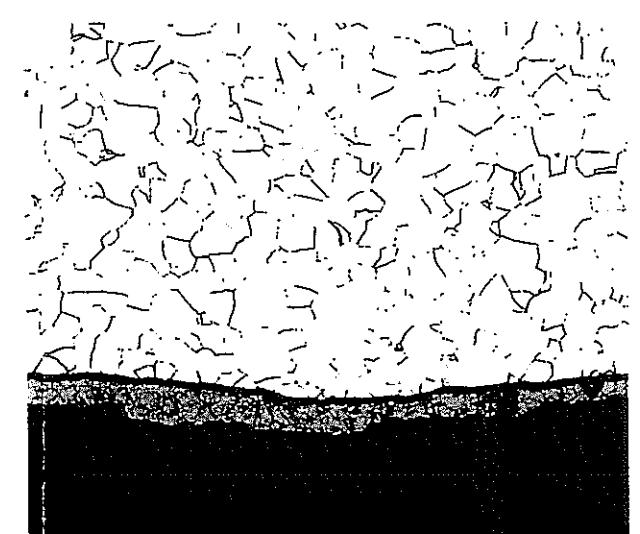
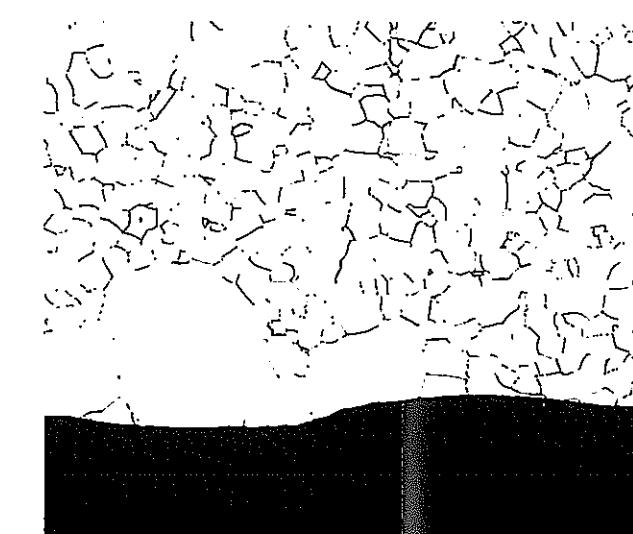
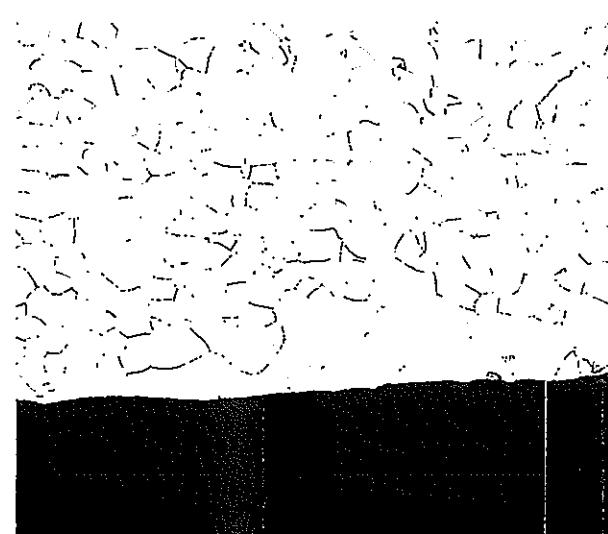
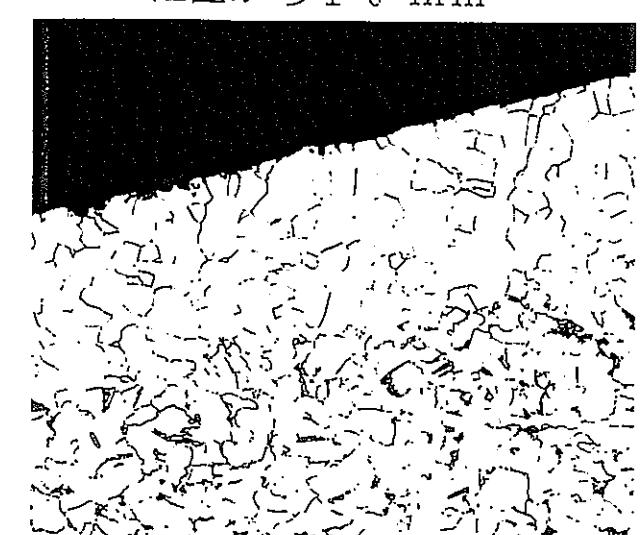
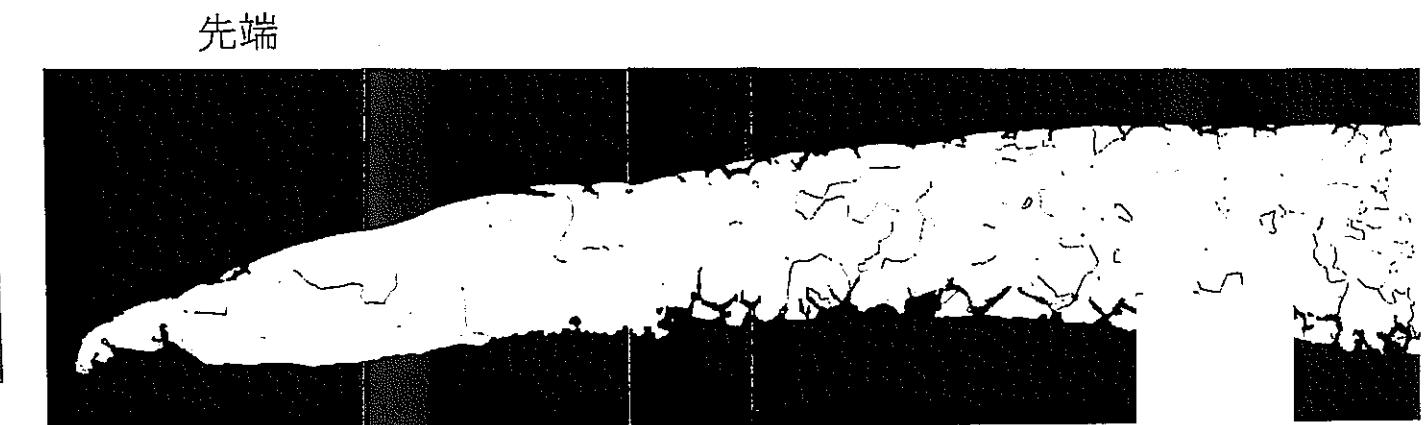
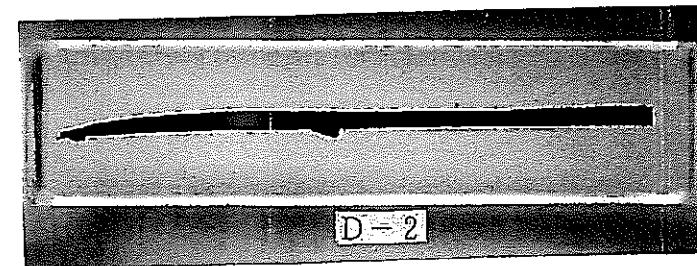
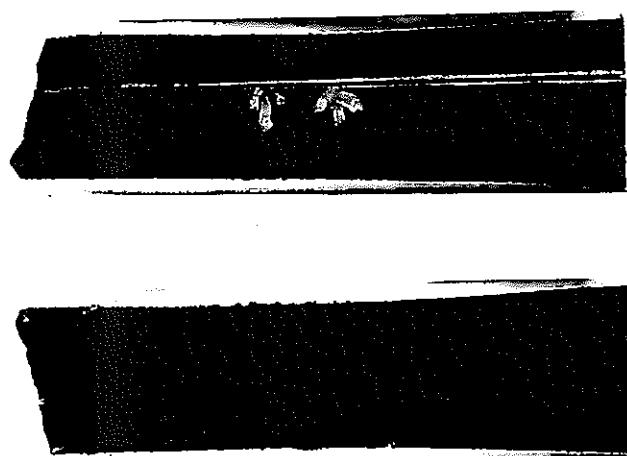


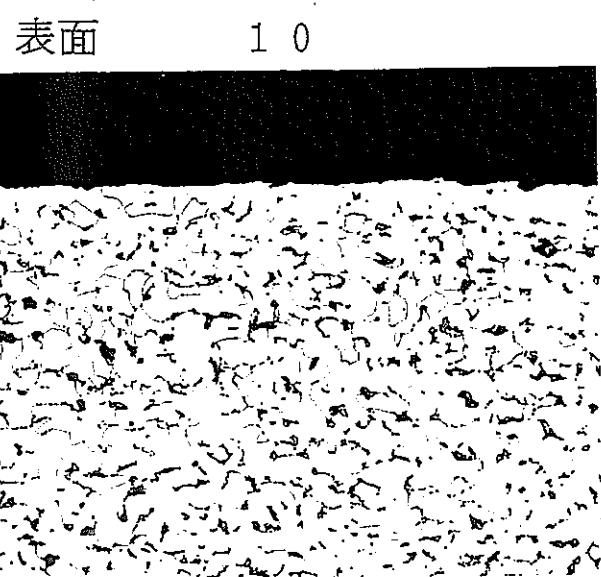
写真4.20(b)ライナ欠損部C部U字形溝断面金属組織

100 μm

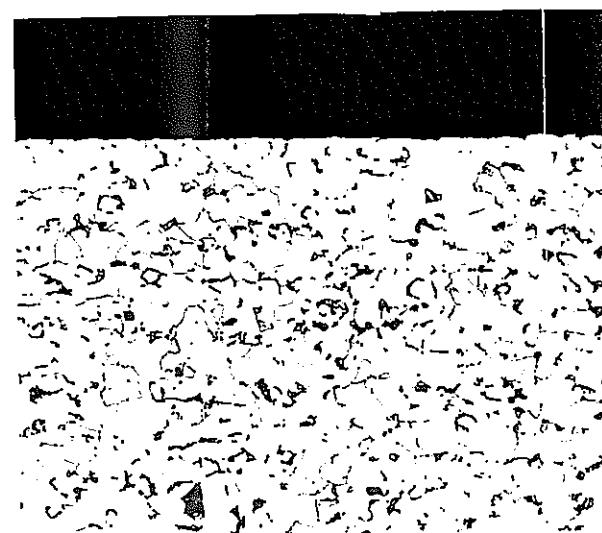


表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)

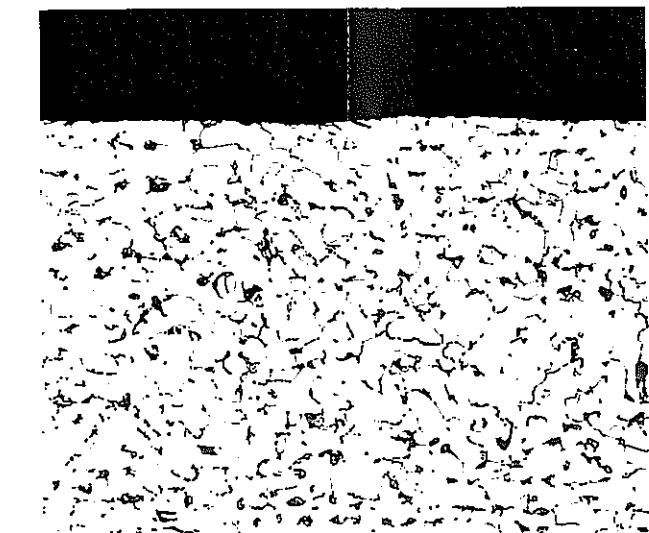
先端からの距離 (mm)



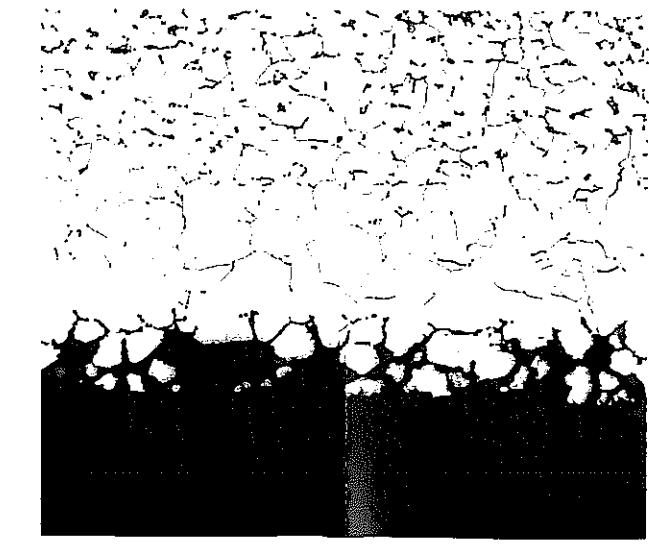
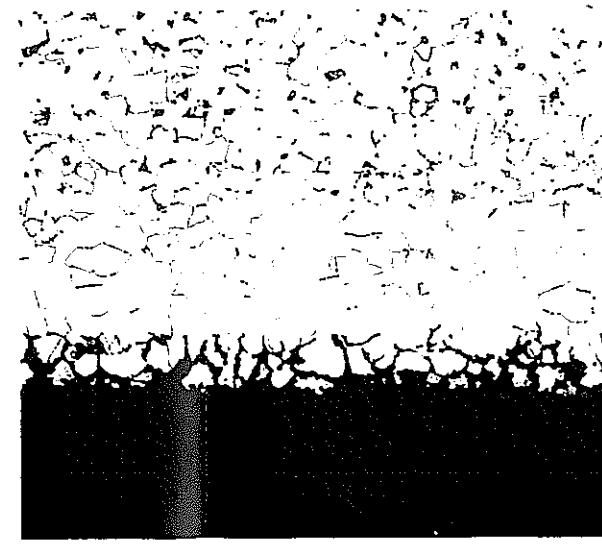
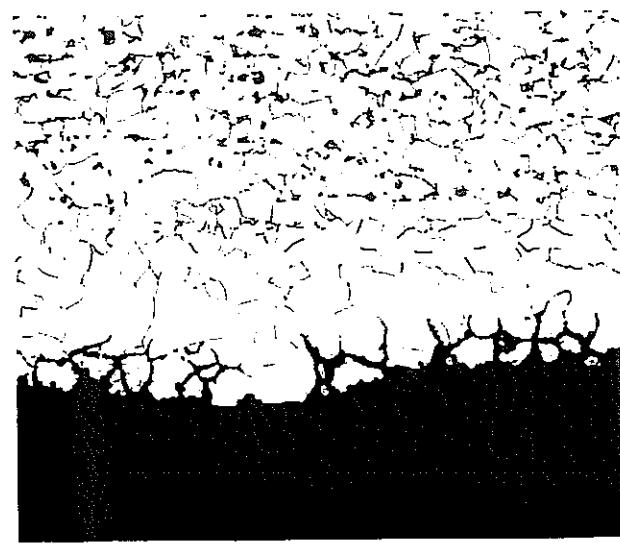
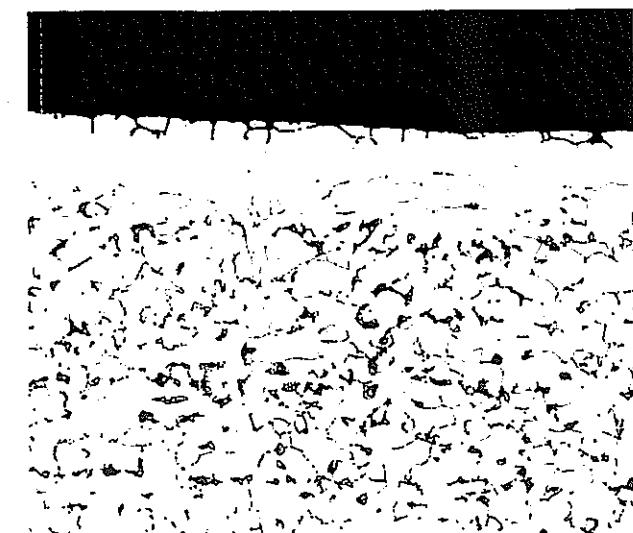
2 0



3 0



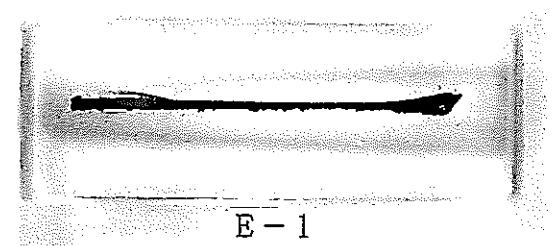
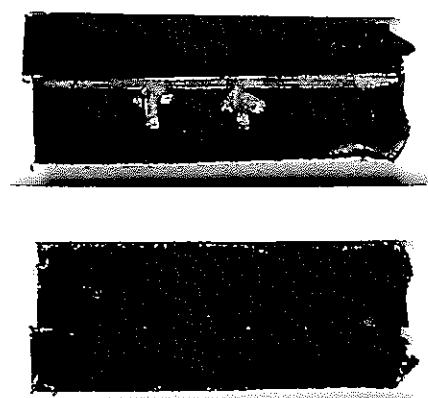
5 0



裏面

写真 4.21 ライナ欠損部D部断面金属組織

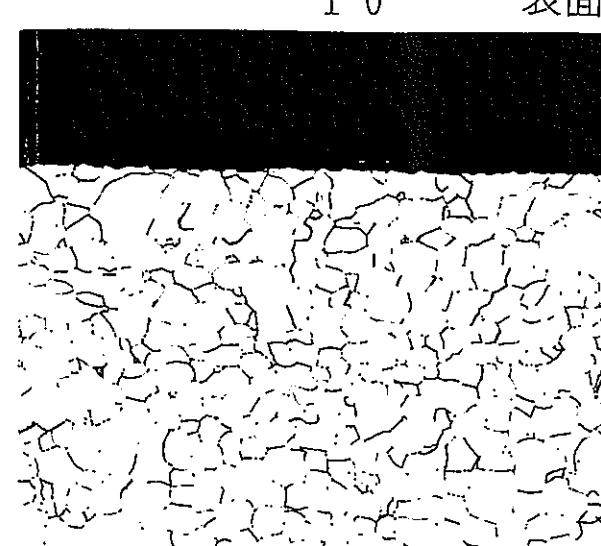
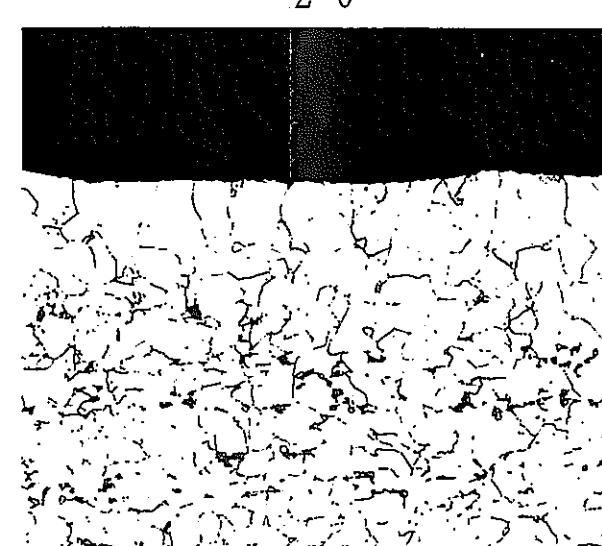
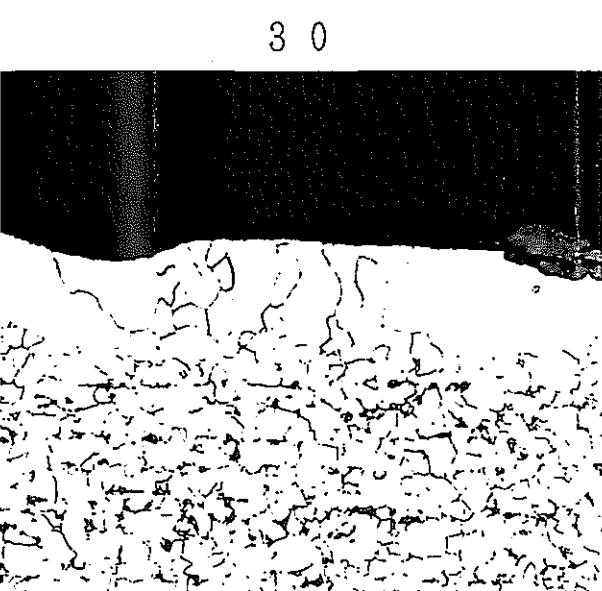
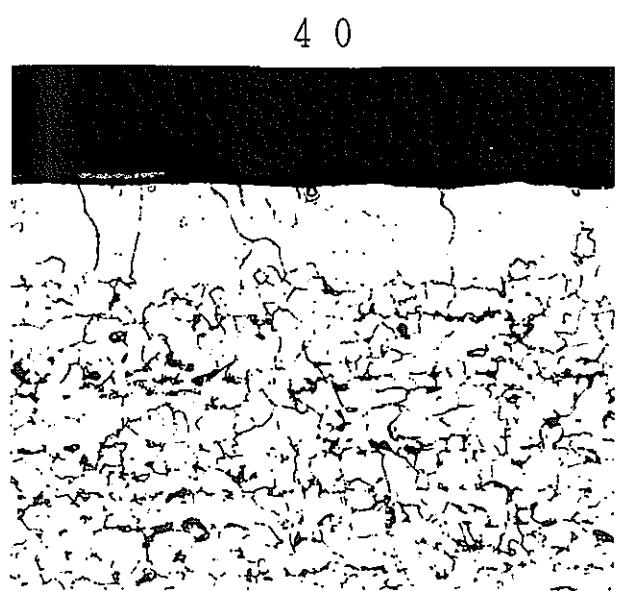
100 μm



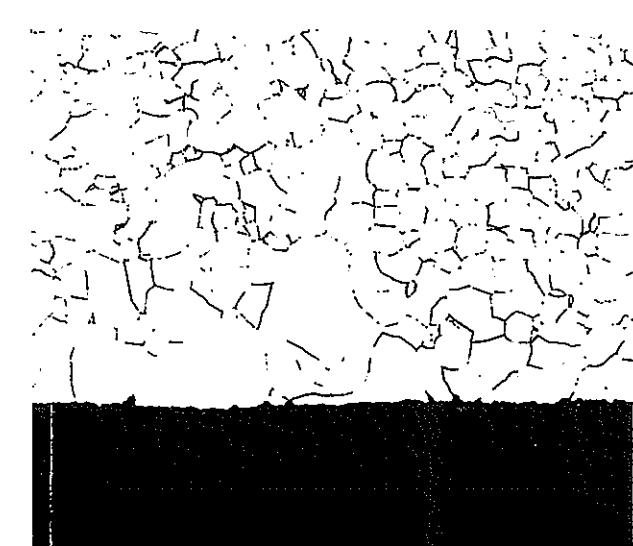
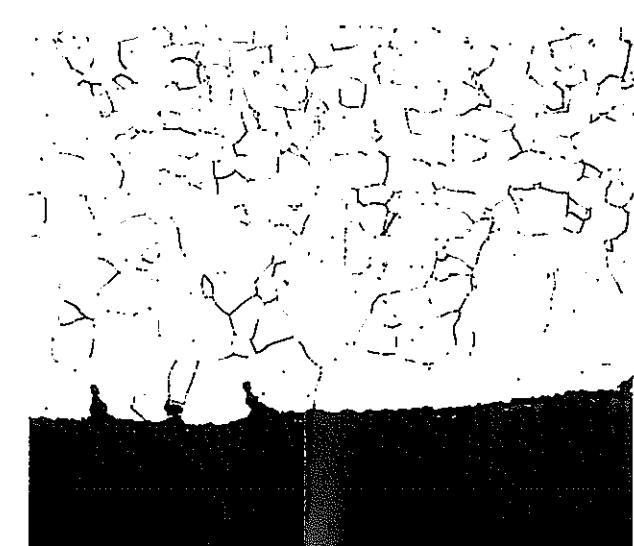
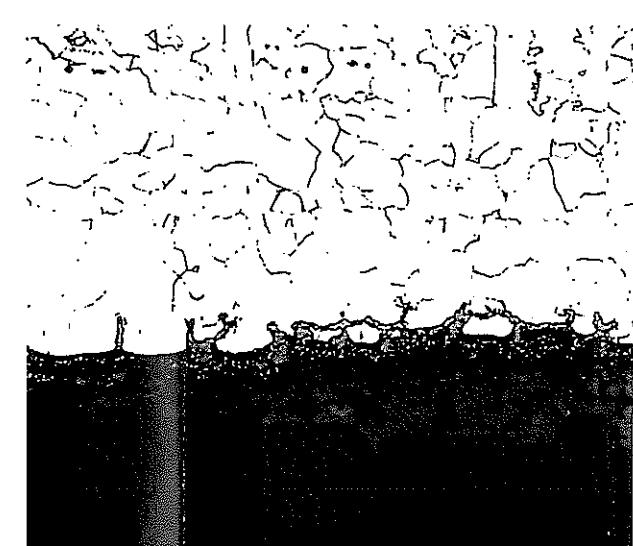
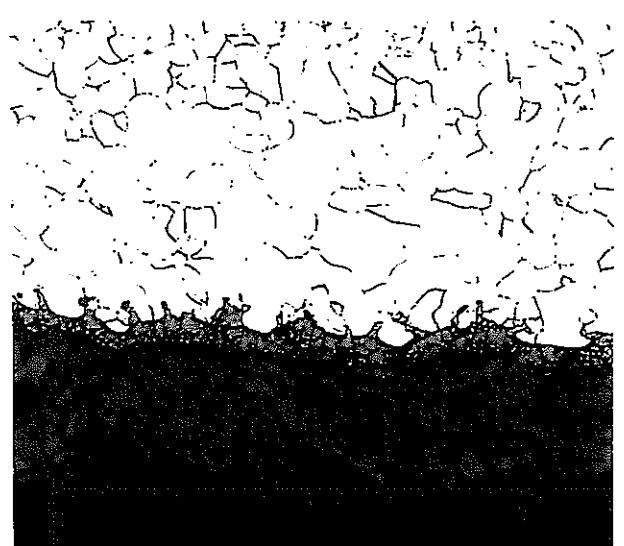
表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)



先端



表面

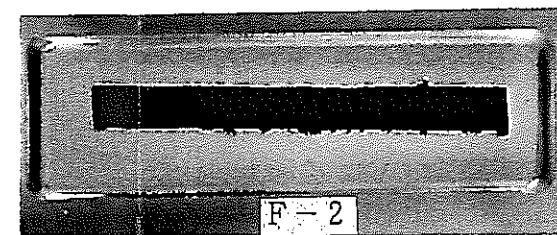
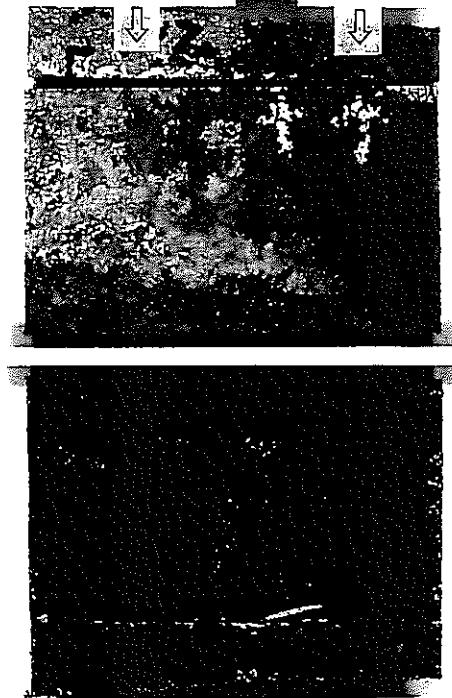


裏面

写真 4.22 ライナ欠損部 E 部断面金属組織

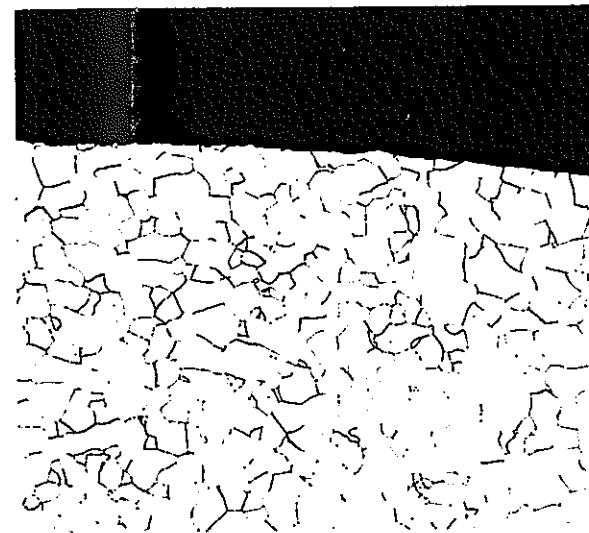
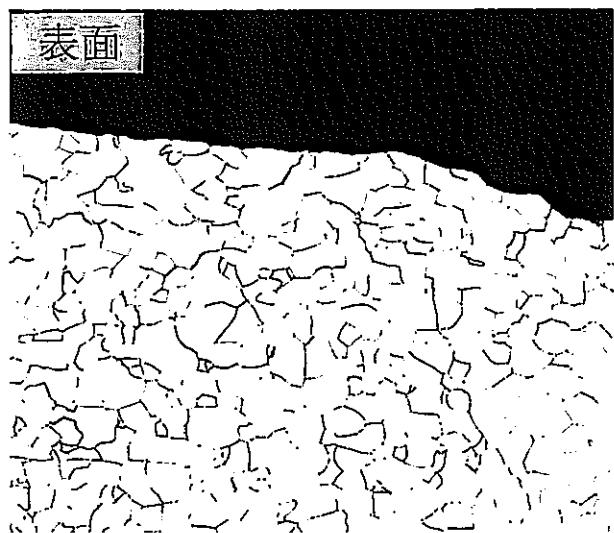
100 μm

白色部 (H) 灰色部 (G)



表・裏面外観及び断面形状 (1 / 1)

白色部 (H) の断面



灰色部 (G) の断面

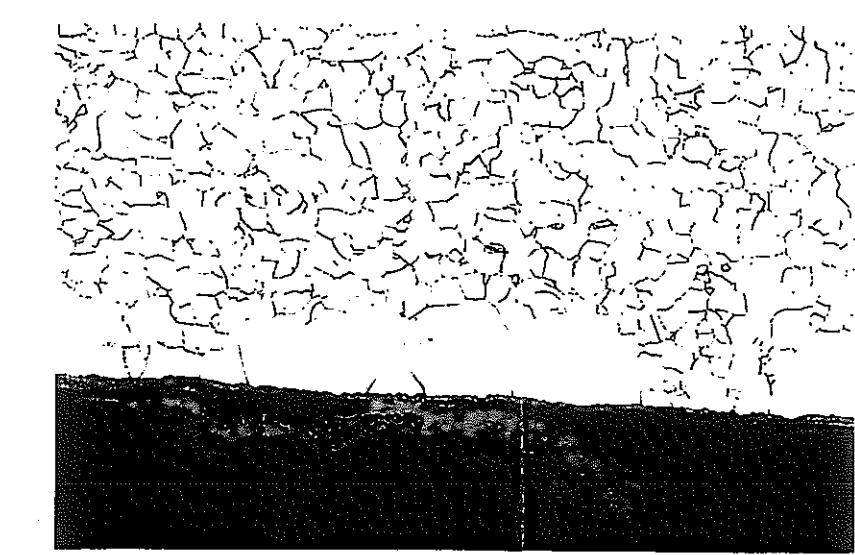
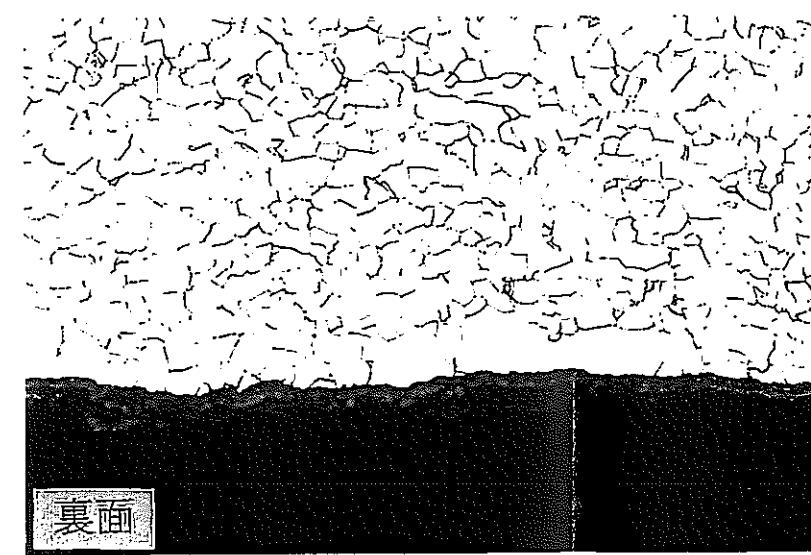
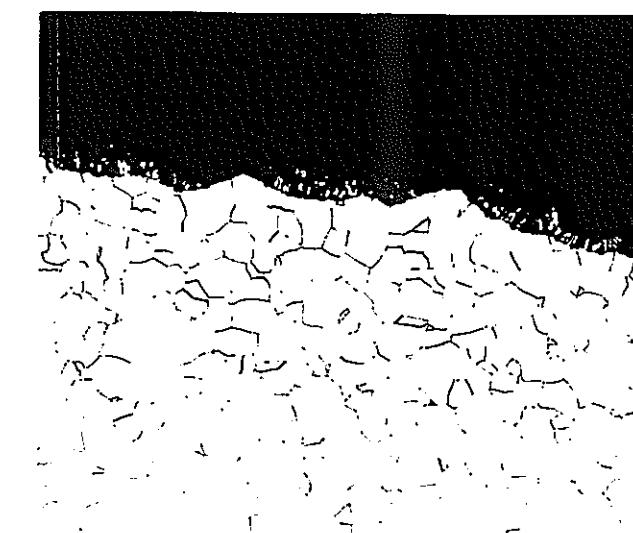
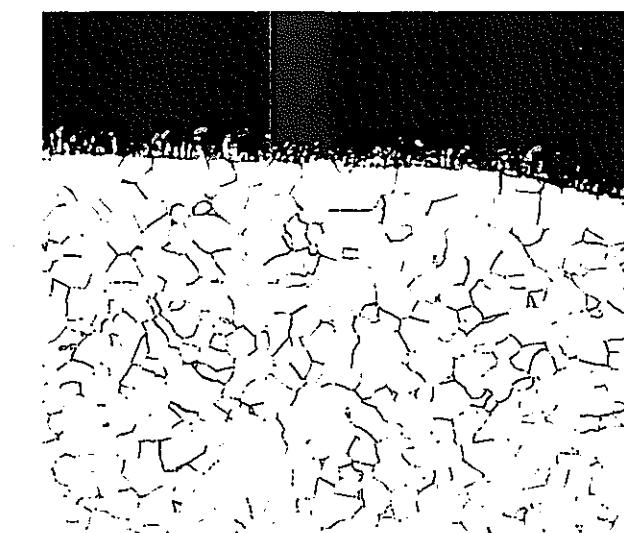
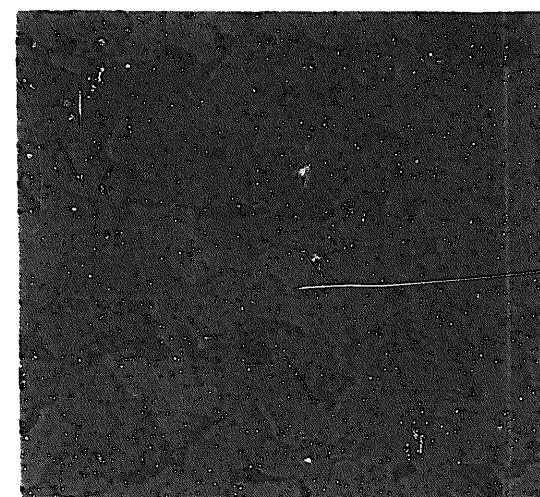


写真 4.23 ライナ欠損部試料 F 部断面金属組織

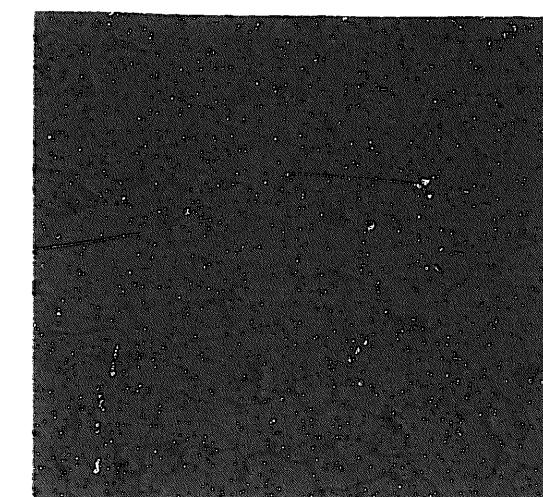
100 μm



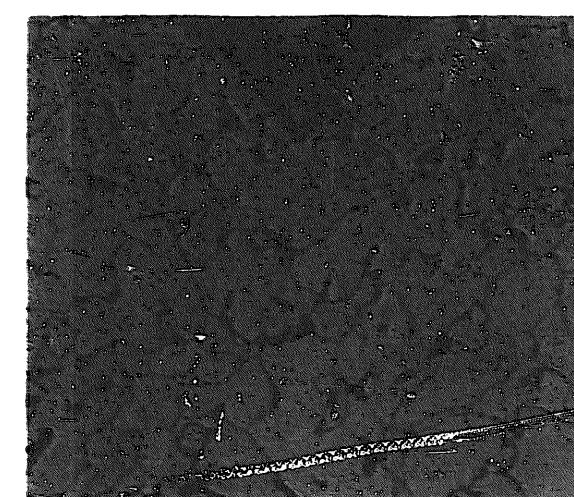
A - 1



B - 1



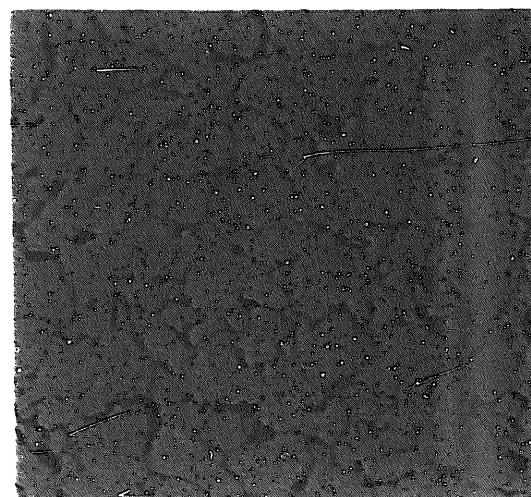
C - 1 板厚最小部位付近



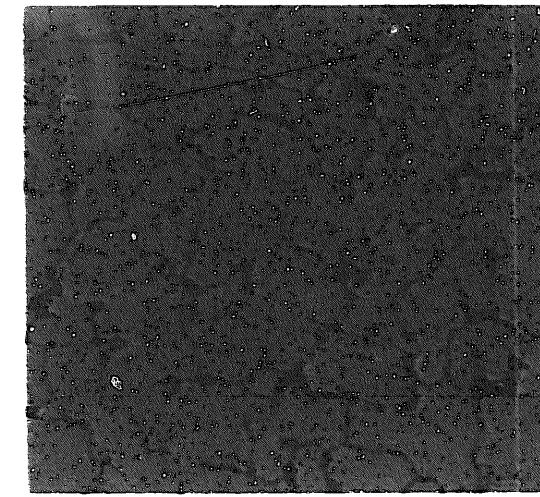
D - 1



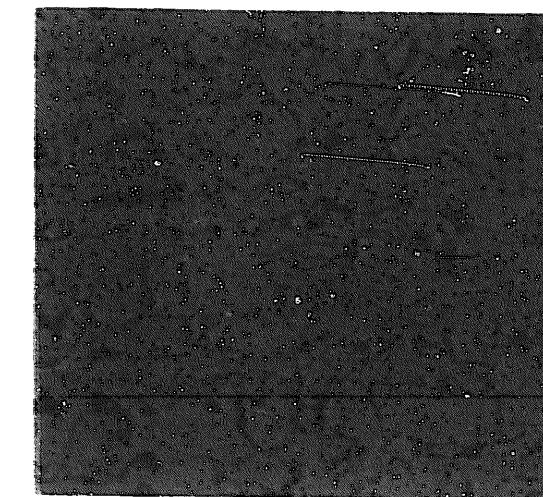
E - 1



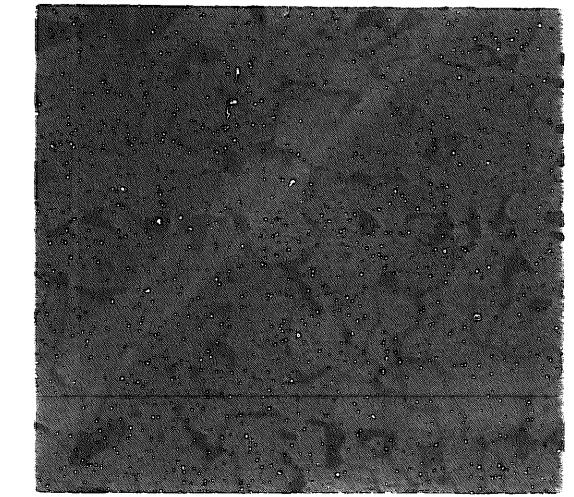
A - 2



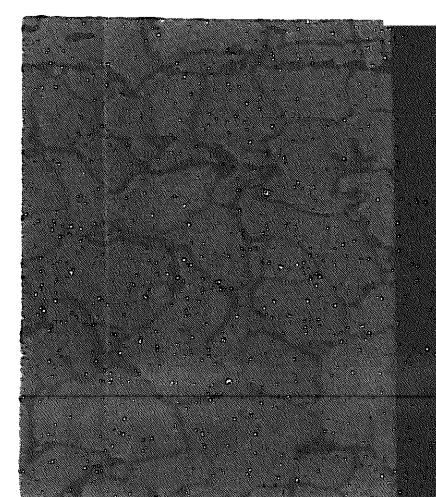
B - 2



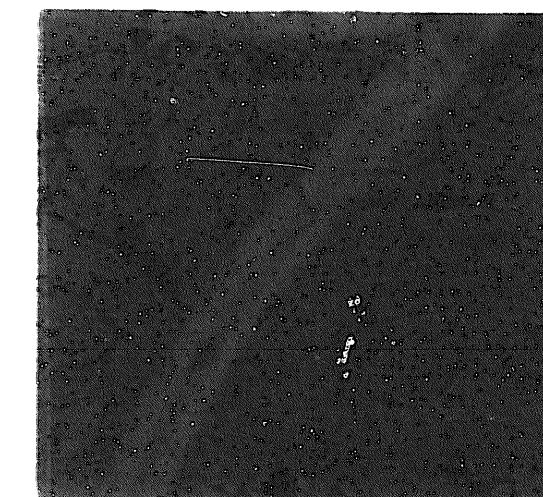
C - 2



D - 2



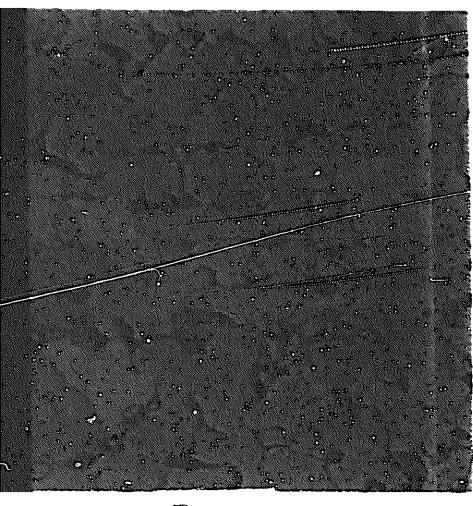
F - 2



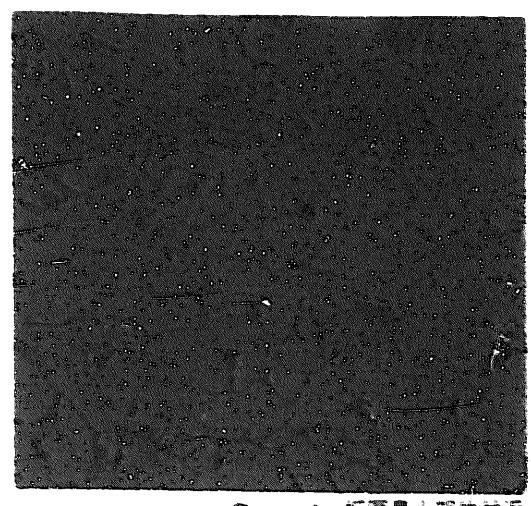
C - 3

20 μ m

写真 4.24 ライナ欠損部試料代表部位 (F 部以外は開口先端から30mm) 金属内部組織 $\times 500$



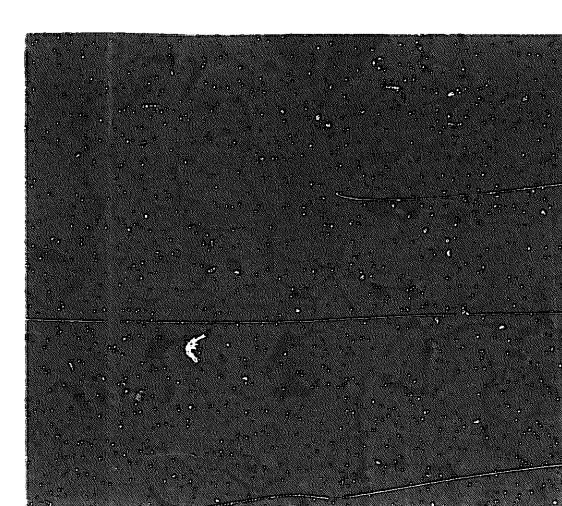
B - 1



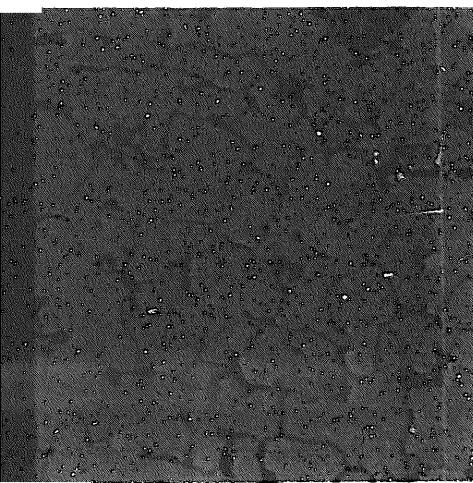
C - 1 板厚最小部位付近



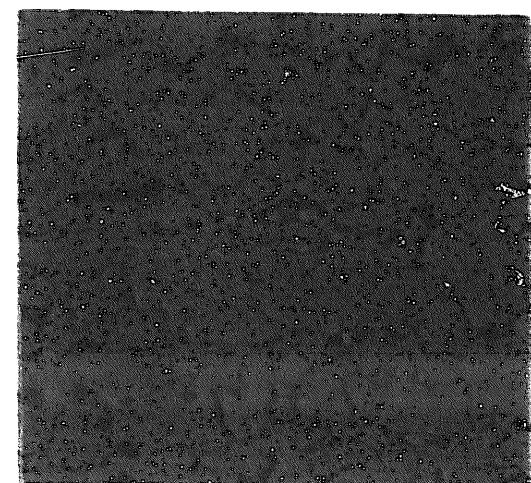
D - 1



E - 1



B - 2



C - 2



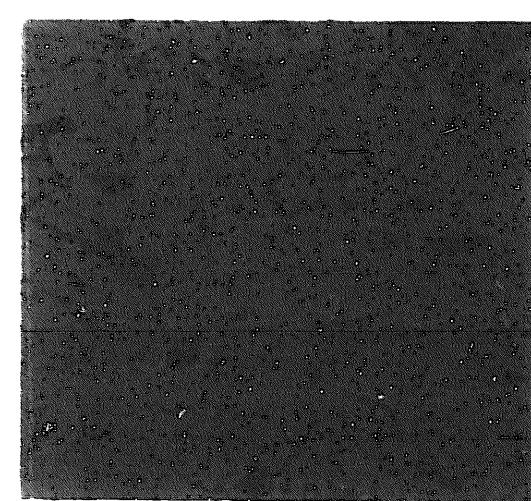
D - 2



F - 2



原板



C - 3

2 0 μ m

写真4.24 ライナ欠損部試料代表部位（F部以外は開口先端から30mm）金属内部組織 $\times 500$

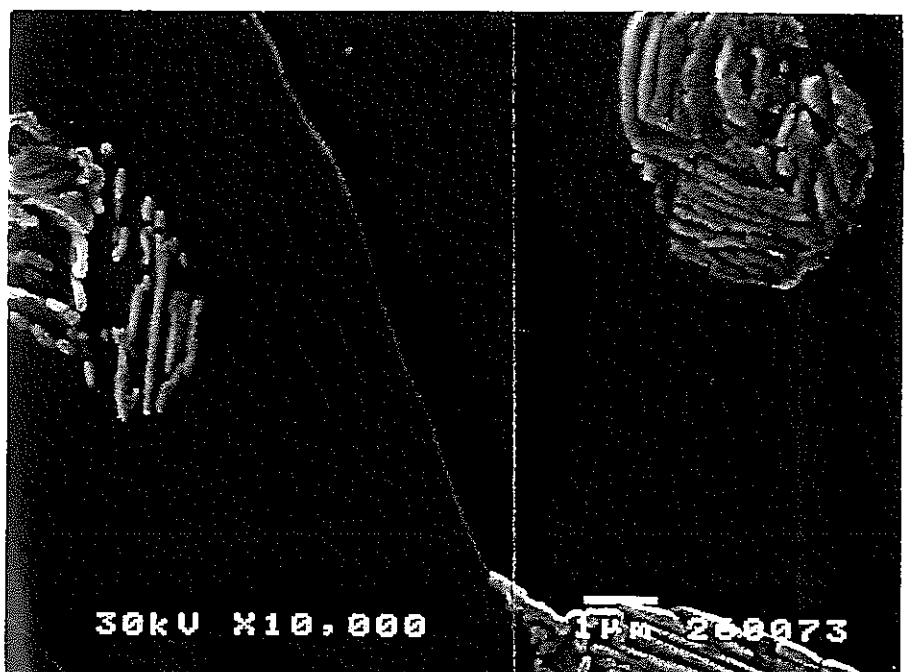
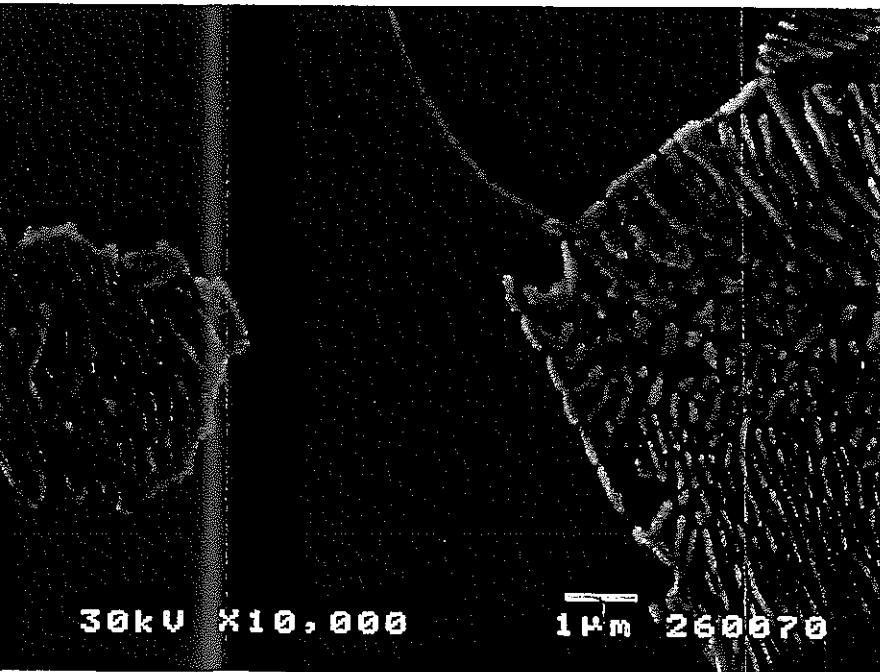
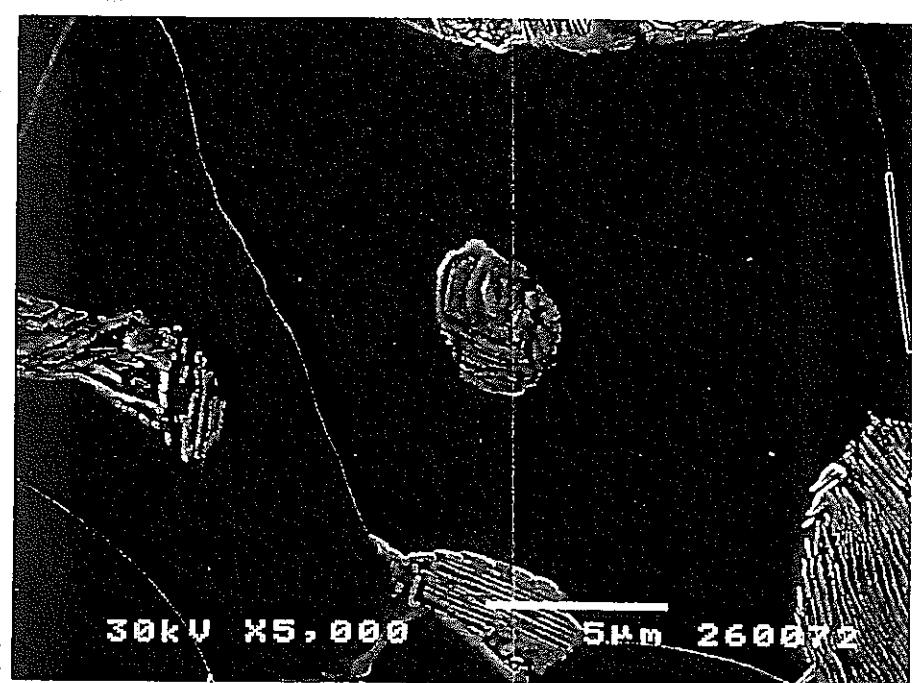
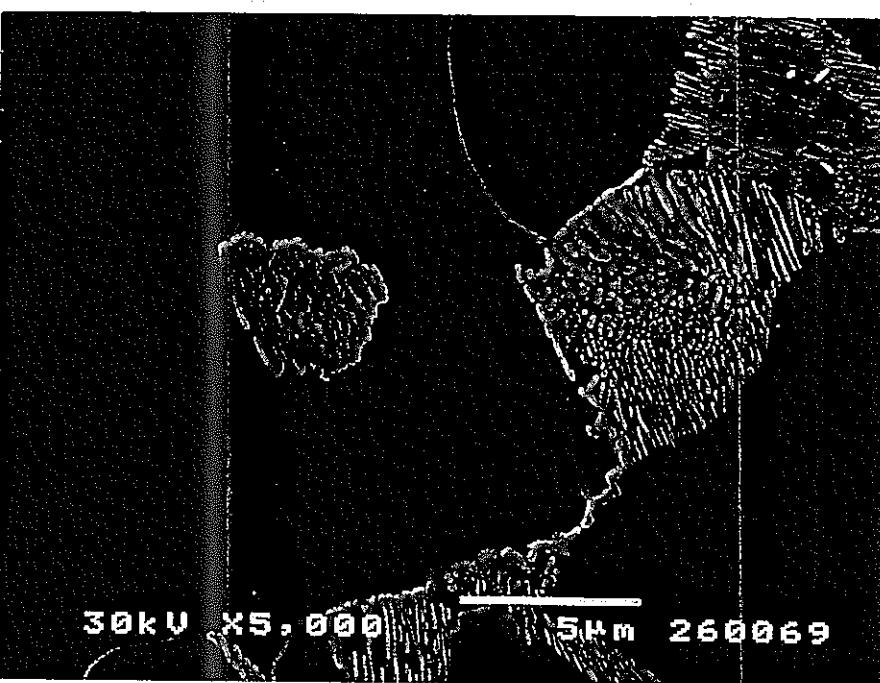
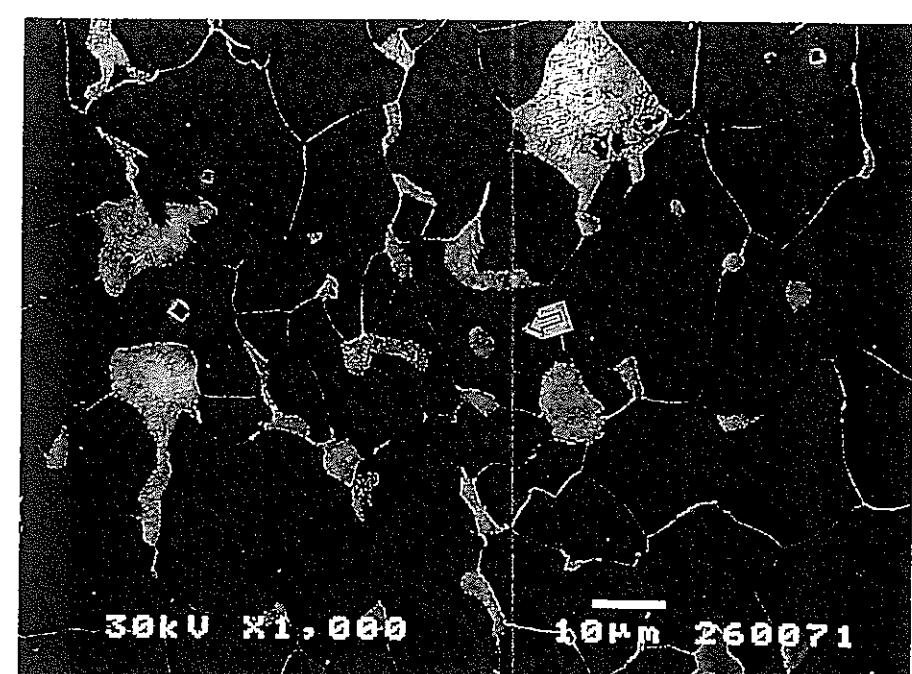
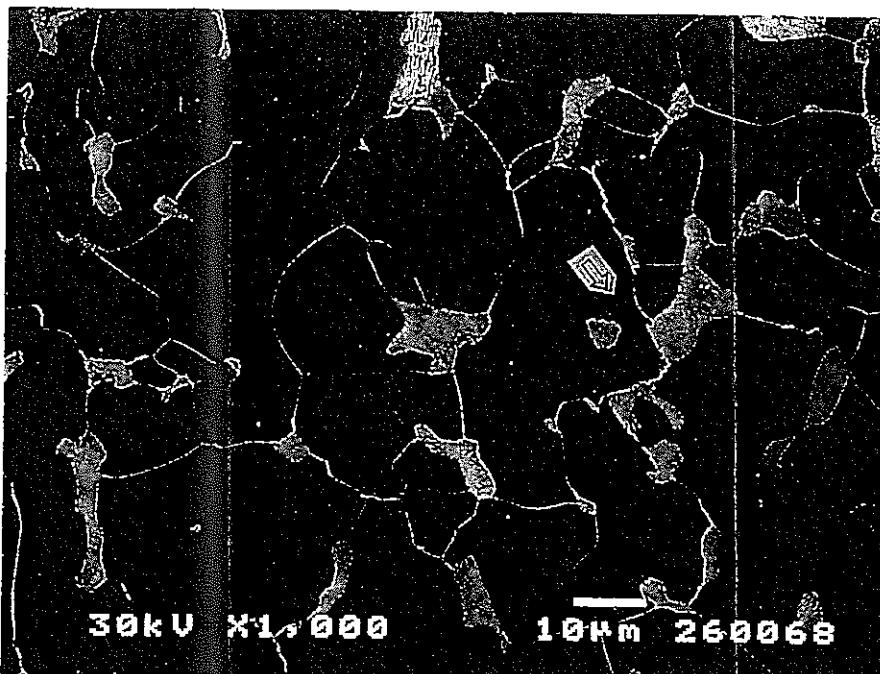


写真4.25 ライナ欠損部A部のパーライト「島状」組織の観察例

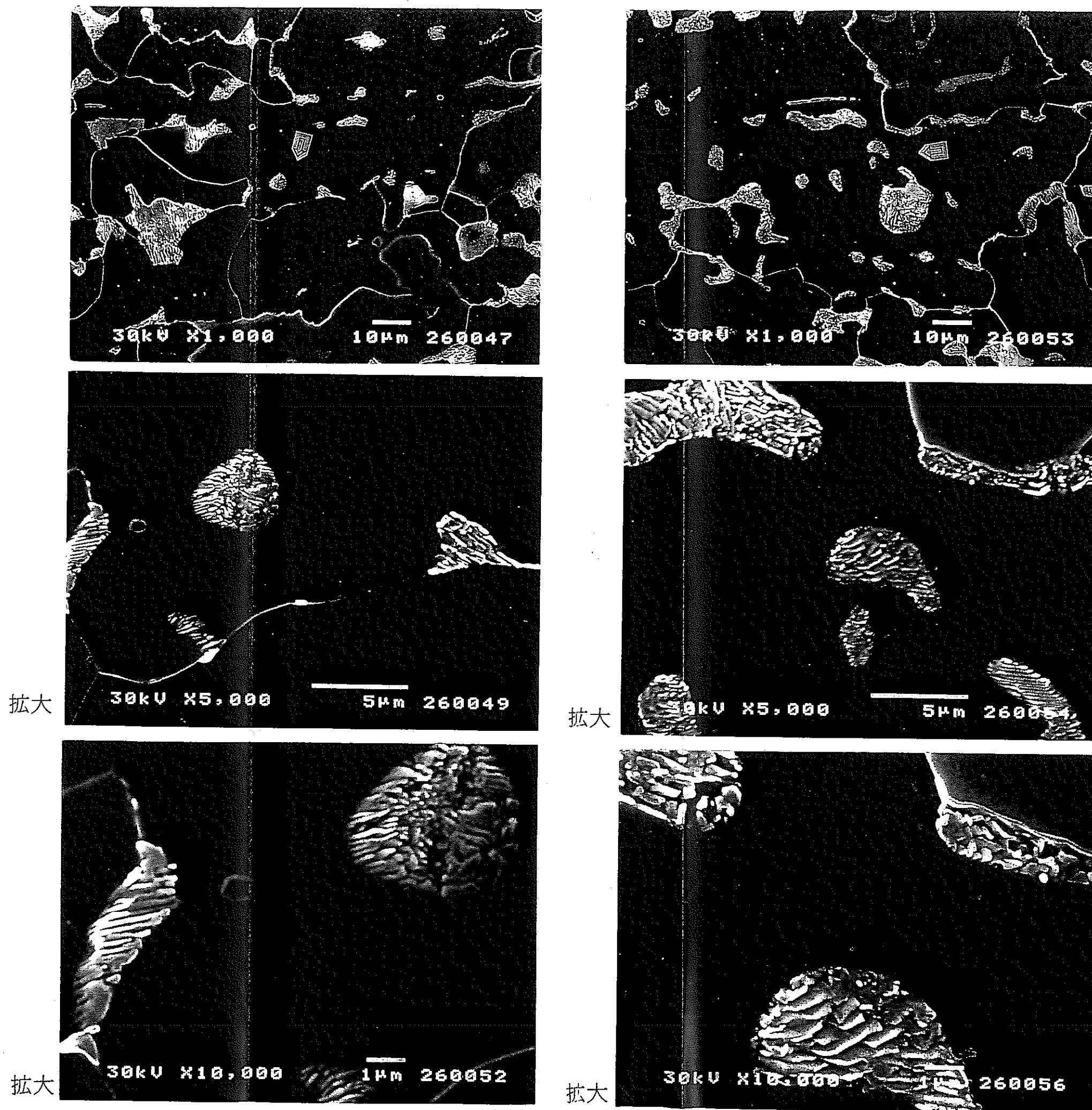


写真4.26 热履歴再现試料中のパーライト「島状」組織の観察例