T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | 沸騰水型軽水炉過酷事故時の制御棒由来メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損に関する研究 |
| Title(English) | Collapse Behavior of Stainless Steel by Molten Metallic Corium in BWR during Severe Accident |
| 著者(和文) | 墨田岳大 |
| Author(English) | Takehiro Sumita |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11191号,<br>授与年月日:2019年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:小林 能直,小原 徹,加藤 之貴,竹下 健二,吉田 克己 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11191号,<br>Conferred date:2019/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 30 年度　学位論文

# 沸騰水型軽水炉過酷事故時の制御棒由来メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損に関する研究

# Collapse Behavior of Stainless Steel by Molten Metallic Corium in BWR during Severe Accident

東京工業大学 物質理工学院

材料系 原子核工学コース

墨田岳大

指導教員：小林能直　教授

# 目次

1. 緒論……1
1.1. 福島第一原子力発電所過酷事故 ……2
1.2. 過酷事故(SA)とは ……3
1.3. 沸騰水型軽水炉(BWR)での SA 進展 ……5
1.4. 本研究におけるコリウムやデブリの定義…… 11
1.5. これまでの SA 研究…… 12
1.6. これまでの SS，$B_4C$ 研究…… 15
1.6.1. 総合試験 …… 15
1.6.2. 個別効果試験 …… 17
1.7. 本研究の目的および本論文の構成 …… 18

2. メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損形態検討……29
2.1. 緒言……30
2.2. 実験方法……30
2.2.1. 制御棒由来メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 合金)の作製……30
2.2.2. 結晶粒径を調整した SS 棒状試験片の作製……32
2.2.3. 浸漬実験 ……33
2.2.4. 反応界面の組織観察，元素分析……35
2.3. 結果と考察……37
2.3.1. SS 棒状試験片の平均結晶粒径測定……37
2.3.2. 組織観察による破損形態の検討……38
2.3.3. SS 結晶粒径が破損速度に及ぼす影響(マクロ視点での破損解析) 44
2.3.4. 化学的溶解速度の検討(ミクロ視点での破損解析)……43
2.3.4-1. みかけの拡散係数算出方法の検討……43
2.3.4-2. 温度差に起因する対流……45
2.3.4-3. 結晶粒の脱落に起因する対流……47
2.3.4-4. SS-$B_4C$ 融体中の B のみかけの拡散係数の算出……49
2.3.4-5. 得られた拡散係数に基づいた破損形態の決定 ……53
2.4. 結言……59

3. ステンレス鋼結晶粒界へのメタル系コリウムの浸潤挙動評価……65
3.1. 緒言……66
3.2. 実験方法……66
3.2.1. 制御棒由来メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 合金)の作製……66
3.2.2. 結晶粒径を調整した SS 棒状試験片の作製……68
3.2.3. 浸漬実験……68
3.2.4. 反応界面の組織観察，元素分析……69
3.3. 結果と考察……70
3.3.1. 浸漬後の反応界組織観察……70
3.3.2. SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体浸潤挙動評価……72
3.3.2-1. 浸潤挙動の評価方法……72
3.3.2-2. 粒界拡散係数の算出方法……72
3.3.2-3. SS-$B_4C$ 融体の浸潤量評価……76
3.3.2-4. SS 粒界への浸潤メカニズム($L_{\mathrm{infiltrate}}$ /$L_{\mathrm{interface}}$)の考察……83
3.3.2-5. 粒界拡散係数の算出……85
3.3.3. 融体中 B，C が浸潤挙動に及ぼす影響……87
3.4. 結言……88

4. 動的条件下におけるメタル系コリウムによるステンレス鋼の破損挙動評価…91
4.1. 緒言……92
4.2. 実験方法……92
4.2.1. 制御棒由来メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 合金)の作製……92
4.2.2. 結晶粒径を調整した SS 棒状試験片の作製……94
4.2.3. 回転浸漬装置……95
4.2.4. 回転浸漬実験……96
4.3. 結果と考察……96
4.3.1. 回転浸漬時の SS-$B_4C$ 融体の流れ……96
4.3.2. 動的条件下における SS 固相破損界面の観察……98
4.3.3. 動的条件下における破損速度の算出…… 100

4.3.4.　破損速度の評価 …… 104
4.3.4-1.　経験式を用いた破損速度の評価 …… 104
4.3.4-2.　他の回転浸漬実験系との比較 …… 106
4.3.5.　温度変化が破損速度に及ぼす影響 …… 108
4.3.6.　動的条件下における融体中 B，C が破損速度に及ぼす影響 …… 112
4.4.　結言 …… 113

5.　メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損モデル構築 …… 119
5.1.　緒言 …… 120
5.2.　既存のモデル(物質移動からの考察) …… 120
5.3.　破損挙動のモデル化 …… 125
5.3.1.　コロージョン・エロージョンによる破損メカニズム …… 125
5.3.2.　外力による結晶粒脱落(コロージョン)の促進 …… 127
5.4.　破損速度の定式化 …… 133
5.5.　結言 …… 136

6.　研究成果の事故炉への適用検討と安全提言 …… 141
6.1.　緒言 …… 142
6.2.　SA を生じた BWR への本研究成果の適用 …… 142
6.2.1.　融体中他元素が破損挙動に及ぼす影響 …… 144
6.2.2.　SA を生じた事故炉への適用可能性 …… 149
6.3.　SS-$B_4C$ 合金中 B 濃度定量方法の検討 …… 154
6.3.1.　実験方法 …… 155
6.3.2.　結果と考察 …… 160
6.4.　将来の原子炉安全性向上のための提言 …… 163
6.5.　結言 …… 166

7.　結論 …… 171

東京工業大学　物質理工学院　材料系　原子核工学コース　小林能直研究室　墨田岳大　学位論文
沸騰水型軽水炉過酷事故時の制御棒由来メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損に関する研究

# 第 1 章
# 緒論

# 1.　緒論

## 1.1.　福島第一原子力発電所過酷事故

2011 年 3 月 11 日の東北地方太平洋沖地震，および地震に伴う津波により，東京電力福島第一原子力発電所(1F)は過酷事故(シビアアクシデント，SA)に至った．地震の発生を受けて，運転中であった 1F の 1 号機から 3 号機の三つの原子炉が自動停止，遮断機の損傷などで同時にすべての外部電源を喪失したものの, 非常用ディーゼル発電機が起動した．ところが，その後の津波により非常用ディーゼル発電機などが冠水したため，すべての非常用発電機が停止，全交流電源を喪失した．その後，1~3 号機で様々な対応がとられたものの，三つの原子炉で冷却機能の喪失により炉心が露出，炉内温度が上昇し炉心溶融に至った[1–3].

1F のみならず， SA を起こした事故炉の廃止措置を適切に進めるため，また，今後の原子炉や高速炉などの安全性向上のためには，例えば，炉内状況の破損予測や事故進展の推定のため, SA 時に生じる事象を解明することが重要である. 本研究では, 特に, SA 時の原子炉材料間の破損反応に注目する.

## 1.2.　過酷事故(SA)とは

過酷事故(SA)は「設計基準事象を大幅に超える事象であって，安全設計の評価上想定された手段では適切な炉心の冷却または反応度の制御ができない状態であり，その結果炉心の重大な損傷に至る事象」と定義されている[4,5].

1954 年 6 月に出力 6000 kW の実用原子炉として旧ソビエト連邦のオブニンスク発電所が運転開始して以来，約 60 年間，世界の原子力発電所で SA が発生した事例は過去に 3 回である[2]. 1979 年 3 月，米国ペンシルバニア州に設置されている加圧水型(PWR)のスリー・マイル・アイランド(TMI)原子力発電所 2 号炉(TMI-2)での事故，1986 年 4 月の旧ソ連邦に設置されている黒鉛減速軽水冷却型(減速も冷却も軽水)のチェルノブイリ原子力発電所 4 号機での事故，そして 2011 年 3 月の沸騰水型(BWR)の 1F での事故である．表 1. 1 に国際原子力事象評価尺度(International Nuclear Event Scale, INES)を示す[6,7]. 1F 事故はレベル 7 の深刻な事故に位置付けられ，チェルノブイリ事故と同等の最悪の事故と暫定的に認定されている[8,9].

表 1.1　国際原子力事象評価尺度 ([6,7]を参考に作成)

| | レベル | 評価例<br>(INES の公式評価でないものを含む) |
|---|---|---|
| 事故 | **7**<br>深刻な事故 | チェルノブイリ原子力発電所事故<br>(1986 年)<br>福島第一原子力発電所事故<br>(2011 年，暫定) |
| | **6**<br>大事故 | キュシュテム再処理施設事故<br>(1957 年) |
| | **5**<br>広範囲な影響を伴う事故 | ウィンズケール原子力発電所事故<br>(1957 年)<br>TMI 原子力発電所事故(1979 年) |
| | **4**<br>局所的な影響を伴う事故 | JCO ウラン加工工場臨界事故<br>(1999 年) |
| 異常な事象 | **3**<br>重大な異常事象 | 旧動燃アスファルト固化処理施設<br>火災爆発事故(1997 年) |
| | **2**<br>異常事象 | 美浜発電所 2 号炉蒸気発生器<br>伝熱管損傷事故(1991 年) |
| | **1**<br>逸脱 | 美浜原子力発電所 3 号機<br>二次系配管破損事故(2004 年) |
| 尺度未満 | **0**<br>尺度未満 | (安全上重要でない事象) |
| | 評価対象外 | (安全に関係しない事象) |

## 1.3. 沸騰水型軽水炉(BWR)での SA 進展

図 1. 1 に BWR 模式図と使用される材料を，図 1. 2 に BWR 燃料集合体の模式図を示す[10,11]．BWR 燃料集合体では，二酸化ウラン($UO_2$)ペレットとジルカロイ被覆管からなる，長さ約 4 m の燃料棒が，数十本ごとにジルカロイ製のチャンネルボックス内に装荷され，燃料集合体を構成している[5]．燃料棒の上下端と中間には，燃料棒を固定するためのステンレス鋼(Stainless Steel，SS)製のタイプレートやジルカロイ製のスペーサーグリッドが取り付けられている[12]．4 体の燃料集合体ごとに，制御棒ブレードが十文字型に配置されている．制御棒ブレードは，中性子吸収材($B_4C$)が SS 製の制御棒被覆管内に充填され，さらにその外側が SS 製のシースで囲まれている．1F の場合，一つのコントロールブレードは 7 kg の $B_4C$ と 93 kg の SS を含む[13].

一方，PWR 燃料集合体は，燃料棒，インコネル製のスペーサーグリッドと上下部ノズルから構成される．制御棒は，中性子吸収材として銀―インジウム―カドミウム(Ag-In-Cd)合金と SS 被覆管が使用されている[14].

ここでステンレス鋼の略称について，日本の鉄鋼分野では“SUS”が略称として用いられる. 一方, 原子力分野では慣例的に“SS”が用いられる. 日本工業規格(Japanese Industrial Standard，JIS)ではステンレス鋼材を材料記号として“SUS”で表し，“SS”は一般構造用圧延鋼材を指すが，本論文は，原子力分野の慣例に則り，ステンレス鋼の略称として“SS”を用いる.

表 1. 2 に TMI-2(PWR)と 1F(BWR)での事象推移の差を示す[1,14]．BWR での SA 事象推移については，PWR の TMI-2 のような事例がないため，不明な点が多いが，主に，炉心溶融，溶融物の移行，容器破損，という過程から以下のように説明される[14–17].

冷却材の供給不足により，崩壊熱により冷却材が沸騰，水位が低下し，上部から燃料棒の露出が始まる(Loss of Coolant Accident, LOCA)．冷却水の供給不足が継続すると，炉内の除熱能が低下し，水量低下と燃料温度の上昇がさらに進む．このとき崩壊熱により燃料棒の温度が上昇，輻射により制御棒やその他の炉心構成材料の温度も上昇する．燃料温度が約 1273 K を超えると，ジルカロイと水蒸気の反応により，非常に大きな反応熱を伴う酸化反応を生じる．この反応により，燃料温度が一気に上昇する．燃料表面温度が約 1473 K に到達するまでは 2~4 K/s の昇温速度で，約 1473 K を超えると，8~10 K/s

という大きな昇温速度で燃料温度が上昇する(ランナウェイ).

ランナウェイ以降の事象は急速に進むため，そのメカニズムは不明な点が多い．この温度域では制御棒($B_4C$/SS)，燃料棒($UO_2$/ジルカロイ)，その他炉内構造材料(SS 等)が相互に反応し，一部溶融する．これら溶融物は構造材料を巻き込み，破損させながら下部ヘッド等，圧力容器下部へ移行する．損傷が拡大し，炉心内部では溶融プールを形成する可能性もある．その後，溶融物により圧力容器が破損し，一部溶融物は格納容器下部へ移行する．

図 1. 3 に炉心構成材料間の液相形成温度の指標を示す[17,18]．事故が発生して炉心が過熱すると，はじめに制御棒($B_4C$)が，制御棒被覆管(ステンレス鋼，SS)と共晶溶融反応により，SS の融点以下で液化して流下する[19–21]．さらに温度が上昇すると，燃料棒被覆管(ジルカロイ)や燃料棒($UO_2$)も $UO_2$ の融点以下で液化し[22]，制御棒と同様に，炉心下部へ落下していく．ここで特に，制御棒($B_4C$)と制御棒被覆管(SS)の共晶溶融反応により生じる SS-$B_4C$ 融体が福島の事故以来注目され問題となっている[23,24].

BWR(電気出力 1000 MW 級)では $B_4C$ 中性子吸収材と SS の初期装荷量はそれぞれ約 1200 kg と約 17000 kg であり，燃料集合体総重量のわずか約 0.6 %と約 8%と，炉心において小さな重量割合である[25]．しかしながら，制御棒および制御棒被覆管は， $UO_2$ やジルカロイの融点よりも低い温度範囲で溶融し，さらに，BWR では制御棒が燃料集合体の間に配置されているため, 制御棒溶融過程が燃料溶融の全過程やその後の事故シナリオに影響を及ぼす可能性があると考えられている[14,15,21].

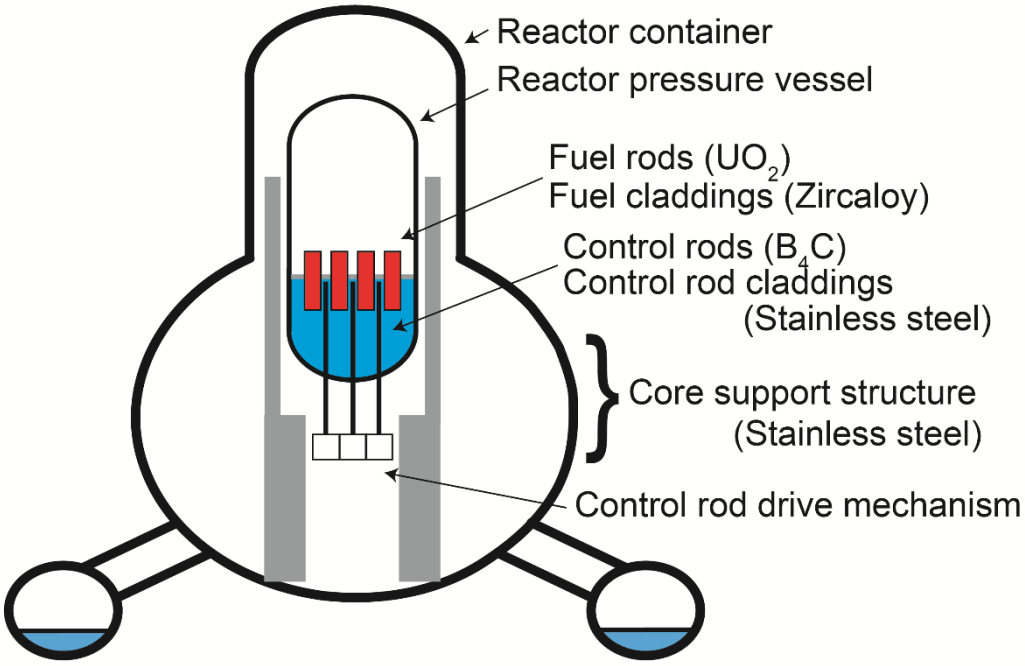



図 1. 1　BWR 模式図と使用される材料

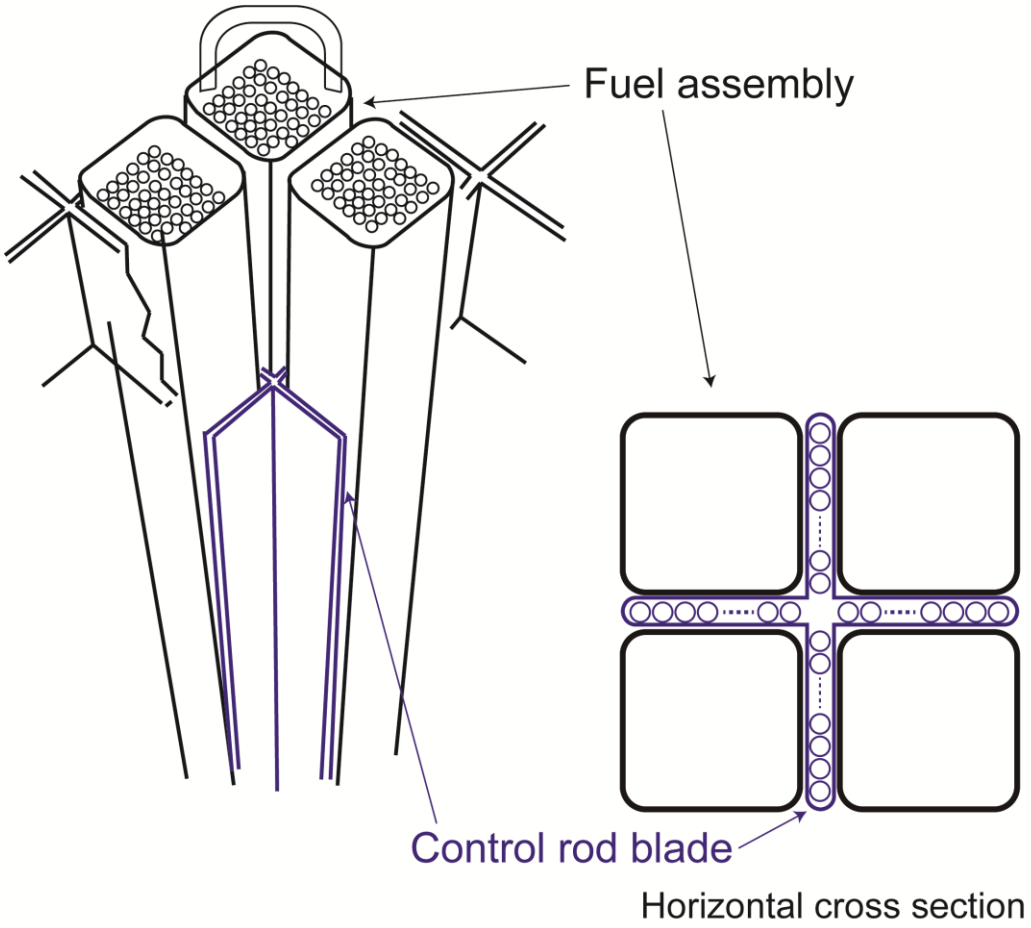



図 1. 2　BWR 燃料集合体の模式図 ([11]を参考に作成)

表 1. 2　TMI-2(PWR)と 1F(BWR)での事象推移の差 ([1]を参考に作成)

| | | **TMI-2 (PWR)** | **1F (BWR)** | **影響を検討する際の視点** |
|---|---|---|---|---|
| 構造材料 | 燃料構造 | スペーサーグリッド | チャンネルボックス | • 炉内にジルカロイ量が多く，溶融燃料中 Zr 濃度が高い？<br>• ホウ素と Fe との共晶溶融反応が事故進展に影響? |
| | 制御棒 | Ag-In-Cd 制御材 /SS 被覆 | $B_4C$ 制御材 /SS 被覆 | |
| 炉内構造 | 炉容器下部構造 | 炉心支持板, 計装案内管など | 炉心支持板, 制御棒案内管, 駆動軸など | • 炉容器下部構造の鋼材の量が多い.<br>• 溶融物による圧力容器の貫通に影響？ |
| 事象進展 | 溶融継続時間 | 1~2 時間 | 数時間 | • 炉内の溶融領域が大きい？<br>• 圧力は冶金学的な反応には大きく影響しない？<br>• 海水成分の挙動は不明 |
| | 圧力 | >50 気圧 | 大気圧~数気圧 | |
| | 海水注入 | なし | あり | |

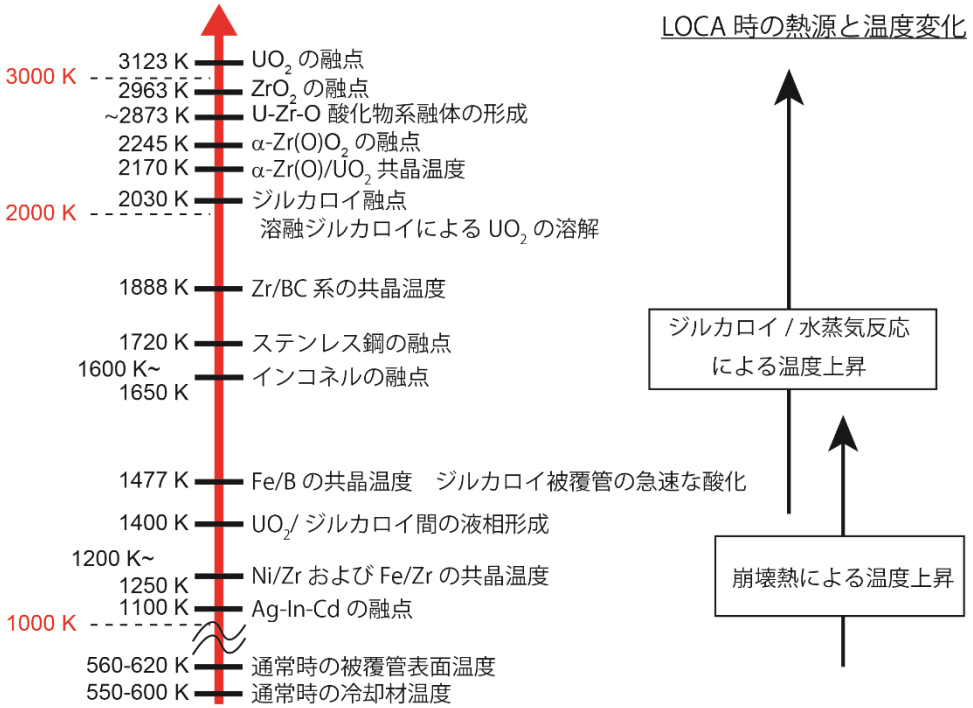



図 1. 3　炉心構成材料間の液相形成温度の指標 ([17,18]を参考に作成)

## 1.4. 本研究におけるコリウムやデブリの定義

1F 事故では，原子炉の炉心が溶融して，その一部あるいは大半が格納容器の底部に移行したものと考えられている．炉心が溶融してできる物質が固化したものは，国内では“燃料デブリ”と呼ばれることが多い．燃料デブリは特定の物質の名称ではなく，炉心が溶融し，固化してできる様々な物質の総称名である[26]．なお，固化する前の溶融した状態では，“炉心溶融物質”あるいは“コリウム”と呼ばれる[26]．原子力学会はデブリ，コリウムを以下のように定義している(学会事故調最終報告書[27]用語集[28]より).

- コリウム「原子炉で炉心溶融事故が発生した際に生じる炉心溶融物をいう．（以下に示す「デブリ」と混同して使われる場合もある）」
- デブリ「原子炉で炉心溶融事故が発生した際，炉心が崩壊してできた固体状，液体状のものの総称である．」

BWR の SA 時には，事故初期に形成する制御棒由来の SS-$B_4C$ 金属融体，燃料棒由来の U-Zr-O 酸化物融体，溶融プール形成後の U-Zr-O 融体が成層化した時に形成する，少量の金属 U と Zr を含有した溶融鋼，金属 U と Zr が濃化した溶融鋼，$UO_2$-$ZrO_2$ 酸化物融体など，種々の融体が形成する可能性がある[14,29–33]．本研究では，最初に形成し，炉内構造物を破損させる可能性のある，制御棒由来の SS-$B_4C$ 融体に注目する．

制御棒由来の金属融体は，“SS-$B_4C$ 共晶溶融物”，“制御棒融体”，“SS-$B_4C$ eutectic melt”，“control rod melt”，“absorber melt”，“molten $B_4C$ bearing mixtures”，“$B_4C$-SS molten mixtures”と，様々に呼称されるが，本論文ではメタル系コリウム(metallic corium)，または，SS-$B_4C$ 融体(SS-$B_4C$ melt)と呼称する[19,24,34–37].

ここで TMI-2 事故以後，PWR の SA 研究として，研究対象となっている，燃料棒由来の U-Zr-O 系コリウムについて述べる必要がある．形成した燃料棒由来の酸化物系コリウム(U-Zr-O 融体)は時間がたつ(~数時間)と成層化することが報告されている[31,38]．このとき，燃料棒由来のコリウムが成層化した後にできる金属融体(Steel-U-Zr)は，コリウム中の金属層(metallic part/phase of corium)[31,39]，と呼称されることがあるが，本研究で取り扱う制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)とは異なるものである．ただし今後，BWR の SA 研究が進み，成層化した後にできる金属層中に分配される B 濃度が明らかになれば，これらは同じものになる可能性がある(詳細は第 6 章に記述).

## 1.5. これまでの SA 研究

原子炉の安全性を高めるため，また，SA を生じた事故炉の廃止措置を進めるためには，SA 時に生じる原子炉内での複雑な現象を把握する必要がある．TMI-2 事故以後，軽水炉の SA の関心が世界的に高まり，1980 年~90 年代にかけて，SA 研究がすすめられた[14,40,41]．SA 時の炉内の状態は，多くの物理・化学現象が混ざりあった結果であり，適切な SA 事象解析のためには，様々な現象を考慮する必要がある[14]．そのため SA 研究は広い分野で行われており，例えば，炉心の溶融進展，原子炉圧力容器の健全性，溶融炉心と冷却材との相互作用，格納容器内挙動，ソースターム(環境に放出される核分裂生成物の種類と量)挙動，SA 対策の有効性，SA 解析コードの開発に関する研究など，多岐にわたる[14].

SA 研究は，総合試験と個別効果試験(分離効果実験)に大別される．総合試験とは SA 時の燃料破損．溶融進展過程や FP 放出挙動を調べるために，照射済燃料棒や燃料集合体を加熱するものである[42]．個別効果試験とは温度や雰囲気を正確に制御できる環境下での試験である．表 1. 3 表 1. 4 に代表的な SA 研究を示す[1,14,23,33,42,43]．SA 時には多くの材料間で化学的な反応が生じることが予想され，これまでにも多くの研究が行われてきた．特に，$UO_2$ とジルカロイは，炉心重量の大部分を占めるため，数多くの研究がある[44–47]．ここで SA 研究の多くが TMI-2 に起因していることもあり，既往研究の大半が PWR に関する研究である．$B_4C$ については，BWR 特有の材料であることも影響してか，特に基礎研究による知見が不足している[21]．1F 事故以来，個別効果試験では $B_4C$ に着目した研究も増えてきた．次項にこれまでに総合試験や個別効果試験から得られた SS，$B_4C$ に関する知見，特に SS-$B_4C$ 融体に関する知見をまとめる．

表 1. 3　代表的な SA 研究

| 試験名 | 年代 | 調査対象 | $B_4C$ 制御棒の有無 | Reference |
|---|---|---|---|---|
| PBF-SFD | 1982-1985 | 燃料溶融，FP 放出 | なし | [48] |
| NIELS | 1982-1986 | 燃料溶融 | なし | [43] |
| STEP | 1984-1985 | FP 放出 | なし | [49] |
| ACRR-DF | 1984-1992 | 炉心損傷, | 一部試験で使用 | [50,51] |
| LOFT-LP-FP | 1984-1985 | 燃料溶融，FP 放出 | なし | [52] |
| ACRR-ST | 1985-1989 | FP 放出 | なし | [43] |
| FLHT | 1985-1987 | 燃料溶融 (フルスケール) | なし | [43] |
| SCARABEE-BF | 1985-1988 | 溶融プール評価 | なし | [43,53,54] |
| Phébus-SFD | 1986-1989 | 燃料溶融，FP 放出 | なし | [43] |
| CORA | 1987-1993 | 燃料溶融 | 一部試験で使用 | [55,56] |

([1,14,23,33,42,43]を参考に作成)

表 1.4　代表的な SA 研究(続き)

| 試験名 | 年代 | 調査対象 | $B_4C$ 制御棒の有無 | Reference |
|---|---|---|---|---|
| VERCORS | 1989-2002 | FP 放出 | なし | [57,58] |
| ACRR-MP | 1989-1992 | $UO_2$-$ZrO_2$ デブリベッドの溶解 | なし | [43] |
| FARO-LWR | 1991-1999 | $UO_2$-$ZrO_2$ コリウムの反応 | なし | [43,59] |
| Phébus-FP | 1993-2004 | 溶融進展，FP 放出 | 一部試験で使用 | [60,61] |
| XR | 1993-1996 | BWR 金属融体の排出挙動 | 使用 | [62] |
| CODEX | 1995-2002 | 溶融進展 | 一部試験で使用 | [43,63] |
| QUENCH | 1997- | 冠水時の挙動 | 一部試験で使用 | [64,65] |
| BECARRE | 2001-2010 | 制御棒の崩壊 | 使用 | [36] |

([1,14,23,33,42,43]を参考に作成)

## 1.6. これまでの SS，$B_4C$ 研究

### 1.6.1. 総合試験

ACRR-DF 実験は，最初の BWR 炉型での炉内総合試験である．実験から，温度 1520~1570 K の間で SS と $B_4C$ が共晶溶融反応により融体を形成，その後融体の下方への移行が確認された[35,50].

CORA 実験では，1500 K 前後での SS-$B_4C$ 共晶溶融反応，および，形成した溶融物がチャンネルボックスを突き破って燃料被覆管と反応することが確認された[35,62].

CORA 実験の後継として行われた QUENCH 実験では，PWR に用いられる Ag-In-Cd 制御棒を用いた場合よりも，$B_4C$ を用いた場合のほうが，炉心溶融が促進されることが報告された[34].

Phebus-FP 実験では，QUENCH 実験と同様に，$B_4C$ 制御棒の存在により，PWR で使用される Ag-In-Cd 制御棒よりも破損が促進されることが確認された[24,60].

XR 実験では，Dry Core 状態での炉心溶融過程の調査を目的として，燃料棒と $B_4C$ 制御棒から構成される試験体の上部から, ワイヤ状の Zr と SS・$B_4C$ を高周波誘導加熱し，融体を落下させた．結果，融体は構造物間を通って下部プレナムに落下し一部の閉塞が確認された[62,66].

ロシア型 PWR(制御材として $B_4C$ を使用)でのシビアアクシデントを想定した CODEX 実験では，$B_4C$ の存在によるガス($H_2$，CO，$CO_2$，$CH_4$ など)放出挙動の調査を目的として実験が行われた．実験から，一部の SS 被覆管が $B_4C$ との共晶溶融により破損し，露出した $B_4C$ の酸化反応が報告された[43,63].

欧州加圧水型炉 EPR(制御材として $B_4C$ を使用)でのシビアアクシデントを想定した BECARRE 実験では, SS 被覆管とジルカロイ制御棒案内管に入った $B_4C$ ペレットを 1953 K まで加熱し，粘性が低い SS-$B_4C$ 共晶溶融物が制御棒被覆管と $B_4C$ ペレット間を流下し，制御棒下部(1073~1173 K)付近で固化することが報告された[36].

最新の CLADS-MADE-01 試験では, 制御棒温度が 1447 K に達すると, 制御棒内部で, SS-$B_4C$ 溶融物が形成し，短時間で冷却材流路に流出，チャンネルボックスなど構造物と接触することが報告された[19].

以上のように，大型の試験では，$B_4C$ を対象とした実験は少ないものの，$B_4C$ の存在により炉内の損傷が促進されることが報告された．しかしながら，いずれの結果も定性的であり，定量的な知見は限られている．

### 1.6.2. 個別効果試験

$B_4C$ と SS の固相間反応については，温度範囲 1073~1823 K で基礎的データが収集されており，1473 K で界面に局所的に液相が形成されること，1473 K と 1498 K の間で急激に反応速度が増加し, それ以上の温度では急速に液相形成反応が進行することなどが報告されている[21,25,67–69].

永瀬[21]は $B_4C$/ジルカロイ，$B_4C$/SS，$UO_2$/(SS+ジルカロイ)，$UO_2$/ジルカロイ,などで固相間の反応速度を比較し，BWR では約 1480 K 以上では $B_4C$/SS が大きな反応速度を持つことを報告した．また，ジルカロイと SS は BWR の炉心構成材料であるが，損傷を受けていない炉心形状においてこれらは構造的に接触していないため，BWR 炉心において最初に形成する液相は SS-$B_4C$ 融体であり，SS-$B_4C$ 融体が BWR 集合体溶融過程で大きな影響を及ぼす可能性に言及した.

その後 SS と $B_4C$ 間の反応は 1073 K から熱力学的には生じうるが，固相間の反応のため反応速度が遅いこと，約 1273 K を超えると液相の形成が始まり，1523 K を超えるとその反応速度が顕著になることが報告された[36,70].

Steinbrück ら[71]は $B_4C$ ペレットと SS 試料の接触反応実験を行い, 1mass%$B_4C$ で 1523 K，5 min 加熱した実験において，定性的ではあるが，SS と $B_4C$ 間の液相形成反応は速いことを示した.

ほかにも，SS/$B_4C$/ジルカロイ固相間の高温反応試験では，酸化雰囲気ではジルカロイ表面に形成する酸化皮膜によりジルカロイの溶融は阻害されること，SS 表面に形成する酸化皮膜は SS 溶融の障害にはならないこと，不活性または還元雰囲気下では SS, $B_4C$，ジルカロイはともに融体を形成することが報告されている[72–74]．また，$B_4C$/SS 固相間の共晶溶融の反応速度は, $B_4C$/ジルカロイ固相間の反応速度よりも 2 桁程度速いことが報告されている[69].

以上のように，基礎的な個別効果試験では，SS と $B_4C$ の固相間反応に関する研究が進められており，BWR 炉心損傷を考えるうえで，SS-$B_4C$ 融体が重要であることが示された.

## 1.7. 本研究の目的および本論文の構成

以上に述べられたように，BWR の SA では，制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)が最初に形成し, その後の事故進展に大きな影響を及ぼすと考えられている．ところが，これまでに行われた研究の多くは，固相間の反応(SS/$B_4C$，SS/ジルカロイ，$B_4C$/ジルカロイ，SS/$B_4C$/ジルカロイなど)に関する調査がほとんどであり，溶融物と構造材料間の反応に着目した研究は少ない[20,25,67,71,75]．制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)による構造物の破損に関する研究例は少なく, 定量的な報告は非常に限られており，いまだコリウムの組成，B 濃度，物性など，不明な点が多い[24,76].

SS-$B_4C$ 融体に関する過酷事故研究は，例えば事故シナリオの把握につながる．事故シナリオの把握は，燃料デブリの性状把握(制御棒由来のデブリと燃料棒由来のデブリの分布や反応など)や燃料デブリ取り出し時の臨界安全(燃料デブリ中ほう素の分布など)などの観点からも重要である．また，SS-$B_4C$ 融体に関する過酷事故研究は，原子炉の安全性向上のためにも重要である.

$B_4C$ は原子炉の制御材として BWR，欧州加圧水型軽水炉(EPR)，ロシア型加圧水型原子炉(VVER)などで使用されているほか[66], ナトリウム冷却高速炉などにも使用される可能性がある[77]．SA を起こした事故炉の廃止措置を適切に進めるため，また，高速炉の安全評価のためにも，SS-$B_4C$ 融体による構造物破損のデータ取得は重要である[78–80].

そこで本研究は，制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)による炉内構造材料(SS 固相)破損挙動の解明を目的とした．具体的には，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損挙動の機構解明および種々の条件下での定量的な破損データの取得, 破損モデルの構築を目的とした．また，得られた知見から，SA を生じた事故炉への研究成果適用検討や，原子炉の安全性向上のための提言を行うことを目的とした.

以下に各章で取り扱う内容をまとめ，図 1. 4 に本論文の構成を示す.

第 1 章「緒論」では，研究背景，SA 研究や SS-$B_4C$ に関する既往研究，本研究の目的を述べた.

第 2 章「メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損形態検討」では，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損形態の解明を目的として，SS-$B_4C$ 融体中への SS 固相の浸漬実験

を行った．実験から本系の破損形態は，(1)SS 固相表面での SS/$B_4C$ 共晶溶融反応による化学的溶解(コロージョン)と，(2)SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤した後，結晶粒が固相バルクから脱落するコロージョン･エロージョンの二種類の破損形態があることを示唆した．速度論的解析から，SS-$B_4C$ 融体による固相 SS の破損形態は，コロージョン・エロージョンであることを明らかにした．

第 3 章「ステンレス鋼結晶粒界へのメタル系コリウムの浸潤挙動評価」では，コロージョン・エロージョンを引き起こす，SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤挙動(コロージョン)を明らかにすることを目的として，浸漬実験と解析を行った．実験から，融体の SS 結晶粒界への浸潤が，B の粒界拡散により表せること，その粒界拡散係数を見積もり，$10^{-5}$ $cm^2/s$ オーダーの値であることを明らかにした．得られた拡散係数を用いて，SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤速度式を提示した．

第 4 章「動的条件下におけるメタル系コリウムによるステンレス鋼の破損挙動評価」では，結晶粒の脱落を促進する，SS-$B_4C$ 融体の流れがある条件下での SS 固相破損挙動を明らかにすることを目的として，動的条件下での浸漬実験を行った．実験から，SS-$B_4C$ 融体と SS 固相間の相対速度に起因する粘性摩擦力により，結晶粒の脱落(エロージョン)が促進されることを明らかにした．また，浸漬温度を変えた実験から，本系での温度変化に対する律速過程は，結晶粒界での共晶溶融反応であることを明らかにした．

第 5 章「メタル系コリウムによるステンレス鋼破損モデル構築」では，第 3 章において明らかにした SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤挙動(コロージョン)と，第 4 章において明らかにした結晶粒の脱落(エロージョン)の知見を統合し，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損モデルの構築を試みた．また，本研究で得られた結果から，SS-$B_4C$ 融体の流速と SS 固相の結晶粒径をパラメータとした破損速度の予測式を提案した．

第 6 章「研究成果の事故炉への適用検討と安全提言」では，SA を起こした BWR として，1F を例に，本研究で得られた知見の適用可能性を検討している．また，今後の廃止措置研究に必要となる SS -$B_4C$ 合金中の B 濃度定量法の検討を行った．最後に本研究から得られた知見を応用し，制御材として $B_4C$ を使用する原子炉の安全性向上のため，SS 固相の結晶粒径，粒界工学，材料の反応性に注目した提言を行った．

第 7 章「結論」では，各章で得られた成果を総括し，本研究の結論を述べた．

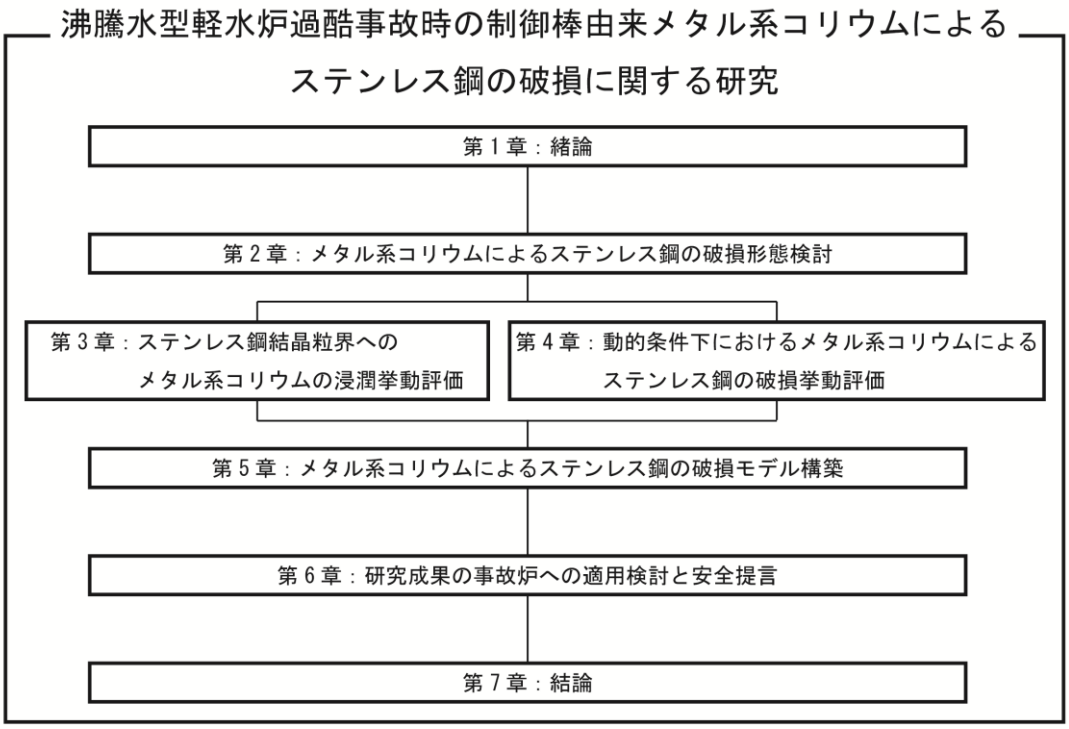

沸騰水型軽水炉過酷事故時の制御棒由来メタル系コリウムによる
ステンレス鋼の破損に関する研究
第 1 章：緒論
第 2 章：メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損形態検討
第 3 章：ステンレス鋼結晶粒界への
メタル系コリウムの浸潤挙動評価
第 4 章：動的条件下におけるメタル系コリウムによる
ステンレス鋼の破損挙動評価
第 5 章：メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損モデル構築
第 6 章：研究成果の事故炉への適用検討と安全提言
第 7 章：結論

図 1.4　本論文の構成

# 第 1 章の参考文献

[1] 核燃料部会溶融燃料サブワーキンググループ, 軽水炉のシビアアクシデントに関する核燃料研究の状況と課題, At.　J. At. Energy Soc. Japan = アトモス　日本原子力学会誌 / 日本原子力学会編集委員会 編. 56 (2014) 579–584.

[2] H. NARIAI, Development of Nuclear Power Reactors and the Actual Problems in Japan, TRENDS Sci. 20 (2015) 2_36-2_40. doi:10.5363/tits.20.2_36.

[3] 澤田隆, 東京電力（株）福島第一原子力発電所事故から学ぶ, 安全工学. 50 (2011) 367–373. doi:10.18943/safety.50.6_367.

[4] OECD Nuclear Energy Agency. Senior Group of Experts on Severe Accidents., Severe accidents in nuclear power plants, Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, 1986.

[5] 杉本純, シビアアクシデントとは (特集 シビアアクシデント入門 : 炉心が重大な損傷を受ける事象を解説), エネルギーレビュー = Energy Rev. 35 (2015) 7–10.

[6] 日本原子力文化財団一般財団法人, 原子力・エネルギー図面集, 2013.

[7] 環境省, 放射線による健康影響などに関する統一的な基礎資料(平成26年度版) 第2章, 2013.

[8] T.E.P.C. Holdings, Press Release (Apr 12,2011) Level 7 Rating for the Incident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station due to Tohoku-Chihou-Taiheiyou-Oki Earthquake on INES (International Nuclear Event Scale), Holdings, Tokyo Electr. Power Co. (2011). http://www.tepco.co.jp/en/press/corp-com/release/11041212-e.html.

[9] K. Shozugawa, N. Nogawa, M. Matsuo, Deposition of fission and activation products after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident, Environ. Pollut. 163 (2012) 243–247. doi:10.1016/J.ENVPOL.2012.01.001.

[10] T. Sumita, K. Urata, Y. Morita, Y. Kobayashi, Dissolution behavior of core structure materials by molten corium in boiling water reactor plants during severe accidents, J. Nucl. Sci. Technol. 55 (2018) 267–275. doi:10.1080/00223131.2017.1394234.

[11] United States National Regulatory Commission Technical Training Center, Reactor Concepts Manual Boiling Water Reactor Systems, (n.d.) 1–18. https://www.nrc.gov/docs/ML1209/ML120970422.pdf (accessed October 31, 2018).

[12] 神田誠, 梅田賢治, 三宅修平, 清水建男, 一宮正和, 山下清信, 望月弘保, 与能本泰介, 岡芳明, 原子力プラント工学, オーム社, 2009.

[13] M. Steinbrück, Influence of boron carbide on core degradation during severe accidents in LWRs, Ann. Nucl. Energy. 64 (2014) 43–49. doi:10.1016/j.anucene.2013.09.027.

[14] B.R. Sehgal, Nuclear Safety in Light Water Reactors, Elsevier, 2012. doi:10.1016/C2010-0-67817-5.

[15] 倉田正輝, 炉心溶融 (特集 シビアアクシデント入門 : 炉心が重大な損傷を受ける事象を解説), エネルギーレビュー = Energy Rev. 35 (2015) 11–15.

[16] 山本章夫, 事故進展シナリオの推定と教訓, エネルギーレビュー = Energy Rev. 33 (2013) 10-.

[17] F. Nagase, Subjects on Criticality Safety for Fuel Debris Retrieval: Knowledge and consideration about characteristics of fuel debris, J. At. Energy Soc. Japan. 56 (2014) 235–239.

[18] P. Hofmann, Current knowledge on core degradation phenomena, a review, J. Nucl. Mater. 270 (1999) 194–211. doi:10.1016/S0022-3115(98)00899-X.

[19] A. Pshenichnikov, S. Yamazaki, Y. Nagae, M. Kurata, Focusing the test strategy of CLADS-MADE-01 and first results of the BWR control blade degradation test, in: Second TITECH-CRIEPI-JAEA Jt. Work., 2018. doi:10.13140/RG.2.2.20669.15845.

[20] M. Steinbruck, A. Meier, E. Nold, U. Stegmaier, Degradation and oxidation of B4C control rod segments at high temperatures, 2004.

[21] 永瀬文久, 軽水炉シビアアクシデント時の炉心構成材料の高温反応に関する基礎的研究, 東北大学, 1997. http://id.ndl.go.jp/bib/000000307005.

[22] M.S. Veshchunov, A.M. Volchek, On the kinetics of UO2 interaction with molten zircaloy at high temperatures, J. Nucl. Mater. 188 (1992) 177–182. doi:10.1016/0022-3115(92)90467-Y.

[23] M. Kurata, M. Barrachin, T. Haste, M. Steinbrueck, Phenomenology of BWR fuel assembly degradation, J. Nucl. Mater. 500 (2018) 119–140. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.12.004.

[24] F.G. Di Lemma, S. Miwa, M. Osaka, Boron Release Kinetics from Mixed Melts of Boron Carbide , Stainless Steel and Zircaloy - A Literature Review on the Behavior of Control Rod Materials under Severe Accidents -, JAEA-Review. 007 (2016) 1–36. doi:10.11484/jaea-review-2016-007.

[25] F. Nagase, H. Uetsuka, T. Otomo, Chemical interactions between B4C and stainless steel at hightemperatures, J. Nucl. Mater. 245 (1997) 52–59. doi:10.1016/S0022-3115(96)00747-7.

[26] 尾形孝成, 徹底分析 「燃料デブリ」とは, エネルギーレビュー = Energy Rev. 37 (2017) 38–41. https://ci.nii.ac.jp/naid/40021318388/.

[27] 日本原子力学会東京電力福島第一原子力発電所事故に関する調査委員会, 福島第一原子力発電所事故その全貌と明日に向けた提言: 学会事故調最終報告書, 丸善出版, 2014.

[28] 日本原子力学会, 学会事故調 最終報告書 付録 1.用語集, (2014). http://www.aesj.or.jp/jikocho/furoku.html (accessed October 30, 2018).

[29] J.M. Seiler, B. Tourniaire, A phenomenological analysis of melt progression in the lower head of a pressurized water reactor, Nucl. Eng. Des. 268 (2014) 87–95. doi:10.1016/j.nucengdes.2013.12.043.

[30] V.G. Asmolov, S. V Bechta, V.B. Khabensky, V. V Gusarov, V.Y. Vishnevsky, S.Y. Kotova, V.N. Zagryazkin, E.K. Dyakov, V.F. Strizhov, N.P. Kiselev, Partitioning of U, Zr and FP between molten oxidic and metallic corium, in: Proceeding MASCA Semin. 2004, 2004: pp. 1–13.

[31] V. Khabensky, V.I. Almjashev, D. Bottomley, S. V Bechta, V.B. Khabensky, V.S. Granovsky, E. V Krushinov, S.A. Vitol, V. V Gusarov, V.I. Almiashev, D.B. Lopukh, W. Tromm, M. Fischer, G. Cognet, O. Kymäläinen, New Experimental Results on the Interaction of Molten Corium with Reactor Vessel Steel, in: Proc. 2004 Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants, 2004: pp. 1072–1081.

[32] D. Jacquemain, D. Vola, R. Meignen, J.-M. Bonnet, F. Fichot, E. Raimond, M. Barrachin, Past and Future Research at IRSN on Corium Progression and Related Mitigation Strategies in a Severe Accident, Nucl. Technol. 196 (2016) 161–174. doi:10.13182/NT16-13.

[33] IRSN, Research and development with regard to severe accidents in pressurised water reactors: Summary and outlook, 2007.

[34] M. Steinbrück, M. Große, L. Sepold, J. Stuckert, Synopsis and outcome of the QUENCH experimental program, Nucl. Eng. Des. 240 (2010) 1714–1727. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2010.03.021.

[35] X. Zheng, J. Ishikawa, H. Itoh, H. Tamaki, Y. Maruyama, Literature review on experiments and models associated with degradation and oxidation of boron carbide control material during severe accidents, JAEA-Review. 016 (2014) 1–40. doi:10.11484/JAEA-REVIEW-2014-016.

[36] O. de Luze, Degradation and oxidation of B4C control rod segments at high temperatures. A review and code interpretation of the BECARRE program, Nucl. Eng. Des. 259 (2013) 150–165. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2013.02.038.

[37] C. Dominguez, D. Drouan, Degradation in steam of 60 cm-long B4C control rods, J. Nucl. Mater. 451 (2014) 111–119. doi:10.1016/J.JNUCMAT.2014.03.040.

[38] J.M. Seiler, B. Tourniaire, F. Defoort, K. Froment, Consequences of material effects on in-vessel retention, Nucl. Eng. Des. 237 (2007) 1752–1758. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2007.03.007.

[39] V.I. Almjashev, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, S.Y. Kotova, E.V. Krushinov, A.A. Sulatsky, S.A. Vitol, V.V. Gusarov, F. Fichot, B. Michel, P. Piluso, R. Le Tellier, M. Fischer, C. Le Guennic, N. Bakouta, Experimental study of transient phenomena in the

three-liquid oxidic-metallic corium pool, Nucl. Eng. Des. 332 (2018) 31–37. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2018.03.004.

[40] T.J. Haste, B. Adroguer, U. Brockmeier, P. Hofmann, K. Müller, M. Pezzilli, In-Vessel Core Degradation in LWR Severe Accident: A State of the Art Report, Organ. Econ. Co-Operation Dev. - Nucl. Energy Agency, Comm. Saf. Nucl. Install. - OECD/NEA/CSNI. R(91)12 (1991).

[41] S.R. Kinnersly, J.N. Lillington, A. Porracchia, K. Soda, K. Trambauer, P. Hofmann, Y. Waarenpera, R.A. Bari, C.E.L. Hunt, J.A. Martinez, In-vessel core degradation in LWR severe accidents: a state of the art report to CSNI, NEA/CSNI/R 12. (1991).

[42] 日本原子力学会 核燃料部会，溶融事故における核燃料関連の課題検討ワーキンググループ 報告書, 2013.

[43] OECD/NEA, In-vessel core degradation code validation matrix update 1996-1999. Report by an OECD/NEA group of experts, 2001.

[44] P.J. Hayward, I.M. George, Dissolution of UO2 in molten Zircaloy-4 Part 3: Solubility from 2000 to 2500°C, J. Nucl. Mater. 232 (1996) 1–12. doi:10.1016/0022-3115(96)00200-0.

[45] P. Nikolopoulos, P. Hofmann, D. Kerwin-Peck, Determination of the interfacial energy and work of adhesion in the UO2/Zircaloy-4 diffusion couple, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 106–113. doi:10.1016/0022-3115(84)90014-X.

[46] D.R. Olander, The UO2-Zircaloy chemical interaction, J. Nucl. Mater. 115 (1983) 271–285. doi:10.1016/0022-3115(83)90318-5.

[47] P. Hofmann, D. Kerwin-Peck, UO2/Zircaloy-4 chemical interactions from 1000 to 1700°C under isothermal and transient temperature conditions, J. Nucl. Mater. 124 (1984) 80–105. doi:10.1016/0022-3115(84)90013-8.

[48] A. Sharon, Comparison Between the PBF-SFD Fuel Bundle and a BWR Channel Behavior in Degraded Conditions, in: Proc. 24th Natl. Heat Transf. Conf, 1987: pp. 6–9.

[49] L.J. Baker, R.L. Ritzman, J.K. Fink, R. Simms, B.J. Schlenger, J.E. Herceg, Summary results of the treat source term experiments project (STEP), in: Int. Eur. Nucl. Soc. Nucl. Soc. Meet. Therm. React. Saf., 1988: p. 10.

[50] R.O. Gauntt, R.D. Gasser, L.J. Ott, The DF-4 fuel damage experiment in ACRR with a BWR control blade and channel box, Division of Systems Research, Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, 1989. file://catalog.hathitrust.org/Record/003109962.

[51] R.O. Gauntt, R.D. Gasser, Results of the DF-4 BWR control blade-channel box test, Proc. Eighteenth Water React. Saf. Inf. Meet. (1990) 25–40.

[52] R.R. Hobbins, G.D. McPherson, A summary of results from the LOFT LP-FP-2 test and

their relationship to other studies at the power burst facility and of the three mile island unit 2 accident, in: OECD/LOFT Proj. Achiev. Signif. Results, 1991.

[53] S. Kondo, Current R and D status on material motion and interactions relevant to core disruptive accidents, in: IAEA/IWGFR Tech. Comm. Meet. Mater. Cool. Interact. Mater. Mov. Relocat. LMFRs, 1994: pp. 89–101.

[54] N. Kawata, H. Niwa, In-pile experimental facility needs for LMFR safety research, in: IAEA/IWGFR TCM Eval. Mater. Interact. Mater. Mov. Relocat. LMFR's, 1994: pp. 595–599.

[55] P. Hofmann, S.J.L. Hagen, V. Noack, G. Schanz, L.K. Sepold, Chemical-Physical Behavior of Light Water Reactor Core Components Tested Under Severe Reactor Accident Conditions in the CORA Facility, Nucl. Technol. 118 (1997) 200–224. doi:10.13182/NT118-200.

[56] G. Schanz, S. Hagen, P. Hofmann, G. Schumacher, L. Sepold, Information on the evolution of severe LWR fuel element damage obtained in the CORA program, Nucl. Mater. Fission React. (1992) 131–145. doi:10.1016/B978-0-444-89571-4.50021-9.

[57] Y. Pontillon, G. Ducros, P.P. Malgouyres, Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions VERCORS experimental programme—Part 1: General description of the programme, Nucl. Eng. Des. 240 (2010) 1843–1852. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2009.06.028.

[58] G. Ducros, P.. Malgouyres, M. Kissane, D. Boulaud, M. Durin, Fission product release under severe accidental conditions: general presentation of the program and synthesis of VERCORS 1–6 results, Nucl. Eng. Des. 208 (2001) 191–203. doi:10.1016/S0029-5493(01)00376-4.

[59] D. Magallon, A. Annunziato, M. Corradini, Debris and pool formation/heat transfer in FARO-LWR: experiments and analyses, in: Proc. Work. in-Vessel Core Debris Retent. Cool., 1999: pp. 111–122.

[60] M. Barrachin, O. de Luze, G. Repetto, Late phase fuel degradation in the Phébus FP tests, Ann. Nucl. Energy. 61 (2013) 36–53. doi:10.1016/J.ANUCENE.2013.03.041.

[61] O. de Luze, M. Barrachin, G. Repetto, Early phase fuel degradation in Phébus FP: Initiating phenomena of degradation in fuel bundle tests, Ann. Nucl. Energy. 61 (2013) 23–35. doi:10.1016/J.ANUCENE.2012.10.026.

[62] R.O. Gauntt, L.L. Humphries, Final results of the XR2-1 BWR metallic melt relocation experiment, United States, 1997. doi:10.2172/531083.

[63] Z. Hózer, Summary of the Core Degradation Experiments CODEX, in: EUROSAFE Forum 2002, 2002: pp. 1–10.

[64] L. Sepold, G. Schanz, M. Steinbrück, J. Stuckert, A. Miassoedov, A. Palagin, M.

Veshchunov, Results of the QUENCH-09 Experiment Compared to QUENCH-07 with Incorporation of B 4 C Absorber, Nucl. Technol. 154 (2006) 107–116. doi:10.13182/NT06-A3721.

[65] A. Miassoedov, C. Homann, G. Schanz, L. Sepold, M. Steinbrück, Results of the QUENCH-09 experiment on the investigation of the cool down behavior of the fuel rod simulators, in: 11th Int. Conf. Nucl. Eng.(ICONE11), 2003.

[66] A. Hidaka, Effect of B4C Absorber Material on Melt Progression and Chemical Forms of Iodine or Cesium under Severe Accident Conditions, Trans. At. Energy Soc. Japan. 14 (2015) 51–61. doi:10.3327/taesj.J14.021.

[67] F. Nagase, H. Uetsuka, T. Otomo, B4C/zircaloy reaction at temperatures from 1,173 to 1,953 K, J. Nucl. Sci. Technol. (1997). doi:10.1080/18811248.1997.9733676.

[68] P. Hofmann, S. Hagen, G. Schanz, A. Skokan, Chemical Interactions of Reactor Core Materials Up to Very High Temperatures, 1989.

[69] P. Hofmann, M.E. Markiewicz, J.L. Spino, Reaction Behavior of $B_4C$ Absorber Material with Stainless Steel and Zircaloy in Severe Light Water Reactor Accidents, Nucl. Technol. 90 (1990) 226–244. doi:10.13182/NT90-A34417.

[70] F. Bertrand, O. Marchand, G. Repetto, B4C control rod oxidation during a severe accident in a PWR power plant, separate-effects and integral tests analysis for modeling purpose with the ICARE/CATHARE code, in: 10th Int. Top. Meet. Nucl. React. Therm. Hydraul. (NURETH-10), Seoul, Korea, Oct., 2003: pp. 5–9.

[71] M. Steinbrück, Degradation and oxidation of B4C control rod segments at high temperatures, J. Nucl. Mater. 400 (2010) 138–150. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.02.022.

[72] L. Belovsky, V. Vrtilkova, M. Valach, R. Gonzalez, Chemical interactions in B4C-filled control rod segments above 1000 C under transient conditions, in: 5th Int. Conf. Nucl. Eng., 1997: p. 2148.

[73] X. Gao, R. Sasaki, L. Zheng, S. Ueda, S. Kim, S. Kitamura, Y. Kobayashi, Interaction between $B_4C$, 304 stainless steel, and Zircaloy-4 in $H_2O/H_2$ atmosphere at 1473 K, J. Nucl. Sci. Technol. 55 (2018) 400–409. doi:10.1080/00223131.2017.1403388.

[74] R. Sasaki, S. Ueda, S.-J. Kim, X. Gao, S. Kitamura, Reaction behavior between B4C, 304 grade of stainless steel and Zircaloy at 1473 K, J. Nucl. Mater. 477 (2016) 205–214. doi:10.1016/J.JNUCMAT.2016.04.049.

[75] H. Uetsuka, S. Katanashi, K. Ishijima, Research activities at JAERI on core material behaviour under severe accident conditions, in: Tech. Comm. Meet. Behav. LWR Core Mater. under Accid. Cond., 1996: pp. 23–38.

[76] S. Matsuura, M. Nanko, M. Kurata, Soaking Experiments for Understanding Corrosion Behavior of Zircaloy with Molten Stainless Steel−B 4 C at Elevated Temperatures, ECS

Trans. 75 (2017) 65–71. doi:10.1149/07528.0065ecst.

[77] T. Suzuki, K. Kamiyama, H. Yamano, S. Kubo, Y. Tobita, R. Nakai, K. Koyama, A scenario of core disruptive accident for Japan sodium-cooled fast reactor to achieve in-vessel retention, J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 493–513. doi:10.1080/00223131.2013.877405.

[78] 神山健司, ナトリウム冷却型高速炉の炉心崩壊事故時における溶融炉心物質の流出挙動に関する研究, 東京工業大学, 2013.

[79] M. Yamano, Hidemasa; Takai, Toshihide; Furukawa, Tomohiro; Emura, Yuki; Kurata, Masaki; Higashi, Hideo; Fukuyama, Hiroyuki; Nishi, Tsuyoshi; Ota, Hiromichi; Liu, X.; Morita, Koji; Furuya, Study on Eutectic Melting Behavior of Control Rod Materials in Core Disruptive Accidents of Sodium-Cooled Fast Reactors, 1; Project Overview, in: AESJ Fall Meet., 2017: p. 2P01.

[80] 戦略ワーキンググループ, 高速炉開発会議, 統括チーム, 経済産業省 高速炉開発会議 戦略ワーキンググループ（第10回）-配布資料 参考資料4 「高速炉サイクル技術の概要」, 2018.

# 第 2 章
# メタル系コリウムによる
# ステンレス鋼の破損形態検討

# 2.　メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損形態検討

## 2.1.　緒言

第 1 章にて，沸騰水型軽水炉などの $B_4C$ を制御材として使用する原子炉の過酷事故時には，炉心の過熱に伴い，はじめに SS-$B_4C$ 融体（制御棒由来のメタル系コリウム）が形成され，ステンレス鋼(以下，SS)製の炉内構造物を破損する可能性があることを述べた.

本章では，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損形態の解明を目的として，ミクロ視点での破損挙動とマクロ視点での破損挙動を同時に測定できる，メゾスコピックな手法を用いた浸漬実験により，SS 固相の破損挙動の調査を行う.

## 2.2.　実験方法

### 2.2.1.　制御棒由来メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 合金)の作製

制御棒由来のメタル系コリウム模擬試料として SS-$B_4C$ 合金を作製した．SUS 304 粉末試料(Nilaco, 18.71mass%Cr, 11.09mass%Ni, 0.015mass%C, 0.18mass%Mn, 0.86mass%Si, 0.21mass%P, Fe Balance)と $B_4C$ 粉末試料(Wako chemicals, 78.26mass%B, 21.94mass%C)を，秤量・混合し，内径 9 mm×外径 12 mm×高さ 120 mm のムライトるつぼに装入した．このるつぼを SiC 電気炉に挿入し，1723 K，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 90 min 保持後水冷し，SS-$B_4C$ 合金を得た．得られた SS-$B_4C$ 合金の秤量組成を表 2. 1 に，外観を図 2. 1 に示す．この組成は，合金のホウ素濃度が Fe-B 二元系状態図[1]上での共晶組成に近く，合金の融点が低くなる 3.7mass%B (Fe-B 換算で 5mass%B)となるように決定した(SA 時炉内の温度が上昇中最初に形成するであろう融体の組成を模擬). ここで SS-$B_4C$ 合金作製時におけるムライトるつぼの使用による SS-$B_4C$ 合金中への酸素の混入の有無(るつぼとの反応の有無)を確認するため，作製した合金中の酸素濃度を定量した．LECO 社製酸素・窒素・水素分析装置(ONH836)を用いて不活性ガス融解赤外線吸収法により定量したところ，合金中酸素濃度は約 50 ppm と低く，後述の SS 棒状試験片と同程度の酸素含有量であった．これより，合金作製時に SS-$B_4C$ 融体とるつぼ間で反応が生じていないことを確認した.

実験は一部，純鉄棒と Fe-B 融体を用いて行った．Fe-B 合金は純鉄粉末試料(Nilaco, C<54ppm, P<2ppm, S<72ppm, Si<5ppm, Mn<8ppm, Ti<1ppm, Cu<6ppm, Ni<21ppm, Cr<2ppm, Fe Balance)と $Fe_2B$ 塊状試料(NIPPON DENKO, 1.24mass%B, 0.03mass%C, 0.39mass%Si, 0.10mass%Al, 0.018mass%P, 0.001mass%S, 0.23mass%Mn, 0.011mass%Cu, Fe balance)を出発材料とし，上記 SS-$B_4C$ 合金と同様の方法で作製した．得られた Fe-B 合金の秤量組成を表 2. 2 に示す.

表 2. 1　SS-$B_4C$ 合金の秤量組成

| | **Fe** | **Cr** | **Ni** | **B** | **C** |
|---|---|---|---|---|---|
| mass% | 71 | 17 | 7.6 | 3.7 | 1.0 |
| at.% | 59 | 15 | 6.0 | 16 | 4.0 |

表 2. 2　Fe-B 合金の秤量組成

| | **Fe** | **B** | **C** |
|---|---|---|---|
| mass% | 95 | 5.0 | 0.0 |
| at.% | 79 | 21 | 0.0 |

図 2. 1　SS-$B_4C$ 合金外観

### 2.2.2.　結晶粒径を調整した SS 棒状試験片の作製

構造物模擬資料として，結晶粒径を調整した SS 棒状試験片を作製した．SUS304 棒状試料(ϕ10 mm，長さ 150 mm)を SiC 電気炉に挿入し，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で所定温度，所定時間保持後水冷し，結晶粒径を調整した．ここで熱処理による SS 結晶粒界での Cr の鋭敏化を避けるため，ストラウス試験の結果[2]を参考に，熱処理温度は 1273 K 以上とした．施した熱処理は 2 種類であり，1473 K/ 20 h と，1573 K/ 20 h である．熱処理を施した試料では，最終熱処理温度が異なるため，結晶粒界での不純物元素の偏析の状態が異なる事が考えられる．結晶粒径の大きさの幾何学的影響のみを考察するため，各熱処理の後に，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 1373 K/ 5 min の再溶体化処理を施した後に水冷することで，不純物元素の偏析の影響を統一した[3,4]．水冷後，図 2. 2 に示す$\phi$7 mm，長さ 50 mm の浸漬部を有する SS 棒状試験片を，各棒状試料に旋盤加工を施すことにより作製した．浸漬部($\phi$7 mm 部分)には SiC ペーパー(#800 ~ #2000)を用いて機械研磨を施した．

結晶粒径測定のため，棒状試料浸漬部から一部を切り出し，SiC ペーパー(#100-#2000)とダイヤモンドペースト(5 mm,1 mm)により鏡面研磨を施し，化学エッチング($HCl:HNO_3:H_2O:H_2O_2$=2:2:3:1)により結晶粒界を腐食し，組織を顕出した．平均結晶粒径の算出は切断法(intercept method)[5]を用いた．以後，熱処理温度を各試料名とし，受取ままを SS-AR，熱処理材(1473 K/ 20 h)を SS-HT1473，熱処理材(1573 K/ 20 h)を SS-HT1573 と呼称する．

浸漬実験は一部，純鉄棒を用いて行った．純鉄棒状試料($\phi$10 mm，長さ 150 mm)に旋盤加工を施すことにより，SS 棒状試験片と同様の形状(図 2. 2)を持つ Fe 棒状試験片を作製した．浸漬部(ϕ7 mm 部分)には SiC ペーパー(#800～#2000)を用いて機械研磨を施した．

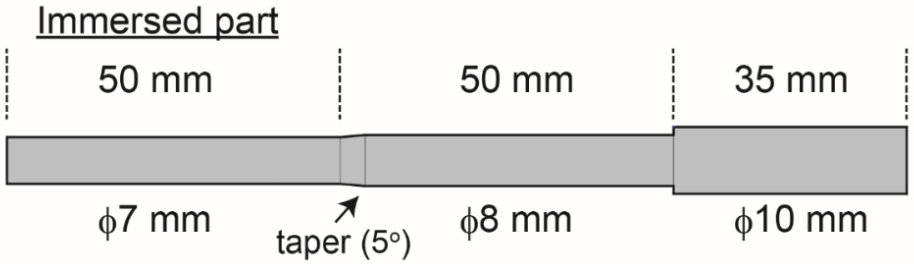



図 2. 2　SS 棒状試験片模式図

### 2.2.3.　浸漬実験

SS-$B_4C$ 融体中への SS 棒状試験片の浸漬実験を行った．SS-$B_4C$ 合金を適量(約 14 g)，ムライトるつぼ(内径 9 mm×外径 12 mm×高さ 120 mm)に入れ，SiC 電気炉に装入し，1573 K，Ar 雰囲気下で 45 min 予備溶融した．予備溶融後，SS 棒状試験片を，るつぼ直上に装入し，2 min 予熱した後に，溶融物中に浸漬し，所定の時間(10 sec ~ 240 sec)保持した．保持後，試験片とるつぼを一体で取り出し，水冷した．図 2.3 に炉内状況模式図および，均熱帯を示す．浸漬部は 1573±0.5 K に保たれた．

Fe 棒状試験片を用いた浸漬実験では，試験片の酸化を抑制するために，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で浸漬実験を行った．実験操作は，上記の SS 棒状試験片を用いた場合と同様とした．

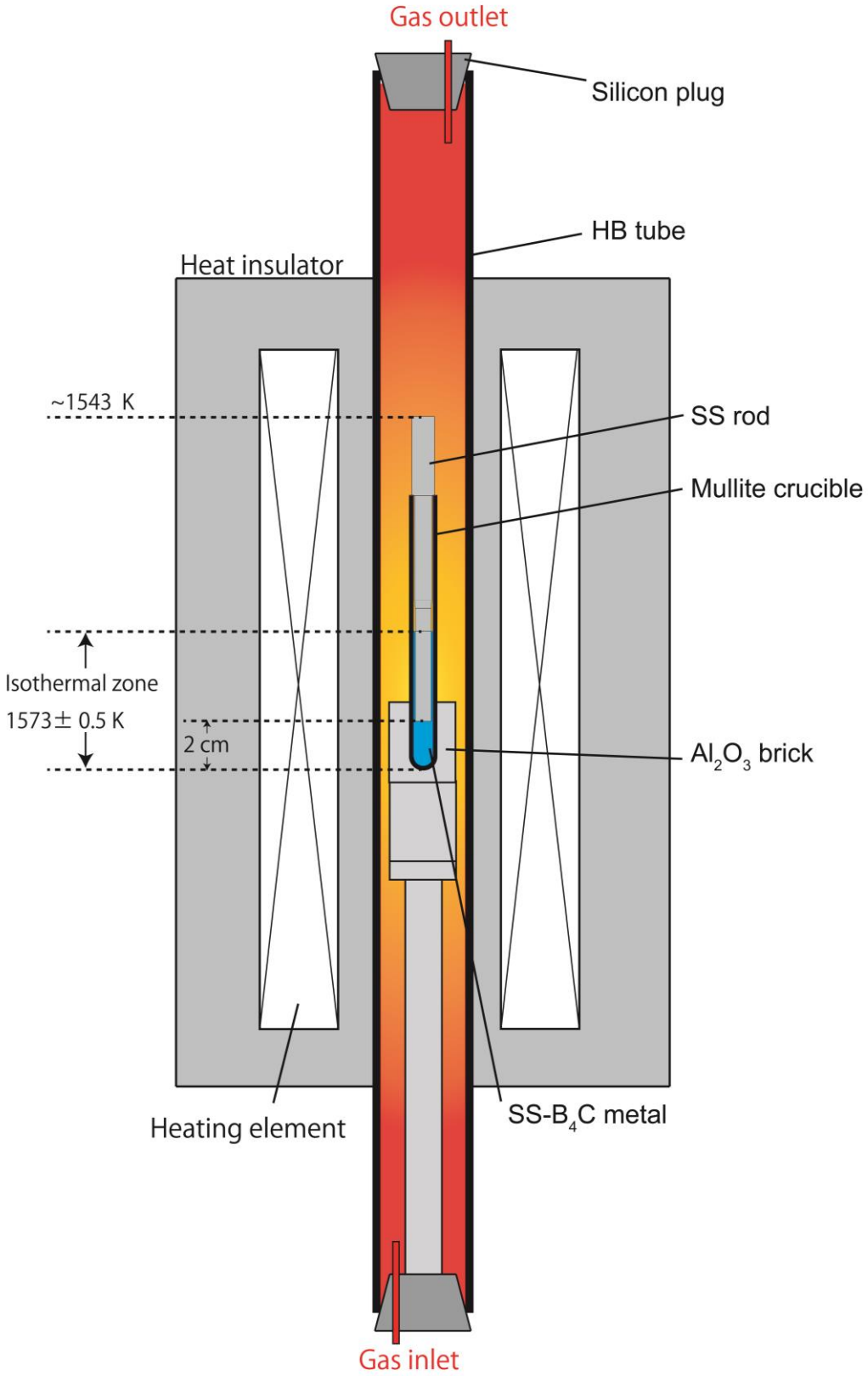



図 2. 3　浸漬実験中の炉内状況模式図

### 2.2.4.　反応界面の組織観察，元素分析

図 2. 4 に試料の浸漬部断面の切り出し方法の模式図を示す．切り出した試料は 2 種類であり，一つは棒先端の SS 固相/SS-$B_4C$ 合金界面(垂直断面)，もう一つは棒の水平断面とした. 試料を樹脂埋めし, SiC ペーパー(#100-#2000)とダイヤモンドペースト(5 μm, 1 μm)により鏡面研磨を施した. 組織観察には光学顕微鏡(Optical Microscope, OM)と走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)，元素分析にはエネルギー分散型 X 線分光器(SEM-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDS)と波長分散型 X 線分光器(Electron Probe Micro Analyzer-Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, EPMA-WDS)を用いた.

元素分析時の対象元素は B とした．B は軽元素であるため，SEM-EDS 分析時には，励起率を上げるため，低加速電圧(5 kV)とし，照射電流は 1.8 nA，分析時間は 5 min とした．EPMA-WDS による分析時には，分光結晶は LDE2H を用いた．元素マッピング時の分析間隔は 0.5 μm，分析時間は 50 ms とした.

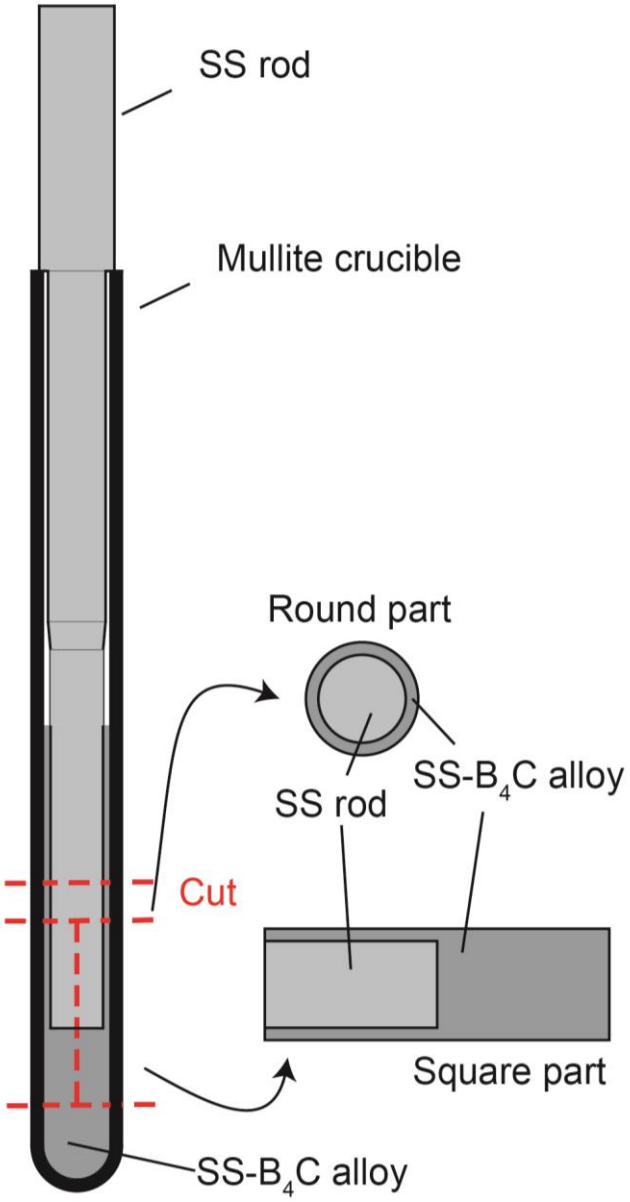



図 2.4　浸漬後試料の断面切り出し模式図

## 2.3. 結果と考察

### 2.3.1. SS 棒状試験片の平均結晶粒径測定

図 2. 5 に化学エッチング後の SS 棒状試験片浸漬部 OMI：(a)熱処理前，(b)SS-AR，(c)SS-HT1473，(d)SS-HT1573 を示す．切断法により測定した平均結晶粒径($\sigma$)は，SS-AR が 9.64 μm(標準偏差：0.85 μm)，SS-HT1473 が 68.7 μm(標準偏差:16.2 μm)，SS-HT1573 が 75.0 μm(標準偏差:23.2 μm)であった．

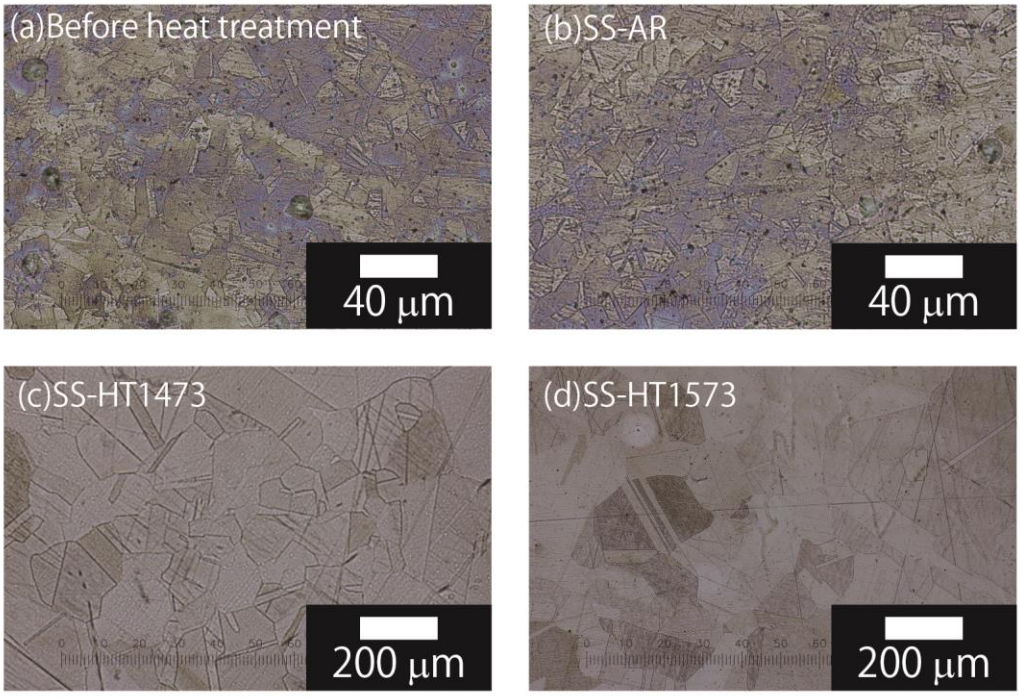



図 2. 5　化学エッチング後 SS 棒状試験片浸漬部 OMI：
(a)熱処理前，(b)SS-AR，(c)SS-HT1473，(d)SS-HT1573

### 2.3.2.　組織観察による破損形態の検討

図 2. 6 に 240 sec 浸漬した SS-AR 垂直断面および水平断面の光学顕微鏡像(Optical Microscopic Image, OMI)および反射電子像(Backscattered Electron Image, BEI)を示す．SS 棒と SS-$B_4C$ 合金部分の境界が明瞭に区別できる．ここで水平断面 OMI では，SS 棒が SS-$B_4C$ 合金の中央に位置しておらず，偏心しているようにみえるが，これは偏心でなく，セラミックるつぼの個体差による浸漬位置のずれである．つまり浸漬実験時，SS 棒状試料はるつぼの中央に挿入されたが，るつぼの下部(浸漬部)ではるつぼの寸法誤差により，SS 棒の位置がるつぼの中央からずれたと考えられる．ただしすべての実験において，水平断面 OMI から SS 固相の真円度を測定し，均一に破損していることを確認した．

BEI からは界面に反応相などは確認されず，SS-$B_4C$ 合金部分では凝固時に晶出，生成したと思われる微細な組織が観察された．図 2. 7 に 120 sec 浸漬実験後の SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の BEI および EDS 点分析結果を示す．SS-$B_4C$ 合金中の微細な相は Fe-Cr-B 系化合物であるとわかる．これは過去の研究から暗部は(Fe,Cr) ほう化物，明部は(Ni 濃化，Cr 欠乏)鋼マトリクス(nickel-enriched chromium-depleted steel matrix)だと報告されており今回の結果と一致する[6–8].

図 2. 8 に純鉄棒試料を用いた 240 sec 浸漬実験後 Fe 固相/Fe-B 合金の界面 OMI を示す．図 2. 6，図 2. 7 に示される OMI および BEI では SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤が確認されたが，純鉄を用いた実験では，Fe-B 融体の浸潤は確認されなかった．これより，固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤現象は，SS/SS-$B_4C$ 系にみられる現象で，Fe/Fe-B 系の場合は生じないことが明らかとなった．

高温融体が固相金属の結晶粒界へ浸潤する現象は，(1)融体中の原子が固相結晶粒界へ拡散，(2)結晶粒界にて反応(合金化，共晶溶融など)を生じ，これにより(3)結晶粒界での界面自由エネルギーが低下し，(4)結晶粒の濡れ性が増加し，結果，(5)融体が結晶粒界深くまで浸潤する，ことで生じると考えられている[9]. このような結晶粒界への浸潤現象は，溶融 Cu による鋼の腐食実験[9]でも確認されている．結晶粒界は原子の並びが不規則に乱れており，高エネルギー構造を有している．このため，多結晶体の破損や腐食のような劣化現象は結晶粒界を起点に発生し，結晶粒界に沿って伝播することが多々報告されている[10–12].

結晶粒界への浸潤の生じやすさは界面張力を考えることにより, 以下のように説明される[9]．結晶粒界間の界面張力(粒界エネルギー)を $T_{\alpha\alpha}$，固相/融体間の界面張力を $T_{\alpha\beta}$ とする．このとき $2\ T_{\alpha\beta} << T_{\alpha\alpha}$ならば，融体の浸潤が生じる．つまり SS 固相/SS-$B_4C$ 融体系では $2\ T_{\alpha\beta} << T_{\alpha\alpha}$が成立したことで，融体の浸潤が確認されたと考えられる．

ステンレス鋼や純鉄における粒界エネルギーに関して，例えば 1753 K での純鉄の粒界エネルギーが 0.99 J/$m^2$ [13]，298 K での SUS304 の粒界エネルギーが 1.67 J/$m^2$ [14]，1523 K での SUS316 の粒界エネルギーが 0.54~0.78 J/$m^2$ [15]，と報告されている．ところが固相の粒界エネルギーや固相/融体間の界面張力は，温度や結晶粒界の性格(方位関係)によりその値が変わるため, 本系において定量的な考察を行うことは困難である[16]. 定性的に，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体系においても，SS 固相の粒界エネルギーを低下させることができれば，融体の浸潤現象を制御できる可能性があるといえる(第 6 章で考察する).

図 2. 9 に 120 sec 浸漬後 SS-AR の水平断面 BEI を示す．こちらの視野でも同様に，SS-$B_4C$ 融体の SS 固相結晶粒界への浸潤および，脱落しかけている結晶粒が認められる．このような結晶粒の脱落現象は，例えば SS の硝酸による腐食[17]などでも報告されており，コロージョン・エロージョン(結晶粒界での腐食後の溶損)と呼ばれる[18].

以上より，制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)による SS 固相の破損形態には，(1)SS 固相表面での共晶溶融反応による化学的溶解(コロージョン)と，(2) SS-$B_4C$ 融体が SS 中のオーステナイト結晶粒界に浸潤し，結晶粒がバルクから脱落するコロージョン・エロージョンの 2 種類の破損形態の存在が示唆される．誤解を恐れずに例を挙げると，コロージョンとは水の流れの中にいれた氷のように，氷バルク表面での破損である. 一方, コロージョン・エロージョンとは, 水の流れの中にいれたおにぎりのように, 米粒同士の結合部分が溶解し米粒がぼろぼろと崩れるような破損である．この時，おにぎりバルクから脱離した米粒は，化学的には溶解していないが，バルクとしては破損している．それぞれの破損に影響を与える因子として化学的溶解では融体温度，融体の組成，融体の流速が，コロージョン・エロージョンでは上記に加えて，SS 固相の結晶粒径もあげられる．

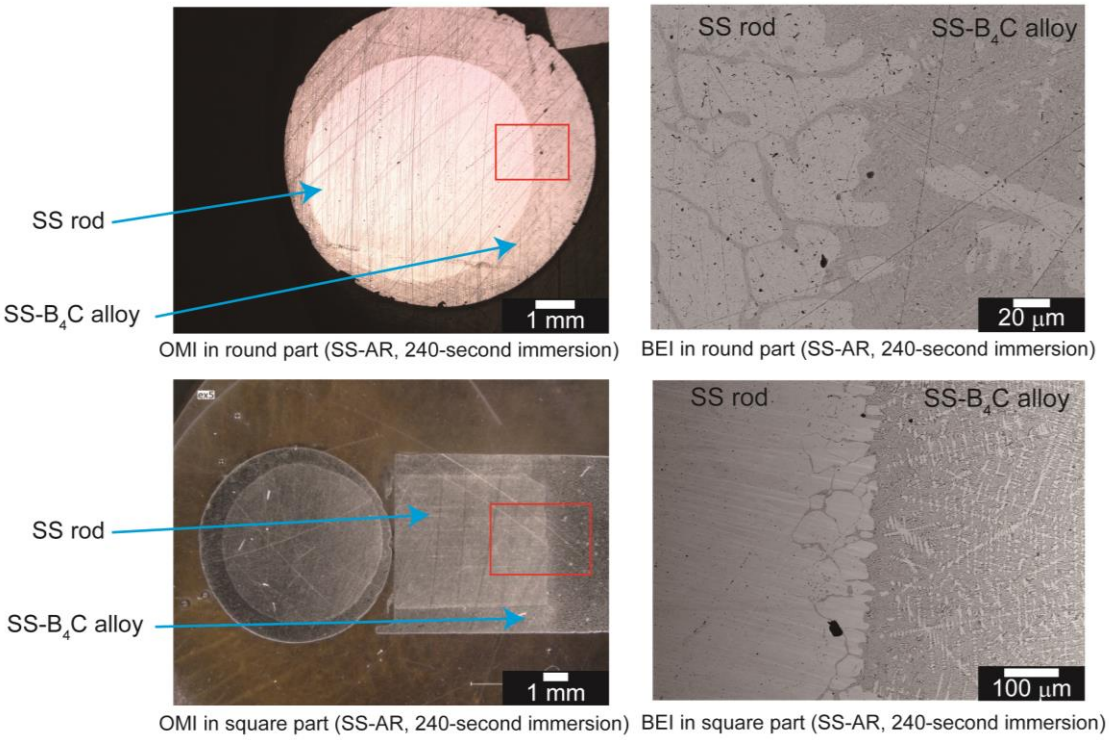



図 2. 6　240 sec 浸漬後 SS-AR の水平断面(上段)および垂直断面(下段)の
OMI(左列)と SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI(右列)

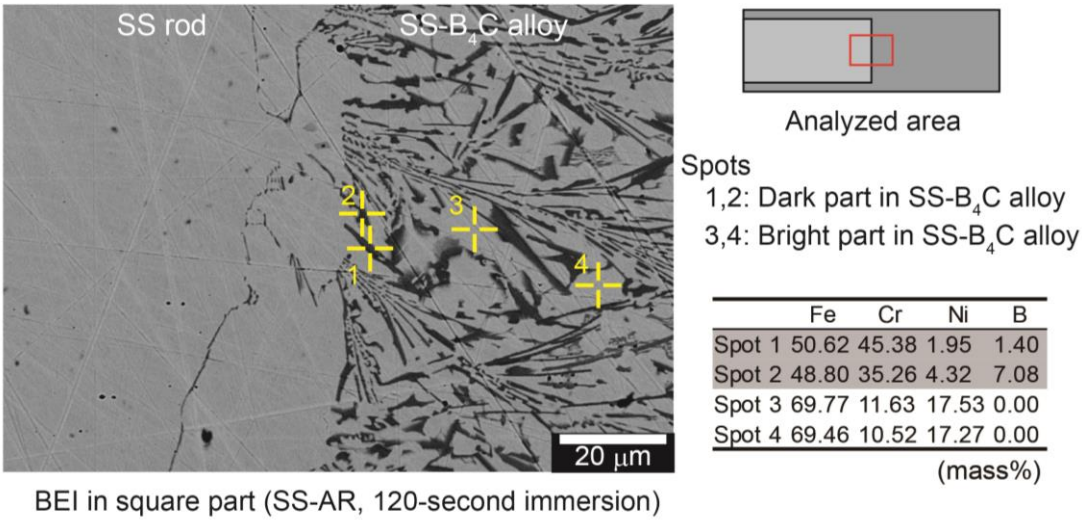
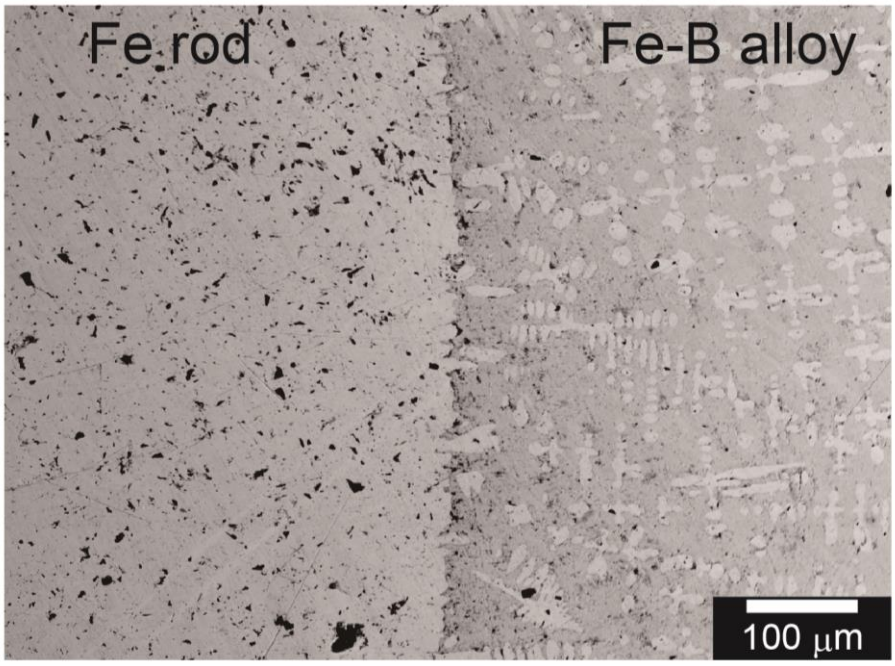
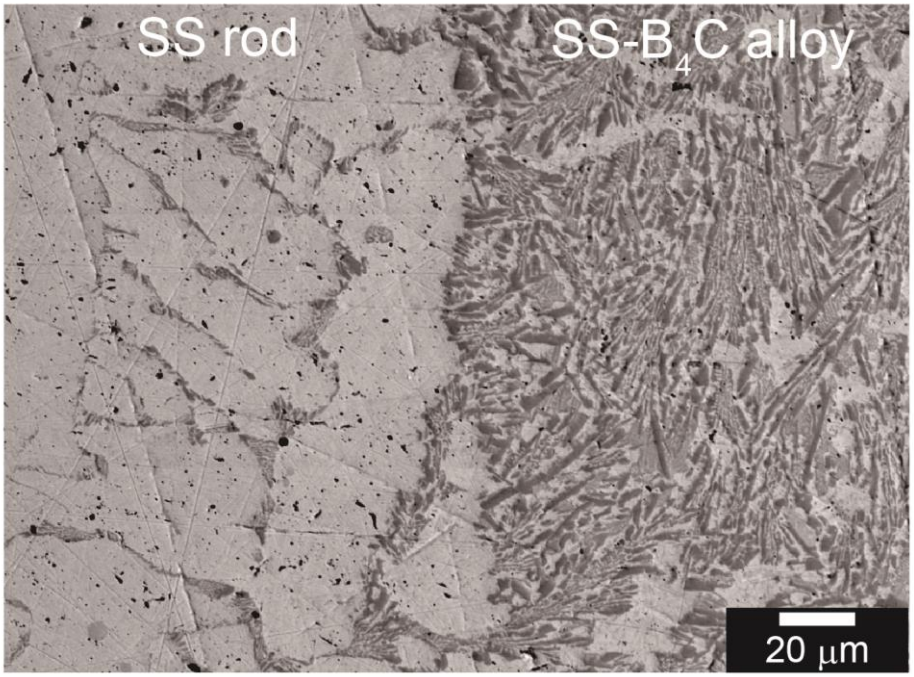



図 2. 7　120 sec 浸漬後 SS-AR の SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI および SEM-EDS 点分析結果




BEI in square part (Fe/Fe-B system, 240-second immersion)

図 2. 8　240 sec 浸漬後の Fe/Fe-B 合金界面 BEI




BEI in round part (SS-HT1573, 120-second immersion)

図 2. 9　120 sec 浸漬後 SS-HT1573 の SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI

### 2.3.3.　SS 結晶粒径が破損速度に及ぼす影響(マクロ視点での破損解析)

浸漬に伴う SS 固相の破損量を測定した．SS-$B_4C$ 融体による SS 棒状試料の破損は半径方向に均一に進展すると考え，浸漬実験後の水平断面 OMI(図 2. 6 左上図)から画像解析ソフト ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA)を用いて SS 棒部分の断面積を算出し，浸漬に伴う半径の減少量(破損長さ)を算出した．図 2. 10 に浸漬時間に伴う半径の減少量を示す. 結晶粒経が小さいほど破損速度が大きいことが分かった．SS-AR，SS-HT1473，SS-HT1573 ともにその化学的性質は等しく[3,4]，化学的溶解速度は同じであると考えられることから，破損速度の差は，コロージョン・エロージョンによる破損の差に起因すると予想される．すわなち，結晶粒経が小さいほど，一つの結晶粒を脱落させるために必要な浸潤量が少ないため，破損速度(半径の減少速度)が大きくなると予想される．SS 鋼の硝酸による腐食の研究例でも，小さい結晶粒のほうが，大きい結晶粒よりも脱落しやすいことが報告されている[17]．以上より，結晶粒経が SS 固相の破損速度に影響を及ぼしていることが確認できた．

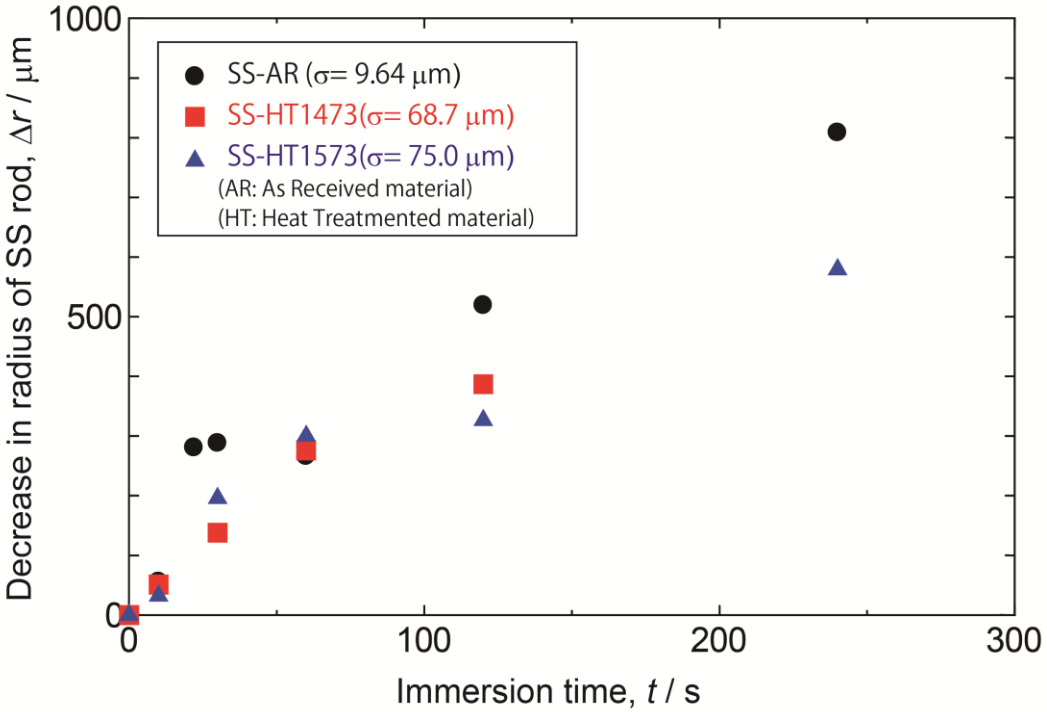



図 2. 10　浸漬に伴う SS 棒状試験片の半径方向長さ変化 ($\sigma$: 結晶粒径)

### 2.3.4.　化学的溶解速度の検討(ミクロ視点での破損解析)

#### 2.3.4-1. みかけの拡散係数算出方法の検討

2 種類の破損形態のうち，どちらの形態で破損が進行したかを判定するために，まずは一般的な現象である，SS 固相表面での共晶溶融が優勢であると仮定し，化学的溶解速度を検討した．ここで初期の SS 固相と SS-$B_4C$ 融体の組成の違いは $B_4C$ の有無のみである．Fe-B 二元系での共晶点は Fe-3.8mass%B(1443 K)[1]，Fe-C 二元系での共晶点は Fe-4.3mass%C(1427 K)[19]であり，SS-$B_4C$ 合金中 B 濃度および C 濃度はそれぞれ 3.7 mass%B，1.0mass%C と B 濃度が高いことから，本研究では Fe，Cr，Ni，C ではなく，B 濃度分布に着目した解析を行った．対流のない融体中での B の拡散が化学的溶解の律速過程であると仮定し，融体中での B のみかけの拡散係数を算出し評価した．高温融体中のみかけの拡散係数の測定方法には Diffusion Couple Method や Capillary Method など，いくつかの種類があるが[20,21]，本研究では，SS 固相のマクロな破損量を同時に測定できる，浸漬法を用いた．本測定法では，例えば CaO-FeO-$SiO_2$ スラグ中 CaO，$SiO_2$ のみかけの拡散係数[22]などが測定されている．

固相から融体(液相)への拡散現象を評価するときは，平滑な固相/融体界面を想定し，固相元素で飽和した融体から融体バルクに至るまでの濃度勾配を考え，非定常拡散方程式に基づいた解析を行う[23]．非定常拡散方程式を用いた速度論的解析は，本実験系のような円筒対称系については，円筒モデルの適用が望ましく，円筒座標系の拡散方程式に基づき，第 1 種円柱関数（Bessel 関数）および第 2 種円柱関数(Neumann 関数)　を用いて解くべきものである[22]．しかしながら，式が煩雑で考慮すべきパラメータも多く，精度のよい見積もりが困難である．そこで，本系の SS 固相直近ではおおよそデカルト座標系の 1 次非定常拡散方程式に基づいた解析が可能と考え，そのような計算を行った(図 2. 11 参照)．その際，B は固相から溶け出す方向ではなく，固相の溶出により融体中で薄まる方向の反応であるので，そのことを考慮して解析を行った．

1 次元の非定常拡散方程式は，式(2.1)の Fick の第 2 法則で示される．

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{2.1}$$

濃度変化に伴う拡散係数の変化を無視できると仮定すると[24]，式(2.1)は式(2.2)で示される．式(2.2)の一般解は，初期条件(式(2.3))と境界条件(式(2.4))の下，式(2.5)のように導出される[22,25].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.2}$$

$$t = 0\ \ s, x > 0\ \ \mathrm{m}\ \ \Rightarrow C = C_l \mathrm{mass\%} \tag{2.3}$$

$$t > 0\ \ \mathrm{s}, x = 0\ \ \mathrm{m}\ \ \Rightarrow C = C_0 \mathrm{mass\%} \tag{2.4}$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_l - C_0} = \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{2.5}$$

ここで，$t$：浸漬時間[s]，$C_x$：位置 $x$ での B 濃度，$C_l$：固相融体界面から十分遠方での融体中 B 濃度，$C_o$：固相融体界面融体側 B 濃度である．したがって，固相/融体界面近傍の B 濃度分布に対して式(2.5)に基づき，$\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right)^2$と$\left(\mathrm{erfc}^{-1}\left(\frac{C_x - C_0}{C_l - C_0}\right)\right)^2$の値をプロットすれば，その回帰直線の傾き(1/$D$)から，みかけの拡散係数を算出することができる．

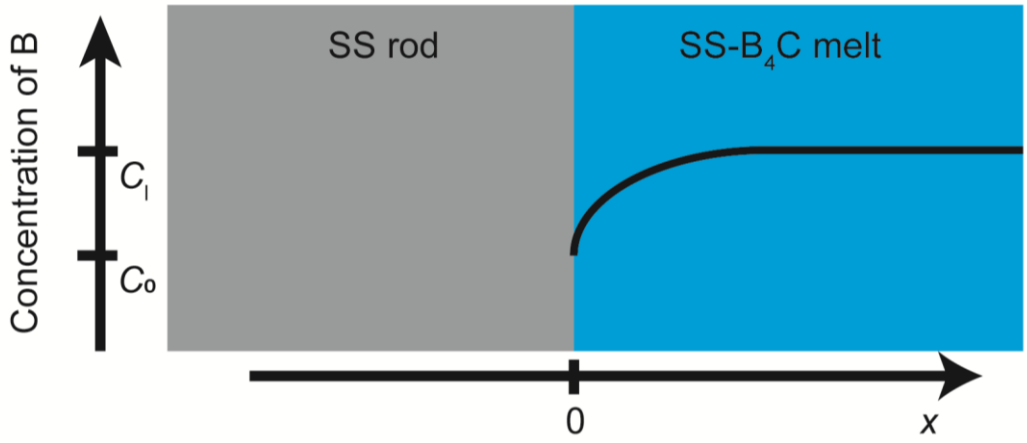



図 2. 11　B 拡散時の SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面近傍 B 濃度の模式図

### 2.3.4-2. 温度差に起因する対流

上記の解析を行う上で，SS-$B_4C$ 融体が対流のない静止浴であるという仮定をおく必要がある．流体中での伝熱に関する無次元数であるレイリー数($Ra$)から，温度差による対流が生じるか検討を行った．レイリー数が臨界値(1700[23])以下では主に熱伝導によって伝熱されるため，温度差に起因する対流は抑えられる．一方で臨界値以上では主に対流によって伝熱されるため，融体中には対流が生じる．レイリー数($Ra$)は式(2.6)で与えられる[26].

$$Ra = \frac{g\beta}{\nu\alpha}\Delta T x^3 \tag{2.6}$$

ここで $g$ : 重力加速度[m/s$^2$]，$\Delta T$ : 融体中の温度差[K]，$\nu$ : 動粘性係数[m$^2$/s]，$\alpha$ : 熱拡散率[m$^2$/s]，$\beta$ : 体膨張係数[K$^{-1}$]，$x$ : 代表長さ[m]である．本実験系での各値を表 2. 3[27-30]に示す．各値には，実験温度(1573 K)に近い溶融 SS の物性値を採用した．本系での代表長さは，図 2. 3 に示されるように，融体部分の長さ(20 mm)とした．これらの値を式(2.6)に代入し，$Ra = 743$ を得た．この値は臨界値よりも小さいため，本実験系の融体中では温度差に起因する対流は生じていないと考えられる．

表 2.3　本実験系での物性値と代表値

| Physical constant | Value | Reference | Remarks |
|---|---|---|---|
| $\alpha$: Thermal diffusivity | $6.48 \times 10^{-6}$ m$^2$/s | [27] | at 1593 K |
| $\beta$: Coefficient of cubic expansion | 3 × "linear expansion coefficient" =6.82 x $10^{-5}$ /K | [28] | at 1300 K |
| $\rho$: Density | $7.18 \times 10^{3}$ kg/m$^3$ | [29] | Extrapolation value at 1573 K |
| $\mu$: Viscosity | $8 \times 10^{-3}$ Pa·s | [30] | at 1727 K |
| $\nu$: Kinematic viscosity coefficient | $\mu/\rho = 7.25 \times 10^{-6}$ m$^2$/s | | |
| $\Delta T$: Temperature difference | 1 K | | |
| $x$: Characteristic length | $2 \times 10^{-2}$ m | | |

### 2.3.4-3. 結晶粒の脱落に起因する対流

本系では融体の浸潤による結晶粒の脱落が生じている．つまり，SS-$B_4C$ 融体中で結晶粒の脱落に起因する対流が生じている可能性がある．これを調べるために，SS-AR での浸漬後試料の垂直断面および水平断面における，SS 固相への融体浸潤量の評価を行った．図 2. 12 に融体が浸潤した SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の模式図を示す．SS 固相はオーステナイト結晶粒から構成されており，融体は結晶粒界に沿って浸潤する．このとき SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の長さを $L_{\mathrm{interface}}$ [m]，総浸潤長さを $L_{\mathrm{infiltrate}}$ [m]とし，単位界面長さあたりの浸潤長さで定義される浸潤比（$L_{\mathrm{infiltrate}}/L_{\mathrm{interface}}$ [-] )を用いて浸潤量を考察する．垂直断面および水平断面における SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の BEI にて，ダイヤルキャリパー(KOIZUMI, COMCURVE10) を用いて界面長さと総浸潤長さを測定した．図 2. 13 に SS-AR での浸漬時間に伴う浸潤比 ($L_{\mathrm{infiltrate}}/L_{\mathrm{interface}}$) の変化を示す. 垂直断面と水平断面において，ともに，浸漬時間の増加に伴う浸潤比の増加が確認できる．温度，組成，結晶粒径などの実験条件が同じである時，浸潤比は浸漬時間の増加に伴い増加し，垂直断面でも水平断面でも同じ値になると考えられる．ところが，本実験では，水平断面での浸潤比のほうが，垂直断面での浸潤比よりも大きいことがわかる．これは，垂直断面では結晶粒の脱落により, 見かけの総浸潤長さが減少したためであると考えられる. つまり垂直断面では，重力や，実験操作時に生じた融体の揺らぎによる結晶粒の脱落が生じ, みかけの総浸潤長さが減少した. 一方で水平断面では, 上下の結晶粒に担持され，また，SS 固相とるつぼ間の狭い隙間により融体の流動が抑制されるため，バルクから脱離した結晶粒の脱落が抑制されたと考えられる．融体の浸潤現象に関する考察は，第 3 章で行う．

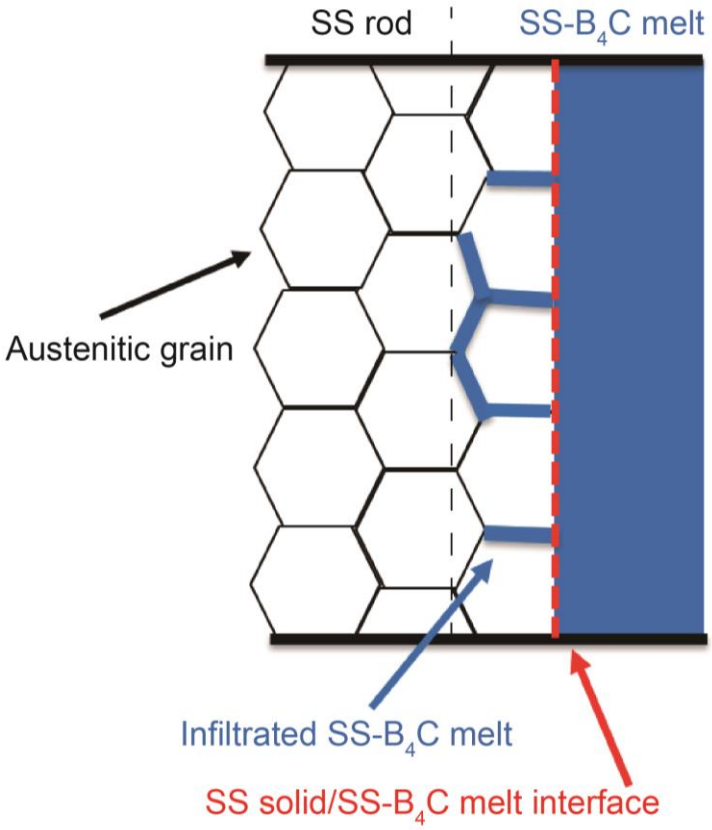



図 2. 12　融体が浸潤した SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の模式図

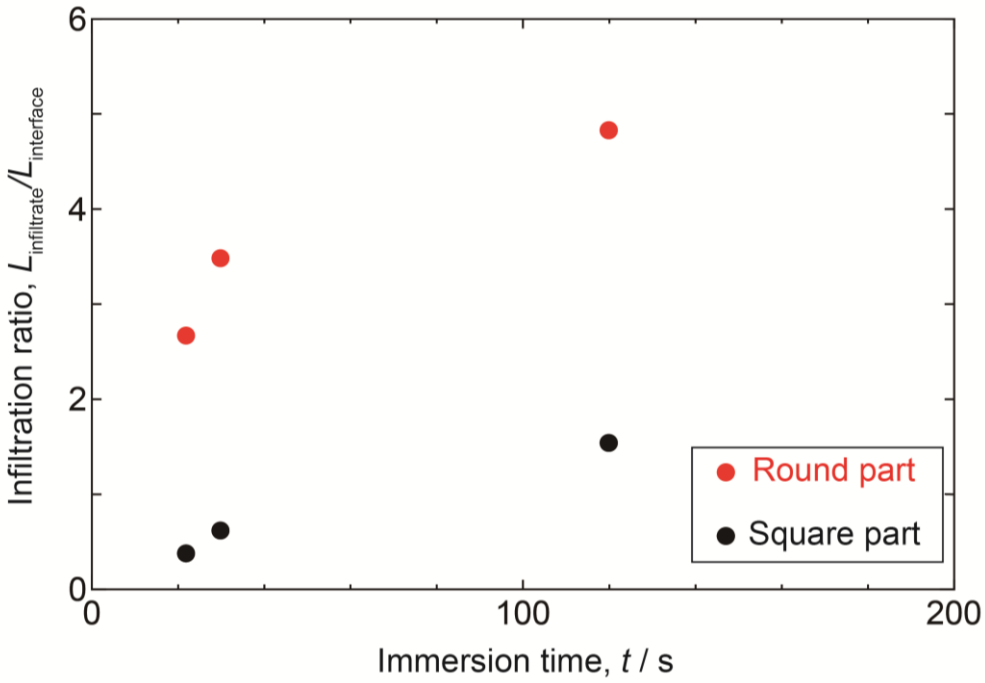



図 2. 13　水平断面および垂直断面における浸漬に伴う浸潤比変化(SS-AR)

### 2.3.4-4. SS-$B_4C$ 融体中の B のみかけの拡散係数の算出

以上の議論より，みかけの拡散係数の算出には，最も対流が抑制されていると考えられる，水平断面を用いた．図 2.14 に(a)240 sec 浸漬試料水平断面の SS/SS-$B_4C$ 合金界面の BEI，(b)BEI 中青枠を分析視野とした WDS による B のマッピングを示す．結晶粒および浸潤した融体が確認できる．B のみかけの拡散係数の算出のために，SS 固相近傍の SS-$B_4C$ 合金中での B 濃度分布を求める．ここで結晶粒界に浸潤した融体の影響を抑えるため，一つの結晶粒に注目し，分析視野とした(図 2.14 青枠)．図 2.7 にも示されたように，B は SS-$B_4C$ 合金側においては凝固冷却後の局所的な偏析が顕著に表れた観察結果となっていることから，線分析による均一な相中の B 濃度分布として評価することが困難であった．そこで WDS で分析した領域に対して平均的な濃度プロファイルを得るために，界面水平方向の B 検出強度を合計し，界面垂直方向に展開することによって，B 強度分布を得た．SS-$B_4C$ 合金中の B 濃度を検量線法により定量した．定量には作製した SS-$B_4C$ 合金(3.7mass%B)と SS 試料(0mass%B)を用いた．そして，強度と濃度に 1 次の相関があるとして，強度を濃度に変換した．このようにして得られた濃度プロファイルを図 2.15 に示す．SS 固相/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の SS-$B_4C$ 合金側に約 4 μm の拡散層が確認できる．Fick の第 2 法則から導かれる式(2.5)を拡散層領域に適用した．図 2.16 に縦軸に $\left(\mathrm{erfc}^{-1}\left(\frac{C_x-C_0}{C_l-C_0}\right)\right)^2$ の値を，横軸に $\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right)^2$ $\left(=\left(\frac{x^2}{4t}\right)\right)$ の値をプロットしたグラフを示す．最小二乗法により $R^2$ >0.9 の直線が得られた．傾きの逆数からみかけの拡散係数として $7.51\times10^{-11}$ $cm^2/s$ という値を得た．

同様の解析を他の浸漬時間，結晶粒径の試料に対して行った．例として SS-HT1573，10sec 浸漬後の濃度プロファイルを図 2.17 に示す．得られた結果を図 2.18 に示す．みかけの拡散係数は $1.7\times10^{-11}$ ~$5.8\times10^{-10}$ $cm^2/s$ と，幅を持った値であった．SS-AR，SS-HT1473，SS-HT1573 はともにその化学的性質は等しく，みかけの拡散係数は，結晶粒径や浸漬時間とは無関係に一定値となるはずである．ところが得られたみかけの拡散係数は浸漬時間の増加に伴い減少し，また，結晶粒径が大きい試料ほど大きな値を示した．これは結晶粒の脱落現象から次のように説明できる．今回みかけの拡散係数の算出に当たり，式(2.5)の時間 $t$ には浸漬時間を用いたが，正確には分析対象としている SS 結晶粒が融体と接触し，拡散現象が生じている時間(拡散時間)を用いるべきである．結晶粒

の脱落が生じているとき，浸漬時間を拡散時間として用いると，分析対象の結晶粒(図 2. 14)が融体と接触している時間を多く見積もる(over estimate)ことになり, 式(2.5)より, みかけの拡散係数が小さくなる．浸漬時間が長くなるほど，浸漬時間と拡散時間の差が大きくなるため, 浸漬時間の増加とともにみかけの拡散係数の減少が確認されたと考えられる．また，図 2. 10 に示されたように，結晶粒径が小さいほど，結晶粒の脱落が生じやすい．つまり，同じ浸漬時間でも，結晶粒径が大きい試料ほど，結晶粒の脱落が抑制されるため，浸漬時間と拡散時間の差が小さくなる．このため，結晶粒径が大きい試料ほど，みかけの拡散係数が大きくなったと考えられる．以上より，結晶粒径が最も大きく，浸漬時間が最も短い，SS-HT1573，10 sec 浸漬実験で得られた，$D$=5.8×$10^{-10}$ $cm^2/s$ が，今回得られたみかけの拡散係数の中で最も精度の良い値である．

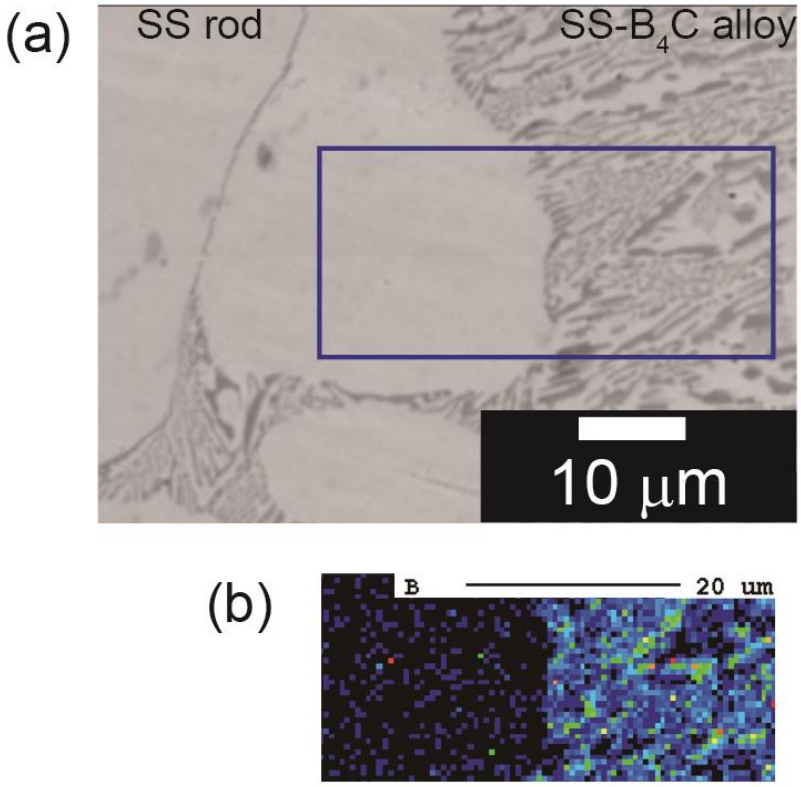



図 2. 14　240sec 浸漬後 SS-AR の(a)SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI; (b)BEI 中青枠を分析視野とした WDS による B のマッピング

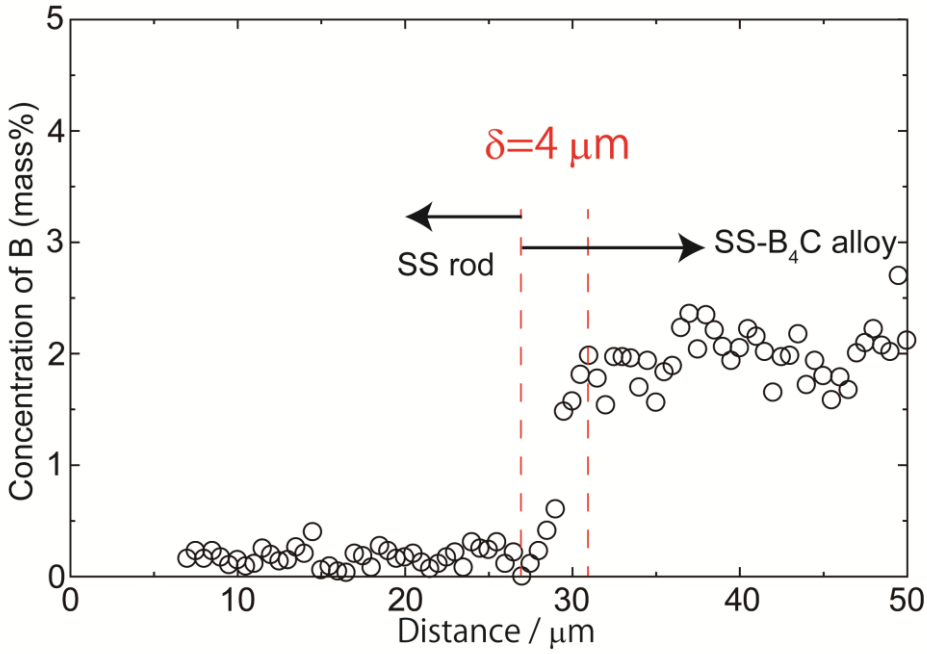



図 2. 15　B の濃度プロファイル(SS-AR，240 sec 浸漬)

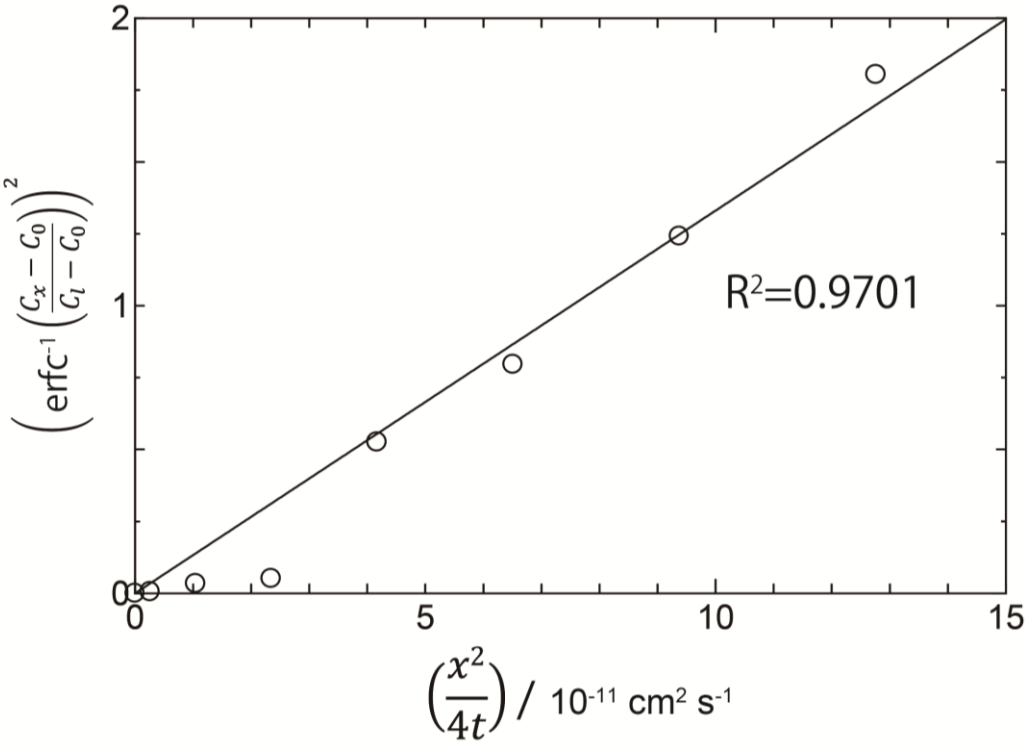



図 2. 16　みかけの拡散係数の算出(SS-AR，240 sec 浸漬)

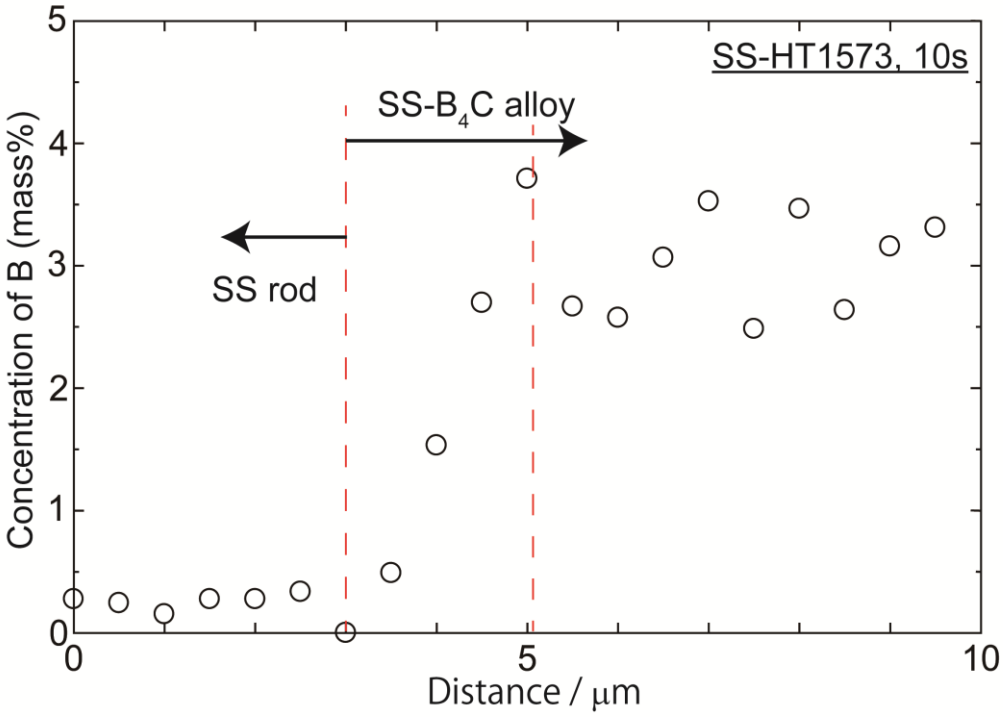



図 2. 17　B の濃度プロファイル(SS-HT1573，10 sec 浸漬)

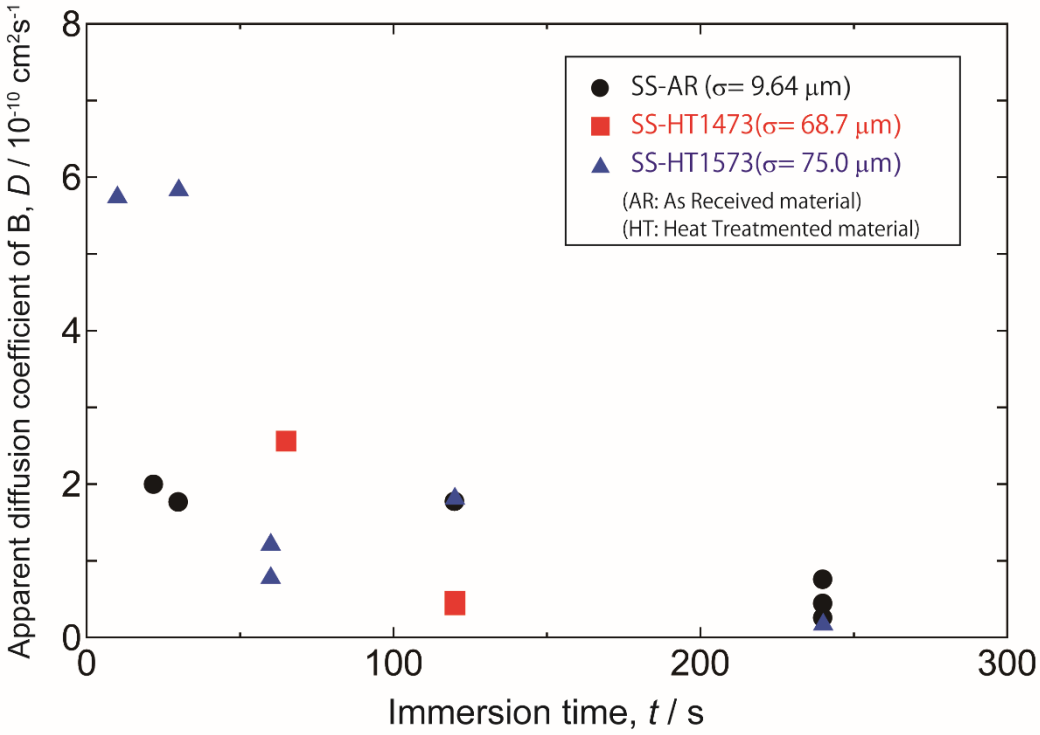



図 2. 18　1573 K における SS-$B_4C$ 融体中の B のみかけの拡散係数 ($\sigma$ : 結晶粒径)

### 2.3.4-5. 得られた拡散係数に基づいた破損形態の決定

表 2. 4，表 2. 5 にこれまでに報告されている種々の高温融体中(一部固体中)の拡散係数をまとめる．一般に，高温融体中の拡散係数は $10^{-4}$~$10^{-7}$ $cm^2/s$ 程度であるといわれている[20]．例えば，溶融鉄クロム合金中の Fe と Cr の相互拡散係数は 1773 K で 3.0×$10^{-5}$ $cm^2/s$ であり[25,31]，本実験結果と約 6 オーダーも異なっている．また，もう少し小さい拡散係数となる金属酸化物同士の溶融体である $CaO$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ 中 Ca が 1673 K で 6.2×$10^{-7}$ $cm^2/s$ であり[20]，やはりまだ乖離がある．

得られたみかけの拡散係数を化学ポテンシャルから考察する．一般に拡散現象を考える場合は濃度勾配を考える．しかし，より正確には Lars Onsager が提唱するように，化学ポテンシャル勾配を考える必要がある[32]．ここで活量係数が 1 より小さい時，化学ポテンシャル勾配は，モル分率濃度の対数にガス定数と絶対温度を乗じた，ラウール則に従うことを仮定した場合の勾配よりもなだらかになる[33-36]．過去に行われた研究において，無限希薄溶鉄中のホウ素の活量係数($\psi_B{}^0$)が 1713 K において$\ln\left(\psi_B{}^0\right) = -5.15$ であることが報告されている[37]．これより，SS-$B_4C$ 融体中でのホウ素の活量係数もまた，1 より十分小さいことが予想される．このとき，SS-$B_4C$ 融体中での B の化学ポテンシャル勾配は，非常に小さくなり，拡散の駆動力は濃度勾配から予想されるものよりも小さくなる．それを反映する形で，拡散係数の値は小さくなりうる．

今回得られた値の妥当性を考察するため，速度論的解析を行う．BWR の SA 時には，制御棒由来の SS-$B_4C$ 融体が，様々な形状の SS 製構造材料を破損させたと考えられる．破損解析には，対象とする構造物の形状により，いくつかの解析方法が提案されている[38,39]．ここでは，球形モデルを適用し，SS 球体の破損を，SS 固相表面での共晶溶融反応のみが生じている(結晶粒の脱落による破損は生じていない)と仮定し，得られたみかけの拡散係数を用いて，完全溶解時間を見積もる．図 2. 19 に，流れのある SS-$B_4C$ 融体中での SS 球の破損(化学的溶解)挙動を模式的に示す．境膜理論[40]に基づくと，境膜中での物質移動係数 $k$ [m/s]は，拡散係数 $D$ [$m^2/s$]と境膜厚さ$\delta$ [m]を用いて式(2.7)で示される．

$$k = \frac{D}{\delta} \tag{2.7}$$

ここで物質移動係数 $k$ を求めるため，物質境膜厚さと，代表長さの比で示される無次元数，シャーウッド数($Sh$)を考える．式(2.8)にシャーウッド数を示す[40].

$$Sh = \frac{d}{\delta} \tag{2.8}$$

ここで $d$ は SS 球の代表長さであり，本研究では，SS 棒状試験片の直径(7 mm)とした．式(2.9)に，慣性力と粘性力の比で表される無次元数のイノルズ数($Re$)を，式(2.10)に流体の動粘度と拡散係数の比で表される無次元数のシュミット数($Sc$)を，式(2.11)にレイノルズ数(Re)が 1000 以下で適用可能な，半経験式である，Ranz-Marshall の式を示す[41].

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \tag{2.9}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \tag{2.10}$$

$$Sh = 2.0 + 0.6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \tag{2.11}$$

ここで$\rho$ : 融体の密度[kg/m$^3$]，$v$ : 融体の流速[m/s]，μ : 融体の粘度[Pa･s]である．式(2.7)～式(2.11)を統合することで，みかけの拡散係数，融体の流速，物質移動係数の関係(式(2.12))が得られる．

$$k = \frac{D}{d}\left\{2.0 + 0.6 \cdot \left(\frac{\rho v d}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{\frac{1}{3}}\right\} \tag{2.12}$$

図 2. 20 に $D$=5.8×10$^{-10}$ cm$^2$/s のもとでの，融体の流速と物質移動係数の関係を示す．得られた物質移動係数を基に算出した，直径 7 mm の SS 球の完全消失時間 $t$ を，融体の流速と共に図 2. 20 に示す．得られた完全消失時間は，流速が 10$^{-6}$~10$^{-1}$ m/s で 10$^{8}$~10$^{5}$ s と非常に長時間となる結果となった．

以上のように，本研究で得られたみかけの拡散係数はとても小さく，SS 固相表面での共晶溶融反応で SS 固相の破損挙動を説明することは困難であった. これは逆説的に，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損は，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤(結晶粒界での共晶溶融，コロージョン)し，バルクから脱離した結晶粒が，融体の流れなどにより脱落する(溶損，エロージョン)という経過をたどる破損形態であると推察される．また，図 2. 6 に示された水平断面 OMI では，SS 棒が SS-$B_4C$ 融体中央からずれた位置に挿入されており，SS 棒周辺の融体幅が異なるにもかかわらず，均一な破損が確認された．この結果は，コロージョン・エロージョンによる破損を支持する．このような破損形態(コロージョン・エロージョン)を扱える解析モデルは少なく，過酷事故解析には，例えば SS 固相結晶粒径や結晶粒の脱落なども考慮した計算モデルの開発が必要である．

融体に流れがあり, その速度が大きいと, 脱落した粒が直ちに界面近傍から除去され, 次の溶解進展への障害とならず, 次々と固相面が新規に更新されて粒界浸潤と脱落が進み，かなりの速度で SS 固相の破損が進行する可能性がある．この効果を明らかにするには流速のある融体中での実験, あるいはオーステナイト粒径を変えた実験などが望ましい．第 3 章では，コロージョン・エロージョンのきっかけとなる SS 固相結晶粒界への融体の浸潤挙動の調査を行い，第 4 章では，融体の流れが破損挙動に及ぼす影響を調査するために，融体に流れがある条件下での浸漬実験を行うことで考察を進めている．

今回得られたみかけの拡散係数は，SS 固相結晶粒の脱落の影響により，真の値であるとは言い難い．より精緻な値を得るためには，結晶粒の脱落を抑制するため，例えば単結晶試料などの結晶粒径が非常に大きい SS 固相を用いた浸漬実験や，無重力環境下での融体の対流を抑えた浸漬実験[42]などが考えられる．

また，今回得られたマクロ視点での SS 棒状試験片の破損(図 2. 10)について，本系では SS-$B_4C$ 融体の浸潤による結晶粒の脱落が生じているため，図 2. 10 は，SS 固相バルクが溶解により消失するという一般的な破損ではなく，結晶粒の脱落のしやすさ(融体中への結晶粒の泳ぎ出しやすさ)を示すものであると考えられる．つまり，結晶粒径が小さいほど，実験操作などの外乱の影響による結晶粒の脱落が生じやすく，結果，結晶粒径が大きい試料よりも破損速度が大きくなったと考えられる．SS 固相バルクとしての，より一般的な破損については，第 4 章および第 5 章で考察する．

表 2.4　種々の拡散係数

| System | Diffusion coefficient [$cm^2/s$] | Temperature [K] | Reference |
|---|---|---|---|
| S in Fe melt | $4.5\times10^{-5}$ | 1773 | [25,31] |
| S in Fe melt | $4.5\times10^{-5}$ | 1823 | [20] |
| S in Fe-C (sat.) melt | $1.1\times10^{-5}$ | 1823 | [21] |
| Co in Fe melt | $3.9\times10^{-5}$ | 1823 | [43,44] |
| V in Fe melt | $3.7\times10^{-5}$ | 1823 | [44] |
| Mo in Fe melt | $2.0\times10^{-6}$ | 1573 | [21] |
| Mo in Fe melt | $3.8\times10^{-5}$ | 1823 | [44] |
| Mn in Fe melt | $4.4\times10^{-5}$ | 1823 | [45] |
| Mn in Fe melt | $6.3\times10^{-6}$ | 1953 | [46] |
| Ni in Fe melt | $4.7\times10^{-5}$ | 1773 | [25,31] |
| Ni in Fe melt | $4.7\times10^{-5}$ | 1823 | [45] |
| Al in Fe melt | $1.6\times10^{-5}$ | 1868 | [21,46] |
| Al in Fe melt | $3.5\times10^{-5}$ | 1873 | [43,47] |
| Cr in Fe-C (sat.) melt | $1.8\times10^{-5}$ | 1573 | [21] |
| Cr in Fe melt | $3.0\times10^{-5}$ | 1773 | [25,31] |
| Cr in Fe melt | $3.0\times10^{-5}$ | 1823 | [43,45] |
| W in Fe-C (sat.) melt | $2.0\times10^{-6}$ | 1573 | [21] |
| Si in Fe melt | $3.0\times10^{-5}$ | 1773 | [25,31] |
| Si in Fe-C (sat.) melt | $4.4\times10^{-6}$ | 1573 | [21] |
| P in Fe melt | $1.9\times10^{-5}$ | 1773 | [25,31] |

表 2. 5　種々の拡散係数 (続き)

| System | Diffusion coefficient [$cm^2/s$] | Temperature [K] | Reference |
|---|---|---|---|
| $P2O_3$ in $Fe_2O_3$-CaO-$SiO_2$ melt | $4.1\times10^{-7}$ | 1623 | [48] |
| $TiO_2$ in $Fe_2O_3$-CaO-$SiO_2$ melt | $1.5\times10^{-7}$ | 1623 | [48] |
| $P_2O_3$ in CaO-$SiO_2$-$Al_2O_3$ melt | $2.0\times10^{-7}$ | 1623 | [48] |
| $Fe_2O_3$ in CaO-$SiO_2$-$Al_2O_3$ melt | $3.0\times10^{-6}$ | 1623 | [48] |
| $TiO_2$ in CaO-$SiO_2$-$Al_2O_3$ melt | $1.0\times10^{-7}$ | 1623 | [48] |
| $SiO_2$ in PbO-$SiO_2$ slag | $2.5\times10^{-7}$~$3.3\times10^{-7}$ | 1073 | [49] |
| Ca in CaO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ melt | $6.2\times10^{-7}$ | 1673 | [20] |
| Si in CaO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ melt | $1.0\times10^{-7}$ | 1703 | [20] |
| B in 6H-SiC (solid) | $1.0\times10^{-13}$~$1.0\times10^{-10}$ | 1973~2473 | [50] |
| B in poly Si (solid) | $2.0\times10^{-12}$ | 1323 | [51] |
| B in Mn-Nb-B (solid) | $3.0\times10^{-7}$ | 1477 | [52] |
| B in Fe-Ni-B (solid) | $1.6\times10^{-6}$ | 1477 | [52] |
| B in Ni-B (solid) | $2.6\times10^{-6}$ | 1474 | [52] |
| B in Mn-Ti-B (solid) | $1.9\times10^{-7}$ | 1474 | [52] |
| B in Fe-Si-B (solid) | $6.4\times10^{-7}$ | 1377 | [52] |
| B in $CoSi_2$ (solid) | $4.3\times10^{-13}$ | 973 | [53] |

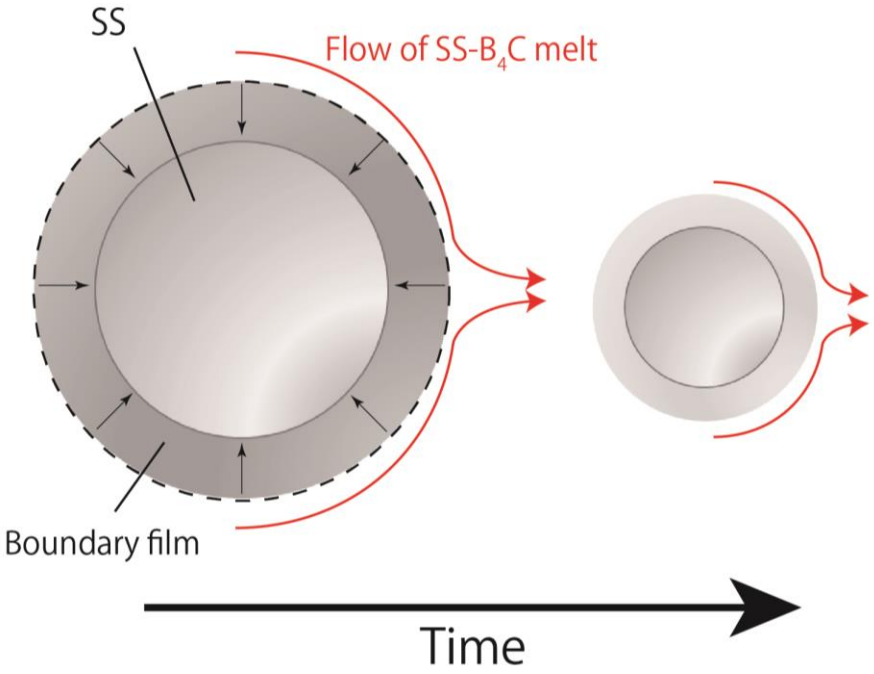



図 2. 19　境膜理論に基づく SS 球溶解の模式図

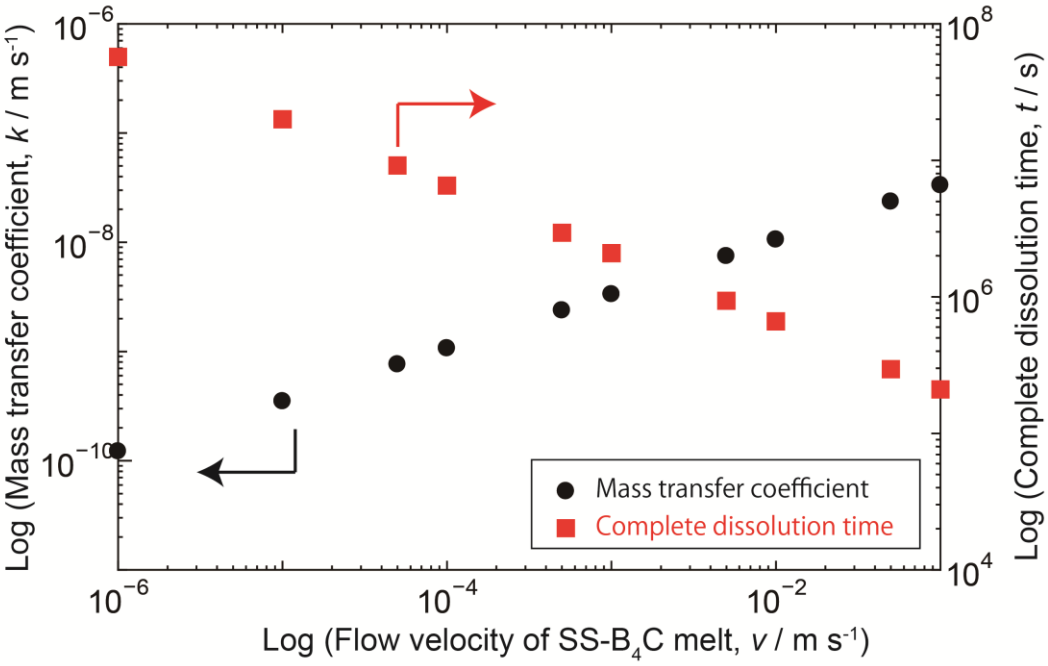



図 2. 20　融体の流速変化に伴う物質移動係数変化と SS 球完全消失時間変化

## 2.4. 結言

制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)による SS 固相の破損形態の解明を目的として，浸漬実験による SS 固相の破損挙動の調査を行い，以下の知見を得た.

SS 固相を SS-$B_4C$ 融体へ浸漬したところ，SS 固相結晶粒界への融体の浸潤が確認された．一方，Fe 固相を Fe-B 融体へ浸漬した実験では，固相中への融体の浸潤は認められなかった．この浸潤挙動の違いは，固相結晶粒界間の界面張力(粒界エネルギー)と固相/融体間の界面張力の違いに起因するものだと推察された.

SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損では (1)SS 固相表面での共晶溶融反応による化学的溶解(コロージョン)と，(2) SS-$B_4C$ 融体が SS 固相オーステナイト結晶粒界に浸潤し，結晶粒がバルクから脱落するコロージョン・エロージョンの 2 種類の破損形態が存在することが示唆された.

SS 固相表面での共晶溶融のみで破損が進行していると仮定し，Fick の第 2 法則を適用して求めた B のみかけの拡散係数は $10^{-10}$ $cm^2/s$ オーダーであることが明らかとなった. 得られた値は他の高温融体中の拡散係数として報告されている値より 3~5 ケタ小さく，速度論的解析からも SS 固相表面での共晶溶融のみで本系の破損挙動を説明することが困難であることが明らかとなった.

以上の考察から，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損は，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界浸潤し，結晶粒が脱落する，コロージョン・エロージョンにより進行するということが明らかとなった.

# 第 2 章の参考文献

[1] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, M. Hasebe, Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System, ISIJ Int. 48 (2008) 835–844. doi:10.2355/isijinternational.48.835.

[2] 63-2 Technical Committee of the J. S. C. E., Analytical Evaluation of published TTS curve of Stainless Steel, Corros. Eng. 39 (1990) 641–652. doi:10.3323/jcorr1974.39.11_641.

[3] T. Akiyama, T. Terasaki, Grain Size Effect on Sensitization of Austenitic Stainless Steel, J. Japan Inst. Met. Mater. 52 (1988) 792–796. doi:https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.8_792.

[4] A. Joshii, D.F. Stein, Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, CORROSION. 28 (1972) 321–330. doi:10.5006/0010-9312-28.9.321.

[5] H. Abrams, Grain size measurement by the intercept method, Metallography. 4 (1971) 59–78. doi:10.1016/0026-0800(71)90005-X.

[6] H. Shibata, K. Sakamoto, A. Ouchi, M. Kurata, Chemical interaction between granular B 4 C and 304L-type stainless steel materials used in BWRs in Japan, J. Nucl. Sci. Technol. 52 (2015) 1313–1317. doi:10.1080/00223131.2015.1011721.

[7] 日本原子力研究開発機構(核サ研福島特別Tm), 模擬デブリを用いた溶融燃料の物性の研究, in: 第六回溶融事故における核燃料関連の課題検討ワーキンググループ, 2012: pp. 1–23. http://www.aesj.or.jp/~fuel/Pdf/WG_Meltdown/WG_Doc/20121015_WG-6-2_Kato.pdf.

[8] M. Takano, T. Nishi, N. Shirasu, Characterization of solidified melt among materials of UO 2 fuel and B 4 C control blade, J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 859–875. doi:10.1080/00223131.2014.912567.

[9] T. Ishida, The interaction of molten copper with solid iron, J. Mater. Sci. 21 (1986) 1171–1179. doi:10.1007/BF00553249.

[10] H. Kokawa, Grain Boundary Engineering -Application to Austenitic Stainless Steels (I) ~Character and Behavior of Grain Boundaries, Mater. Japan. 52 (2013) 10–13. doi:10.2320/materia.52.10.

[11] H. Kokawa, Grain Boundary Engineering -Application to Austenitic Stainless Steels (II) ~Suppression of Intergranular Degradation by Grain Boundary Engineering, Mater. Japan. 52 (2013) 64–67. doi:10.2320/materia.52.64.

[12] H. Kokawa, Potential of grain boundary engineering to suppress welding degradations of austenitic stainless steels, Sci. Technol. Weld. Join. 16 (2011) 357–362.

doi:10.1179/1362171811Y.0000000021.

[13] T.A. Roth, The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel, Mater. Sci. Eng. 18 (1975) 183–192. doi:10.1016/0025-5416(75)90168-8.

[14] L.E. Murr, G.I. Wong, R.J. Horylev, Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel, Acta Metall. 21 (1973) 595–604. doi:10.1016/0001-6160(73)90068-0.

[15] D.A. Mortimer, M.G. Nicholas, Surface and grain-boundary energies of AISI 316 stainless steel in the presence of boron, Met. Sci. 10 (1976) 326–332. doi:10.1179/msc.1976.10.9.326.

[16] Y. Wang, J. Kaneda, S. Kasahara, N. Shigenaka, Improvement of Corrosion Resistance in Austenitic Stainless Steel by Grain Boundary Character Distribution Control, Zairyo-to-Kankyo. 61 (2012) 359–365. doi:10.3323/jcorr.61.359.

[17] M.A. Streicher, General and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Acids, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 161. doi:10.1149/1.2427304.

[18] M. Kondo, M. Takahashi, T. Suzuki, K. Ishikawa, K. Hata, S. Qiu, H. Sekimoto, Metallurgical study on erosion and corrosion behaviors of steels exposed to liquid lead-bismuth flow, J. Nucl. Mater. 343 (2005) 349–359. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.08.037.

[19] H. Ohtani, M. Hasebe, T. Nishizawa, Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C phase diagrams., Trans. Iron Steel Inst. Japan. 24 (1984) 857–864. doi:10.2355/isijinternational1966.24.857.

[20] 江島辰彦, 溶融体の拡散, 日本金属学会会報. 3 (1964) 689–707. doi:10.2320/materia1962.3.689.

[21] P. Kubíček, T. Pepřica, Diffusion in molten metals and melts: application to diffusion in molten iron, Int. Met. Rev. 28 (1983) 131–157. doi:10.1179/imtr.1983.28.1.131.

[22] Y. Kobayashi, T. Sadamoto, Rate of $2CaO{\cdot}SiO_2$ Dissolution into Molten CaO–FeO–$SiO_2$ Slag Saturated with Solid Iron, ISIJ Int. 57 (2017) 1703–1709. doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-328.

[23] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport phenomena, J. Wiley, Yewyork, 2007.

[24] 広田鋼蔵, 反応速度, 共立出版株会社, 1957.

[25] M. SASABE, Introduction to Reaction Kinetics for Material Processing (II), Tetsu-to-Hagane. 81 (1995) N214–N224. doi:10.2355/tetsutohagane1955.81.5_N214.

[26] T. MIYANISHI, K. HIRATA, H. TANIGAWA, A Numerical Study of Natural Convection in a Cylindrical Cavity with Gravity Modulation., Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Ser. B. 65 (1999) 3054–3061. doi:10.1299/kikaib.65.3054.

[27] R.H. Bogaard, P.D. Desai, H.H. Li, C.Y. Ho, Thermophysical properties of stainless

steels, Thermochim. Acta. 218 (1993) 373–393. doi:10.1016/0040-6031(93)80437-F.

[28] A.P. Miiller, A. Cezairliyan, Thermal Expansion of 304 L Stainless Steel in the Range 1200-1700 K by a High-Speed Interferometric Technique, High Temp. Press. 23 (1990) 205–214.

[29] M. Watanabe, M. Adachi, T. Aoyagi, A. Mizuno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Ozawa, N. Takenaga, T. Hibiya, S. Awaji, Precise Measurement of Density of Electromagnetic Levitated Melt in Static Magnetic Fields, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター年次報告. (2006) 211–214.

[30] J.J. Valencia, Quested P.N, Thermophysical properties, ASM Handb. Cast. 15 (2008) 468–481. doi:10.1361/asmhba0005240.

[31] 日本鉄鋼協会，基礎，第3版，丸善, 1981.

[32] H.P. Chr, H. Helge, K. Signe, Collected Works Of Lars Onsager, The (With Commentary), World Scientific, 1996.

[33] M. SASABE, Introduction to Reaction Kinetics for Material Processing (I), Tetsu-to-Hagane. 81 (1995) N84–N94. doi:10.2355/tetsutohagane1955.81.3_N84.

[34] H. Yokokawa, Generalized Chemical Potential Diagram-Its Fundamentals and Applications. Part One-Fundamentals of Chemical Potential Diagram Based on Binary Systems., Mater. Japan. 35 (1996) 1025–1030. doi:10.2320/materia.35.1025.

[35] H. Yokokawa, Generalized Chemical Potential Diagram-Its Fundamentals and Applications. Part Two-Chemical Potential Diagrams for Ternaly Systems-Chemical Behavior of Double Oxides., Mater. Japan. 35 (1996) 1133–1139. doi:10.2320/materia.35.1133.

[36] H. Yokokawa, Generalized Chemical Potential Diagram-Its Fundamentals and Applications. Part Three-Chemical Stability and Reactivity of Interfaces between Disimilar Materials., Mater. Japan. 35 (1996) 1250–1255. doi:10.2320/materia.35.1250.

[37] X. HUANG, W.G. ISCHAK, H. FUKUYAMA, T. FUJISAWA, C. YAMAUCHI, Activities of Fe-B-N and Fe-C-B Systems by Interstitial Solution Theory, Tetsu-to-Hagane. 81 (1995) 1049–1054. doi:10.2355/tetsutohagane1955.81.11_1049.

[38] I. Tosun, Modelling in transport phenomena: a conceptual approach. 2002, First edit, Elsevier, Amsterdamn, 2002.

[39] FROSSLING, N., Uber die Verdunstung Fallernder tropfen (The evaporation of falling drops), Gerlands Beitr. Geophys. 52 (1938) 170–216.

[40] 谷口尚司，八木順一郎，材料工学のための移動現象論，東北大学出版会, 2001.

[41] W.E. Ranz, W.R. Marshall, Evaporation from drops, Chem. Eng. Prog. 48 (1952) 141–146.

[42] T. Itami, Diffusion and Two Liquid Phase Separation in Liquid Metals and Alloys.,

Mater. Japan. 33 (1994) 1007–1010. doi:10.2320/materia.33.1007.

[43] Y. ONO, Diffusion in Liquid Iron and Its Alloys, Tetsu-to-Hagane. 63 (1977) 1350–1361. doi:10.2355/tetsutohagane1955.63.8_1350.

[44] Y. Ono, T. Shigematsu, Diffusion of Vanadium, Cobalt, and Molybdenum in Molten Iron, J. Japan Inst. Met. 41 (1977) 62–68. doi:10.2320/jinstmet1952.41.1_62.

[45] Y. Ono, S. Matsumoto, Diffusion of Chromium, Manganese, and Nickel in Molten Iron, J. Japan Inst. Met. 38 (1974) 752–757. doi:10.2320/jinstmet1952.38.8_752.

[46] P.M. Danilov, Diffusion of aluminum in liquid iron, Izv. Vyss. Uchebnykh Zaved. Chernaya Metall. 5 (1962) 18–20.

[47] E. Forster, H. Richter, Untersuchung der Keimhildung von Tonerde hei der Fallungsdesoxydation mit Aluminium und Aluminiumlegierungen(Study of the nucleation of alumina in the precipitation deoxidation by alumina and alminium alloys), Arch. Fur Das Eisenhuttenwes. 39 (1968) 595–604.

[48] Y. Ukyo, K.S. Goto, Measurement of Quasi-binary Interdiffusivities of Various Oxides in Liquid Slags, Tetsu-to-Hagane. 68 (1982) 1981–1986. doi:10.2355/tetsutohagane1955.68.14_1981.

[49] K. Mukai, T. Harada, T. Nakano, K. Hiragushi, Mechanism of Local Corrosion of Solid Silica at PbO-SiO<SUB>2</SUB> Slag Surface, J. Japan Inst. Met. 50 (1986) 63–71. doi:10.2320/jinstmet1952.50.1_63.

[50] K. Rüschenschmidt, H. Bracht, M. Laube, N.A. Stolwijk, G. Pensl, Diffusion of boron in silicon carbide, Phys. B Condens. Matter. 308–310 (2001) 734–737. doi:10.1016/S0921-4526(01)00889-4.

[51] S. Horiuchi, R. Blanchard, Boron diffusion in polycrystalline silicon layers, Solid. State. Electron. 18 (1975) 529–532. doi:10.1016/0038-1101(75)90029-5.

[52] W. Wang, S. Zhang, X. He, Diffusion of boron in alloys, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1693–1699. doi:10.1016/0956-7151(94)00347-K.

[53] C. Zaring, P. Gas, B.G. Svensson, M. Östling, H.J. Whitlow, Lattice diffusion of boron in bulk cobalt disilicide, Thin Solid Films. 193–194 (1990) 244–247. doi:10.1016/S0040-6090(05)80033-1.

# 第 3 章
# ステンレス鋼結晶粒界への
# メタル系コリウムの浸潤挙動評価

# 3.　ステンレス鋼結晶粒界へのメタル系コリウムの浸潤挙動評価

## 3.1.　緒言

第 2 章にて制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)によるステンレス鋼(以下, SS)固相の破損は，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤し，結晶粒が脱落するコロージョン・エロージョンにより進行するということが明らかとなった．第 3 章では，コロージョン・エロージョンのきっかけとなる SS 固相結晶粒界への融体の浸潤挙動の評価を目的として，結晶粒径を調整した SS 棒を用いた浸漬実験と解析を行った.

## 3.2.　実験方法

### 3.2.1.　制御棒由来メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 合金)の作製

第 2 章と同様の方法で SS-$B_4C$ 合金を作製した．SUS 304 粉末試料(Nilaco, 18.71 mass%Cr, 11.09mass%Ni, 0.015mass%C, 0.18mass%Mn, 0.86mass%Si, 0.21mass%P, Fe Balance)と $B_4C$ 粉末試料(Wako chemicals, 特級 78.26mass%B, 21.94mass%C)を，秤量・混合し，内径 9 mm×外径 12 mm×高さ 120 mm のムライトるつぼに装入した．このるつぼを SiC 電気炉に挿入し，1723 K，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 90 min 保持後水冷し，SS-$B_4C$ 合金を得た．得られた SS-$B_4C$ 合金の秤量組成を表 3. 1 に示す．合金のホウ素濃度は，Fe-B 共晶組成[1]に近い 3.7 mass %B (Fe-B 換算で 5 mass %B)の配合比とした.

一部の実験では，融体中 B，C の影響を考察するために，C を含まない C フリー合金(合金中 C 組成を B 組成で置換)を用いた浸漬実験を行った．合金の秤量組成を表 3. 1 に示す．作製方法は上記の SS-$B_4C$ 合金と同様とし，C フリー合金は SUS304 粉末試料と $Fe_2B$ 塊状試料(NIPPON DENKO, 21.24mass%B, 0.03mass%C, 0.39mass%Si, 0.10mass%Al, 0.018mass%P, 0.001mass%S, 0.23mass%Mn, 0.011mass%Cu, Fe Balance)を出発材料として作製した.

表 3. 1　SS-$B_4C$ 合金および C フリー合金秤量組成

| | Fe | Cr | Ni | B | C |
|---|---|---|---|---|---|
| SS-$B_4C$ 合金 (mass%) | 71 | 17 | 7.6 | 3.7 | 1.0 |
| C フリー合金 (mass%) | 72 | 15 | 8.6 | 4.9 | 0.0 |

### 3.2.2.　結晶粒径を調整した SS 棒状試験片の作製

第 2 章と同様の方法で SS 棒状試験片を作製した．SUS304 棒状試料(ϕ10 mm，長さ 150 mm)を SiC 電気炉に挿入し, Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で所定温度, 所定時間保持後水冷し，結晶粒径を調整した．施した熱処理は 2 種類であり，1473 K/ 20 h と，1573 K/ 20 h である．熱処理を施した試料では，最終熱処理温度が異なるため，粒界の不純物元素の偏析の状態が異なる事が考えられる[2,3]. 結晶粒径の大きさの幾何学的影響のみを考察するため，各熱処理の後に，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 1373 K/ 5 min の再溶体化処理を施した後に水冷することで，不純物元素の偏析の影響を統一した．水冷後，第 2 章の図 2．2 に示す SS 棒状試験片を，各棒状試料に旋盤加工を施すことにより作製した．浸漬部(ϕ7 mm 部分)には SiC ペーパー(#800～#2000)を用いて機械研磨を施した．

第 2 章で測定したように，受け取りまま材(As Received material, AR)，熱処理材(1473 K/ 20 h)，熱処理材(1573 K/ 20 h)の平均結晶粒径($\sigma$)はそれぞれ 9.64 μm，68.7 μm，75.0 μm，であった．以下では熱処理温度を各試料名とし，SS-AR，SS-HT1473，SS-HT1573 と呼称する．

### 3.2.3.　浸漬実験

SS-$B_4C$ 融体中への SS 棒状試験片の浸漬実験を第 2 章と同様の方法で行った. SS-$B_4C$ 合金を適量(約 14 g)，ムライトるつぼ(内径 9 mm×外径 12 mm×高さ 120 mm)に入れ，SiC 電気炉に装入し，1573 K，Ar 雰囲気下で 45 min 予備溶融させた．予備溶融後，SS 棒状試験片を，るつぼ直上に装入し，2 min 予熱した後に，溶融物中に浸漬し，所定の時間(10 sec～240 sec)保持した．保持後，試験片とるつぼを一体で取り出し，水冷した．第 2 章の図 2．3 に示された炉内状況模式図のように，浸漬部は 1573±0.5 K に保たれた．

C フリー合金を使用した浸漬実験時には，結晶粒径が大きく界面観察に適した，SS-HT1573 試験片を使用した．

### 3.2.4.　反応界面の組織観察，元素分析

図 3. 1 に試料の浸漬部断面の切り出し方法の模式図を示す．切り出した試料は試料の水平断面とした．試料を樹脂埋めし，SiC ペーパー(#100-#2000)とダイヤモンドペースト(5 μm, 1 μm)により鏡面研磨を施した．組織観察には光学顕微鏡(Optical Microscope, OM)と走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)，元素分析には波長分散型 X 線分光器(Electron Probe Micro Analyzer-Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, EPMA-WDS)を用いた．分析元素は B とし，分光結晶は LDE2H を用いた．元素マッピング時の分析間隔は 0.5 μm，分析時間は 50 ms とした．

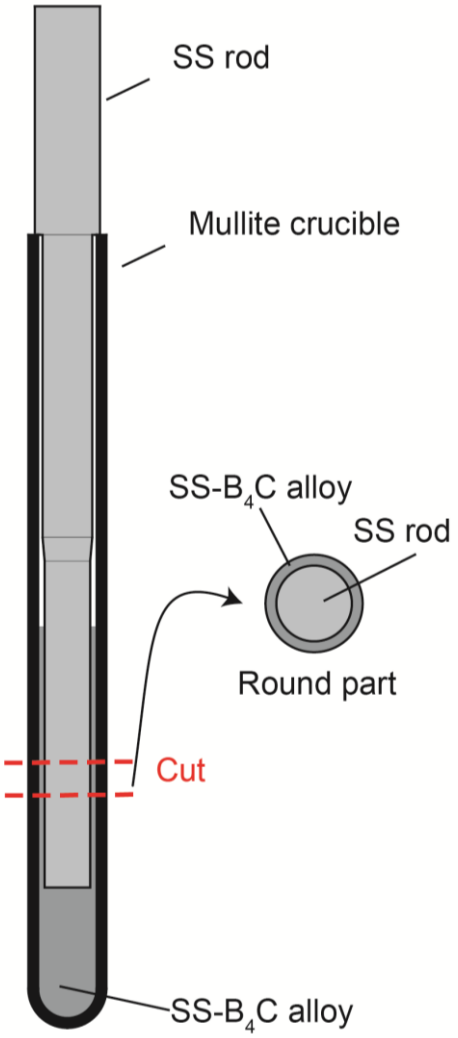



図 3. 1　浸漬後試料切り出し方法模式図

## 3.3.　結果と考察

### 3.3.1.　浸漬後の反応界組織観察

図 3. 2 に 10 sec 浸漬した実験後 SS-HT1473 の水平断面光学顕微鏡像(Optical Microscopic Image, OMI)，SS 固相/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の反射電子像(Backscattered Electron Image, BEI)および EPMA-WDS による B マッピングを示す．OMI，BEI において，ともに，SS 固相と SS-$B_4C$ 合金部分の境界が明瞭に区別でき，また，合金の SS 固相結晶粒界への浸潤が確認できた．B マッピング図(図 3. 2(c))から，BEI 浸潤部分(図 3. 2(b))と, B の検出領域の一致が確認された. 図 3. 3 に 30 sec 浸漬した SS-AR, SS-HT1473, SS-HT1573 の固相 SS-$B_4C$ 合金界面近傍の OMI を示す．いずれの試料においても，SS-$B_4C$ 融体の浸潤が確認できた．これより，結晶粒径に関わらず，第 2 章で示した，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界に浸潤し，結晶粒がバルクから脱落するコロージョン・エロージョンが生じていることが示唆される．

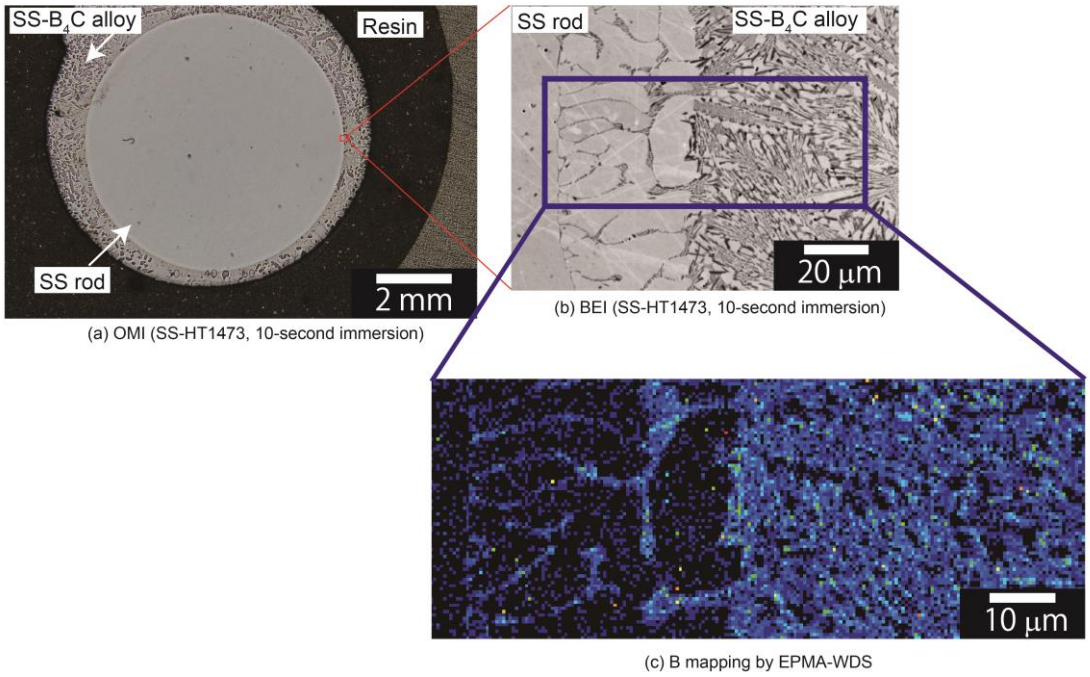



図 3. 2　10 sec 浸漬後 SS-HT1473(a)水平断面 OMI; (b)SS 固相/SS-$B_4C$ 合金界面近傍 BEI; (c)EPMA-WDS による B マッピング

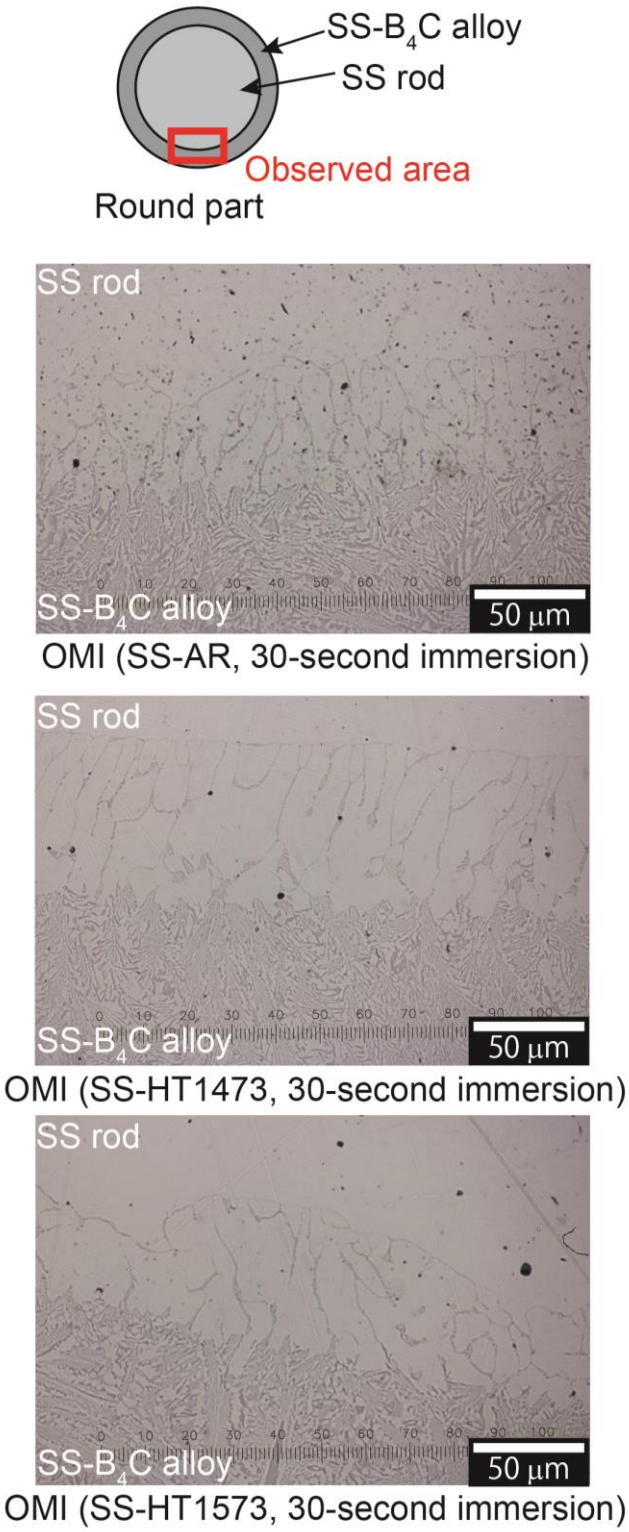



図 3. 3　30 sec 浸漬後 SS-AR，SS-HT1473，SS-HT1573 の

SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍 OMI

### 3.3.2.　SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体浸潤挙動評価

#### 3.3.2-1. 浸潤挙動の評価方法

前述したとおり，本系では SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤することに起因した結晶粒の脱落，コロージョン・エロージョンにより固相の破損が生じている．本研究では，SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体浸潤挙動の評価を試みた．

ここで本研究に用いた SS-$B_4C$ 合金中 B 濃度および C 濃度はそれぞれ 3.7 mass%B, 1.0mass%C と B 濃度が高く, また, Fe-B 二元系での共晶点は Fe-3.8mass%B(1443 K)[1], Fe-C 二元系での共晶点は Fe-4.3mass%C(1427 K)[4]であることから，B を対象として評価を行った．

SS-$B_4C$ 融体の浸潤は，融体中の B が SS 結晶粒界に侵入・拡散し，結晶粒界で Fe/B 共晶溶融することにより生じていると考えられる．ここで Inconel 718 を用いた溶接に関する研究では, 結晶粒界での共晶溶融は即時に生じると報告されている[5]. 本系でも, 結晶粒界での共晶溶融反応が即時に生じていると仮定すると, 融体の浸潤現象の律速過程は，B の SS 粒界拡散である．そこで本研究では，B の SS 結晶粒界での拡散を考察する．

#### 3.3.2-2. 粒界拡散係数の算出方法

多結晶における拡散は，表面から粒内への拡散，粒界に沿った拡散，粒界から粒内への拡散などの，種々の素過程を含む複雑な現象である[6–10]．一般に，粒界拡散係数を算出することは以下の理由から困難である．第一に，結晶粒界の幅が約 0.5 nm と小さく，結晶粒界中の元素濃度を正確に測定することが困難である[6,7,11]．また，粒界拡散が生じている時，結晶粒界から粒内への体拡散も同時に進行することがあり，結晶粒界付近での元素プロファイルを，粒界拡散によるものと，体拡散によるものとで区別することも困難である[6,11].

ここで多結晶における拡散について，Harrison による 3 分類がある[6,7,12]．この分類は，最初の，しかし，現代でも広く使われている分類である[9,10]．図 3. 4 に多結晶における拡散の 3 分類の模式図を示す．タイプ A は，高温でのアニール時や長時間のアニール時などの限られた条件下で観察される拡散様式である. 体拡散係数が粒界拡散係数と比較して大きく異ならない条件での拡散が，この分類に当たる．

タイプ B では多くの拡散実験で見られるもので，体拡散，粒界拡散，粒界から粒内への拡散が生じており，粒界拡散係数を算出することが困難である．

タイプ C では，タイプ A と比較して低温でのアニール時や短時間のアニール時に観察される拡散様式である．体拡散係数が粒界拡散係数と比較して十分小さく，つまり，体拡散が実質“停止(frozen)”[11]しており，実質的に粒界拡散のみが生じ，また，粒界から粒内への拡散も無視できる状態である時，この分類に当たる．Ag, Au, Ni, Bi の Cu 中への拡散などがこのタイプに当てはまると報告されている[13–15]. 重要なことは，拡散がタイプ C だとみなせる場合，拡散は粒界に沿ってのみ生じており，粒界から粒内への拡散は生じない．このとき粒界拡散係数 $D_{gb}$ [cm$^2$/s]は拡散距離(Harrison のいう characteristic length scale：$L_{gb}$ [cm])[6,7,12]と拡散時間($t$ [s])から式(3.1)のように直接算出できる．

$$L_{gb} = \sqrt{D_{gb}} \times \sqrt{t} \tag{3.1}$$

図 3. 5 に SS-HT1573 の 10-sec，240-sec 浸漬後の SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の OMI を示す．図 3. 2(c)から，本実験系では固相内への B の拡散が確認されず，また，図 3. 5 から浸漬時間が長く，SS-$B_4C$ 融体の浸潤が深くても，固相結晶粒の形が保たれていることから(結晶粒が化学的に溶けていない=体拡散がほとんど生じていない)，拡散はタイプ C であると考えられる．このとき，B の拡散距離(Harrison のいう characteristic length scale: $L_{gb}$)は，SS-$B_4C$ 融体の浸潤長さであり，この長さから，SS 結晶粒界中の拡散係数($D_{gb}$)を算出できる．

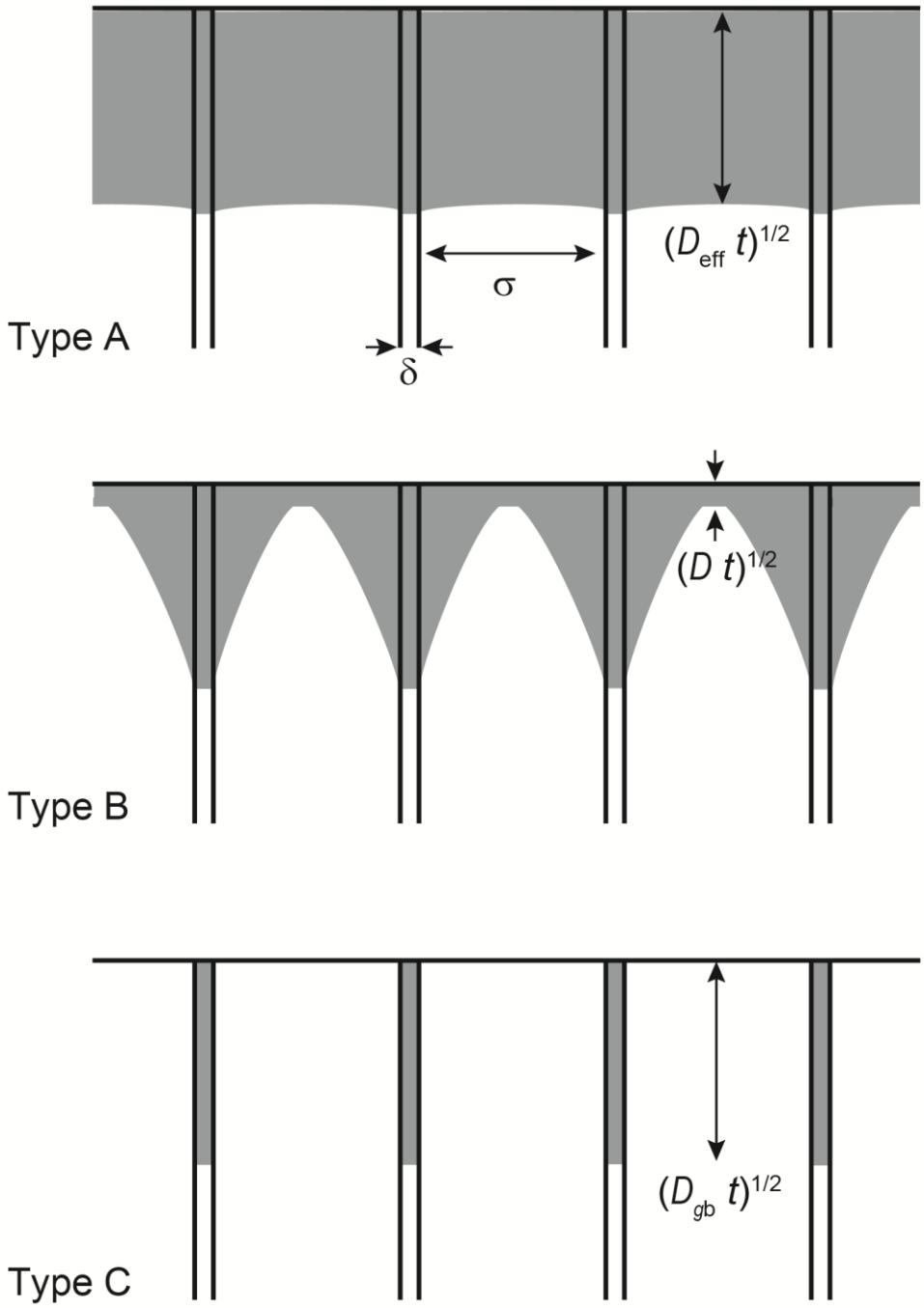
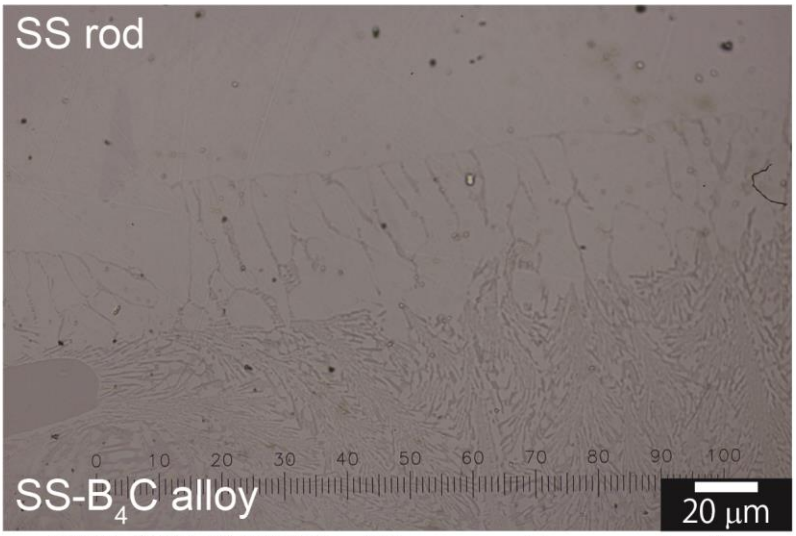
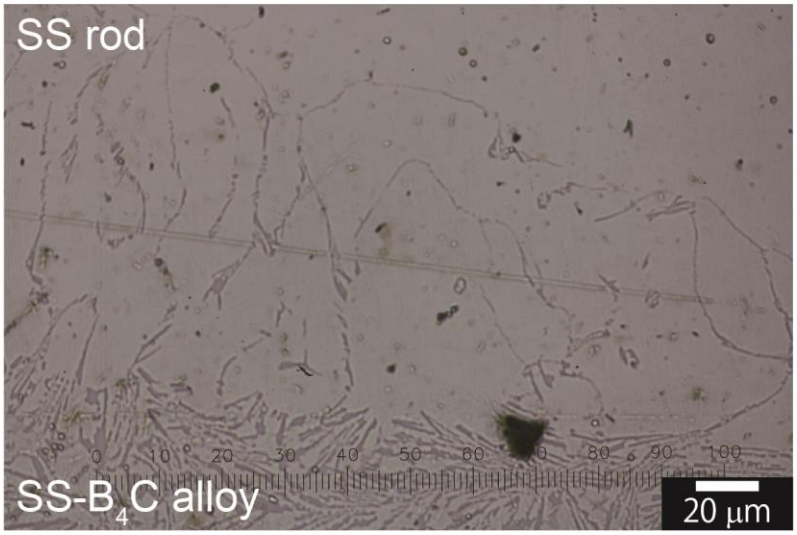



図 3. 4　多結晶における拡散の 3 分類の模式図 ([6,7,12]を参考に作成)




OMI (SS-HT1573, 10-second immersion)




OMI (SS-HT1573, 240-second immersion)

図 3. 5　10 sec，240 sec 浸漬後 SS-HT1573 の SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍 OMI

### 3.3.2-3. SS-$B_4C$ 融体の浸潤量評価

浸漬実験時の SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤量を評価する．図 3. 6 に浸潤時の SS 固相模式図を示す．(a)は SS 固相浸漬部(半径 $r$,浸潤部長さ $x$)の模式図，(b)は，浸潤深さが SS 棒の半径と比較して十分小さいと仮定して，円柱中心方向に切断後開いた SS 固相表面近傍(直方体と仮定)拡大図，(c)は，結晶粒が SS 固相バルクと比較して十分小さく，また，結晶粒の等方的なランダム性を考慮し，浸漬方向に等方であるとして(b)を浸漬方向垂直($\Delta r$-$2\pi r$ 面に水平)に切断した断面図である．赤色で示した部分が，浸潤した融体である．ここで図 3. 6(c)のように，結晶粒界の厚さを無視し，SS-$B_4C$ 融体の浸潤は線であると考え(図 3. 6(a)(b)のような立体では，浸潤は面)，立体および平面での単位 SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面あたりの融体浸潤割合(界面あたりの浸潤量)を考える．

図 3. 6(c)中で示されている赤い線の合計長さを，SS 固相中への総浸潤融体長さ $L_{\mathrm{infiltrate}}$ と定義する．このとき図 3. 6(c)を例に，平面での単位 SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面あたりの融体浸潤割合を考えると，界面は線であるため，式(3.2)のようになる．

$$\text{平面での単位界面あたりの融体浸潤割合} = \frac{\text{総浸潤融体長さ}}{\text{界面長さ}} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{2\pi r} \tag{3.2}$$

一方で，図 3. 6(b)を例に，立体での単位 SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面あたりの融体浸潤割合を考えると，界面は面であるため，式(3.3)のようになる．

$$\begin{aligned}\text{立体での単位界面あたりの融体浸潤割合} &= \frac{\text{総浸潤融体面積}}{\text{界面積}} \\ &= \frac{L_{\mathrm{infiltrate}} \cdot x}{2\pi r \cdot x} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{2\pi r}\end{aligned} \tag{3.3}$$

式(3.2)，式(3.3)より，平面での単位 SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面あたりの融体浸潤割合と，立体での単位 SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面あたりの融体浸潤割合は等しいことがわかる．つまり，SS-$B_4C$ 融体の浸潤挙動を評価する際，結晶粒の等方的なランダム性を考慮すると，浸漬方向垂直断面での浸潤挙動を考えることで十分であるということがわかる(図 3. 7 参照).

本研究では粒界拡散係数算出のため，水平断面における，一つの結晶粒界あたりの融体浸潤量の評価を行った．図 3. 8 に SS-$B_4C$ 融体の浸潤した SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の模式図を示す．SS 固相はオーステナイト(γ)結晶粒から構成されており，SS-$B_4C$ 融体は結晶粒界に沿って浸潤する．このとき，SS 固相中への総浸潤融体長さは $L_{\mathrm{infiltrate}}$ ($=\sum l_n$)[m]となる．つぎに SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面に存在する，融体の浸潤入口である，結晶粒界数 $P$ を考える．いま結晶粒径を$\sigma$[m], SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面長さを $L_{\mathrm{interface}}$[m]とすると，考えている SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面に存在する結晶粒界数 $P$ は式(3.4)で与えられる．

$$P = \frac{L_{\mathrm{interface}}}{\sigma} \tag{3.4}$$

以上より，一つの結晶粒界あたりの融体浸潤量 $L_{\mathrm{gb}}$ は式(3.5)で与えられる．

$$L_{\mathrm{gb}} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{P} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{L_{\mathrm{interface}}/\sigma} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{L_{\mathrm{interface}}} \times \sigma \tag{3.5}$$

よって，SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の OMI(図 3. 3 参照)から単位界面あたりの融体浸潤長さ割合(浸潤比，$L_{\mathrm{infiltrate}}/L_{\mathrm{interface}}$[-] と定義)を測定し，浸潤比に結晶粒径を乗じた値が，一つの結晶粒界あたりの融体浸潤量となる．ここで図 3. 7 に示したように，“一つの結晶粒界あたりの浸潤量”とは，三次元で考える場合は一つの線(結晶粒界)から浸潤する融体面積に，二次元断面で考える場合は一つの点(結晶粒界)から浸潤する融体長さとなり，どちらもその値は等しく，スカラーであると考え，本研究では“浸潤量”と命名した．

算出した $L_{\mathrm{gb}}$ の妥当性を考察するため，図 3. 8 に示すみかけの浸潤深さを $L_{\mathrm{ap}}$ として測定し，$L_{\mathrm{gb}}$ と比較した．水平断面における SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍の OMI(図 3. 3 参照)にて，ダイヤルキャリパーを用いて界面長さと総浸潤長さを測定した．解析に用いた視野には，十分多くの結晶粒が入るように，SS/SS-$B_4C$ 合金界面長さが 600 μm 程度になるように選択した．また，結晶粒の脱落が生じていることを考え，各試料に対して，4 視野以上の測定を行った．

図 3. 9，図 3. 10 に浸漬に伴う浸潤長さ $L_{\mathrm{gb}}$ およびみかけの浸潤深さ $L_{\mathrm{ap}}$ の変化を示

す．SS-AR 試料を用いた実験では，$L_{gb}$ および $L_{ap}$ がともに約 50 μm と，良い一致を示した．第 2 章“2.3.3 結晶粒径が固相の破損速度に及ぼす影響(マクロ視点での破損解析)”で検討した SS 棒状試験片の浸漬に伴う破損量変化(第 2 章図 2．10)でも示されたように，結晶粒径の小さい試料では，粒の脱落が頻発しているため，結晶粒を取り囲むような，SS/SS-$B_4C$ 合金界面水平方向の浸潤(例：図 3. 8 中 $l_5$~$l_8$)が少なく，$L_{gb}$ および $L_{ap}$ が近い値を示したものと思われる．他方，SS-HT1473 および SS-HT1573 の，結晶粒径の大きい試料を用いた実験では，$L_{gb}$ は $L_{ap}$ の 2~3 倍の値を示した．これは，SS/SS-$B_4C$ 合金界面水平方向の浸潤を考えると，妥当な値である．

図 3. 9 において，SS-1573 では 120 sec 浸漬と 240 sec 浸漬の間に，$L_{gb}$ および $L_{ap}$ の減少が確認された．他方，マクロ観察である半径の減少量(第 2 章図 2．10)においても，SS-HT1573 の 120 sec 浸漬から 240 sec 浸漬の間に，減少量の増加(大きく半径が減少)が確認できる．これらは，結晶粒の脱落が大規模に生じたため，ミクロレベルでは浸潤長さが減少, また, マクロレベルでは半径の減少量が増大したのだと考えられる. つまり，マクロレベルの挙動(SS 固相半径の減少)とミクロレベルの挙動(SS-$B_4C$ 融体の浸潤量)が一致しており，本系の破損形態が，コロージョン・エロージョンであることを支持している．

図 3. 9 において，大規模な脱落が生じていない，SS-HT1473 の 60 sec までと，SS-HT1573 の 120sec までの浸潤量の最大値を見ると，SS-$B_4C$ 融体の浸潤量は，結晶粒径によらず，浸漬時間の増加に伴い大きくなっている．

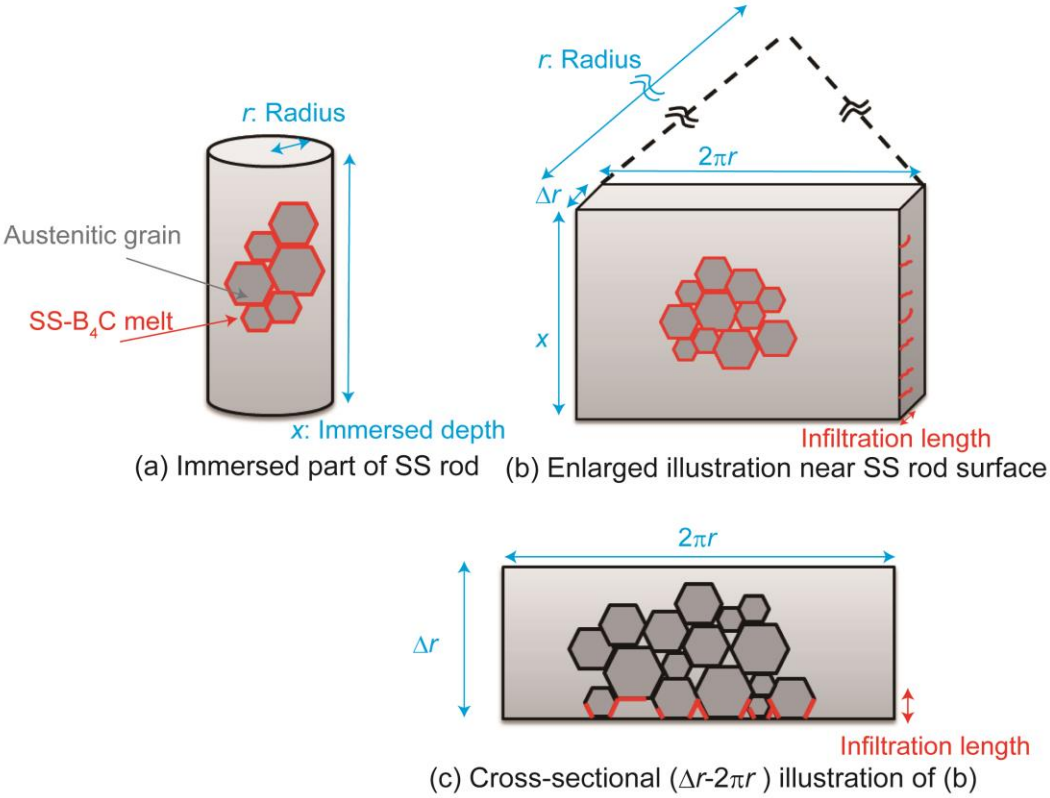



図 3. 6　SS-$B_4C$ 融体浸潤時の SS 固相模式図; (a)SS 固相浸漬部模式図; (b)SS 固相表面近傍拡大図; (c)浸漬方向垂直($\Delta r$-$2\pi r$ 面に水平)断面図

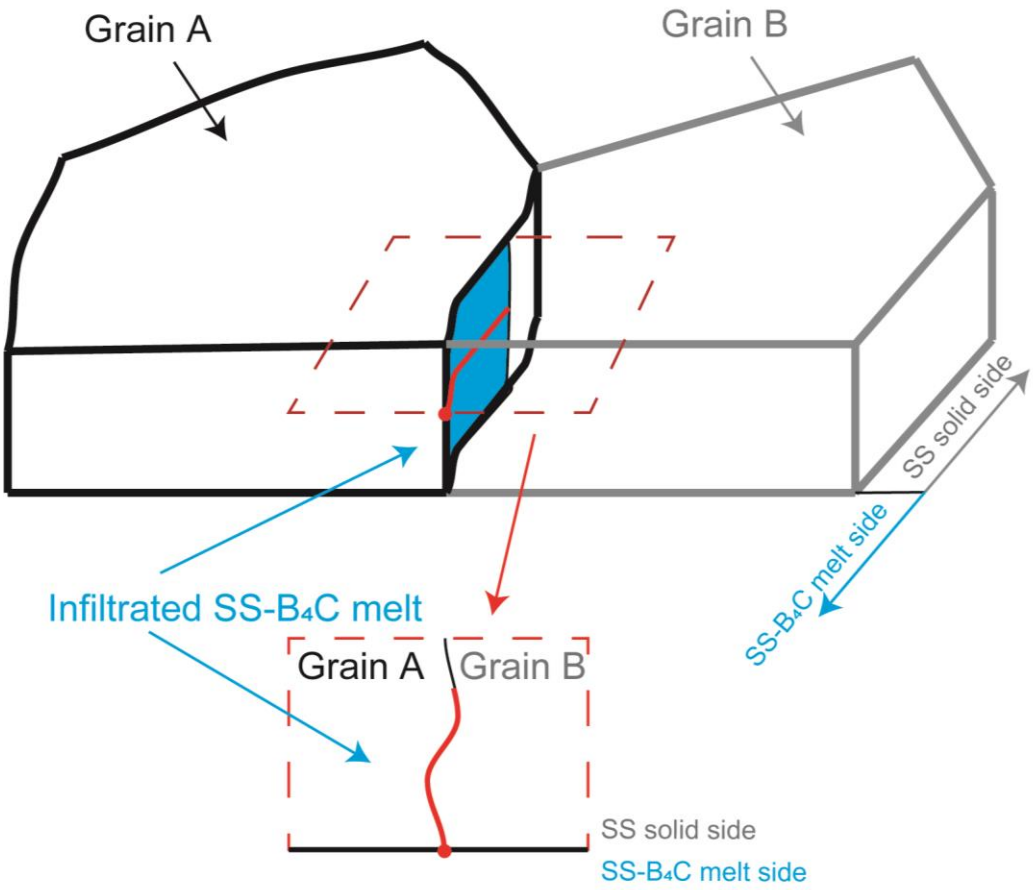



図 3. 7　一つの結晶粒界に注目したときの SS-$B_4C$ 融体の浸潤模式図
;立体での浸潤(上図);平面での浸潤(下図)

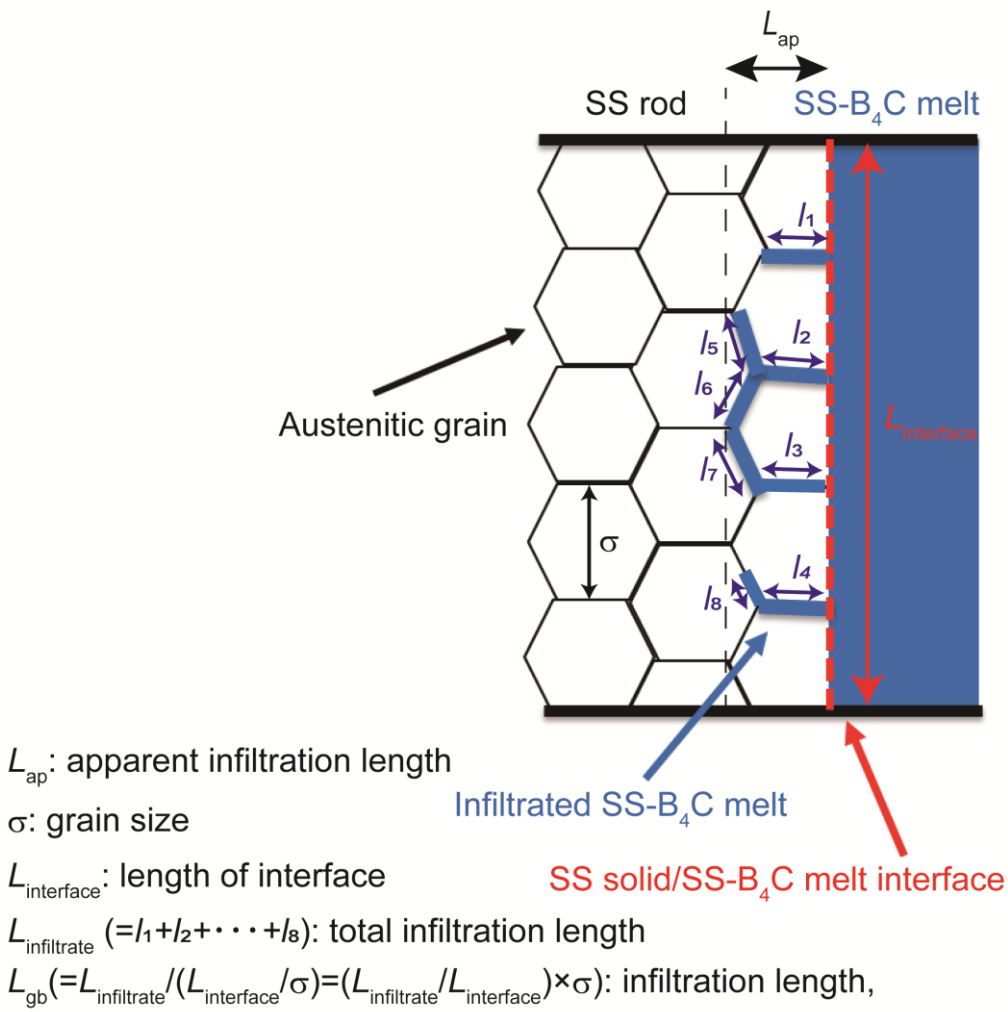



図 3. 8　SS-$B_4$C 融体浸潤時の SS 固相/SS-$B_4$C 融体界面模式図

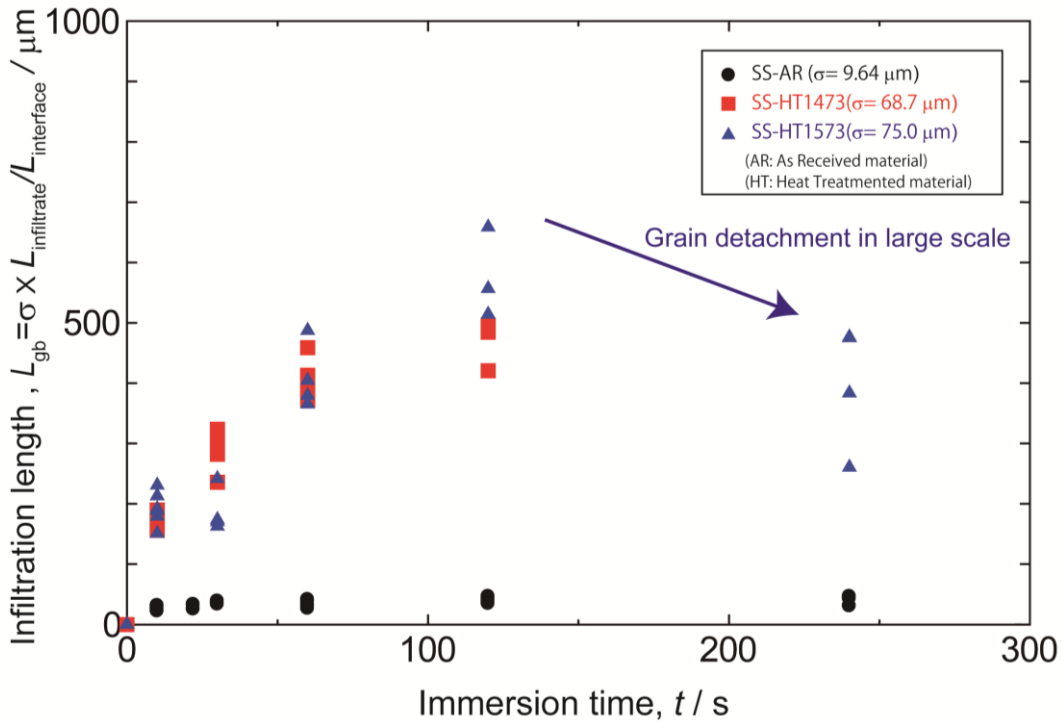



図 3. 9　浸漬に伴う浸潤長さ($L_{gb}$)変化 ($\sigma$：結晶粒径)

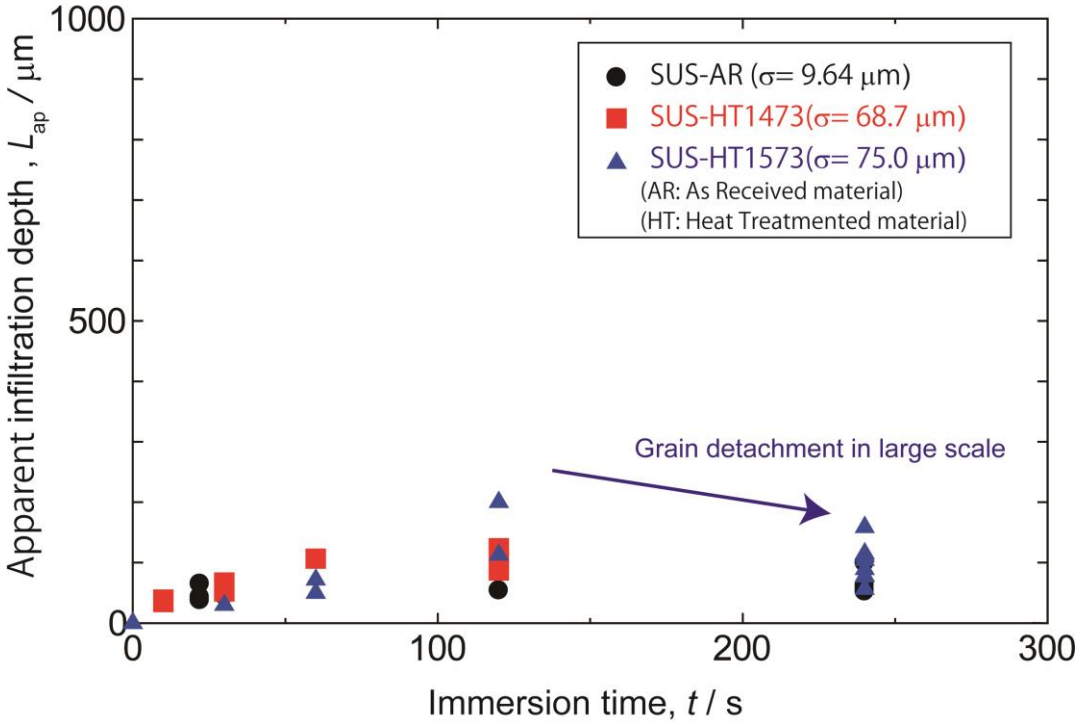



図 3. 10　浸漬に伴うみかけの浸潤深さ($L_{ap}$)変化 ($\sigma$：結晶粒径)

### 3.3.2-4. SS 粒界への浸潤メカニズム($L_{infiltrate}$ /$L_{interface}$)の考察

図 3. 11 に浸漬に伴う単位界面あたりの浸潤量(浸潤比)の変化を示す．結晶粒径の小さい試料(SS-AR)の浸潤比を，結晶粒径の大きい試料(SS-HT1473，SS-HT1573)の浸潤比と比較すると, 結晶粒径の小さい試料では浸漬直後に結晶粒の脱落が生じているにも関わらず, 短時間浸漬の 10 sec 浸漬試料などでは結晶粒径の大きな試料と同等な浸潤比を示していることがわかる．図 3. 12 に結晶粒径の小さい試料，および大きい試料での SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の模式図を示す．結晶粒径が小さいほど，単位 SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面に含まれる結晶粒界が多いため，一つの結晶粒界当たりの浸潤量が等しい場合，結晶粒径が小さいほど浸潤比が大きくなる. 上述の結果は結晶粒径が小さいほど浸潤比が大きくなる傾向を示している．これより，SS-$B_4C$ 融体の浸潤現象は，結晶粒界の性質により定まると考えられる．以上より，1 つの結晶粒界あたりの浸潤量から，粒界拡散係数が算出できると考えられる.

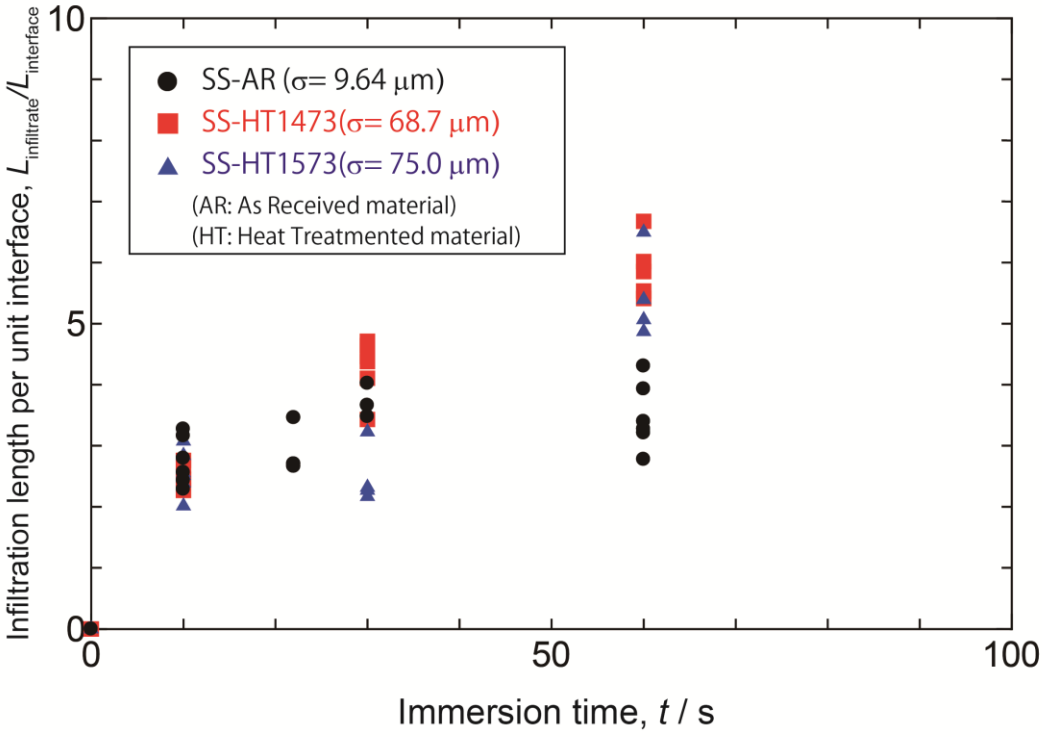



図 3. 11　浸漬に伴う単位界面あたりの浸潤量(浸潤比)変化 ($\sigma$ : 結晶粒径)

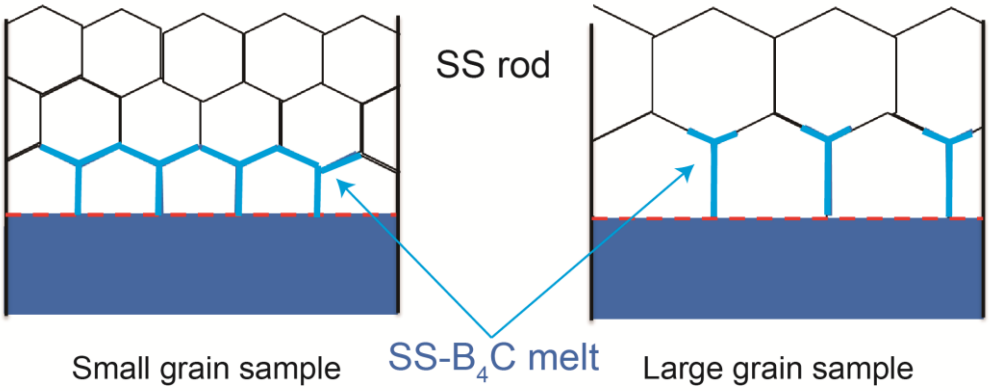



図 3. 12　粒径の小さい試料および大きい試料での SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面模式図

### 3.3.2-5. 粒界拡散係数の算出

以上の考察より，一つの結晶粒界あたりの融体浸潤量 $L_{gb} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{L_{\mathrm{interface}}/\sigma} = \frac{L_{\mathrm{infiltrate}}}{L_{\mathrm{interface}}} \times \sigma$ [m]を拡散距離(Harrison のいう characteristic length scale)[6,7,12]と考えることは妥当であると考えられる．図 3. 13 に浸漬時間に対する浸潤長さ変化を示す．ただし大規模な脱落が生じている，SS-AR 試料，SS-HT1473 の浸漬時間 120 sec 以上，SS-HT1573 の浸漬時間 240 sec 以上，および脱落が生じている，最大値以外の値を白抜きで示した．脱落が少ない試料(塗りつぶしで示す，Solid mark)は，浸漬時間に対して，放物線則に従い，浸潤長さが増加していることがわかる．式(3.1)に従い，縦軸に浸潤長さ($L_{gb}$)を，横軸に浸漬時間の 1/2 乗($\sqrt{t}$)をプロットしたグラフを図 3. 14 に示す．最小二乗法を用いて得られた直線($R^2$>0.9)の傾きから，粒界拡散係数が $3.51\times10^{-5}$ cm$^2$/s と算出された．

図 3. 15 に得られた粒界拡散係数と脱落挙動をまとめたグラフを示す．本研究で得られた粒界拡散係数は $10^{-5}$ cm$^2$/s オーダーであった．過去の報告より，本系と同様のタイプ C の粒界拡散を示す Cu 中の Ni，Cu 中の Ag，Cu 中の Bi の粒界拡散係数が，融点近傍の高温にて $10^{-4}$~$10^{-6}$cm$^2$/s オーダーの値[15]であることからも，今回得られた値の妥当性がわかる．

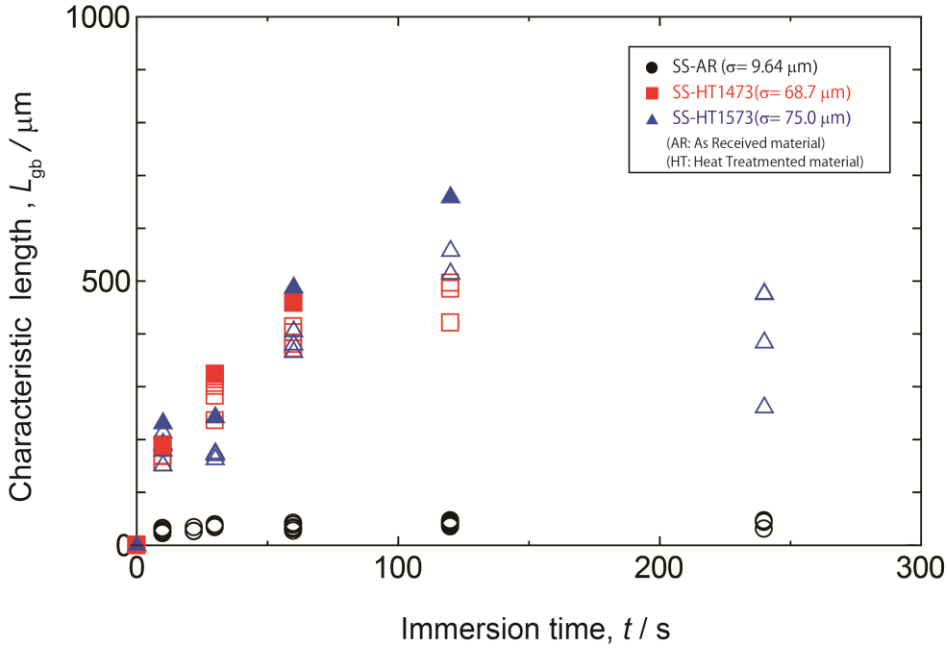



図 3. 13　浸漬に伴う浸潤長さ変化 ($\sigma$: 結晶粒径)

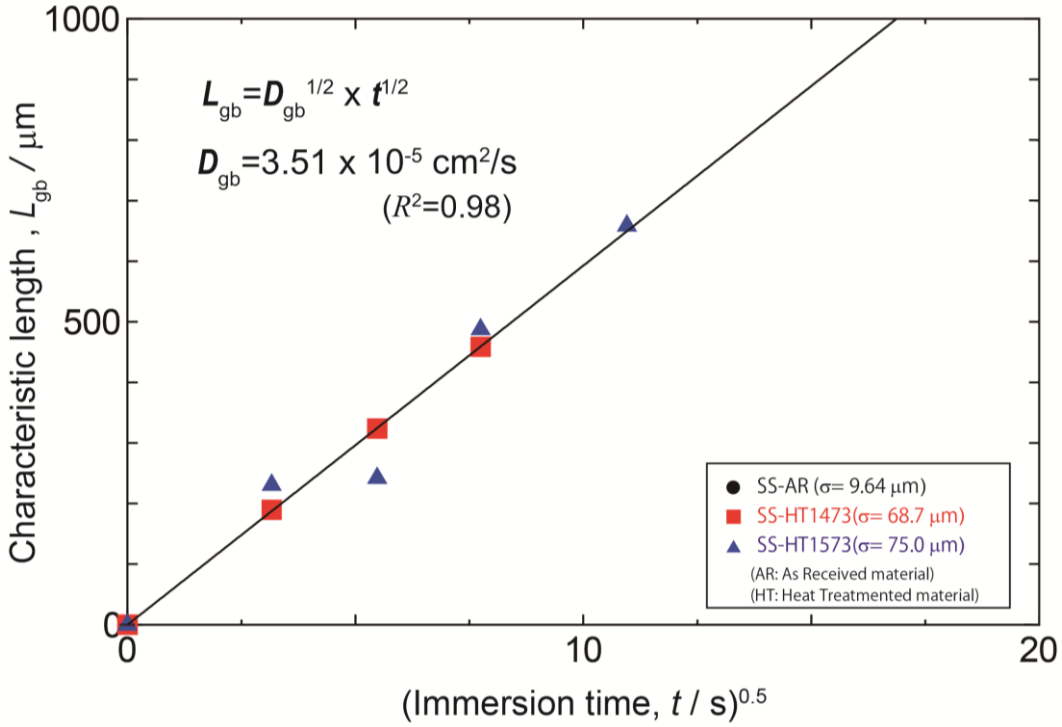



図 3. 14　粒界拡散係数の算出 ($\sigma$ : 結晶粒径)

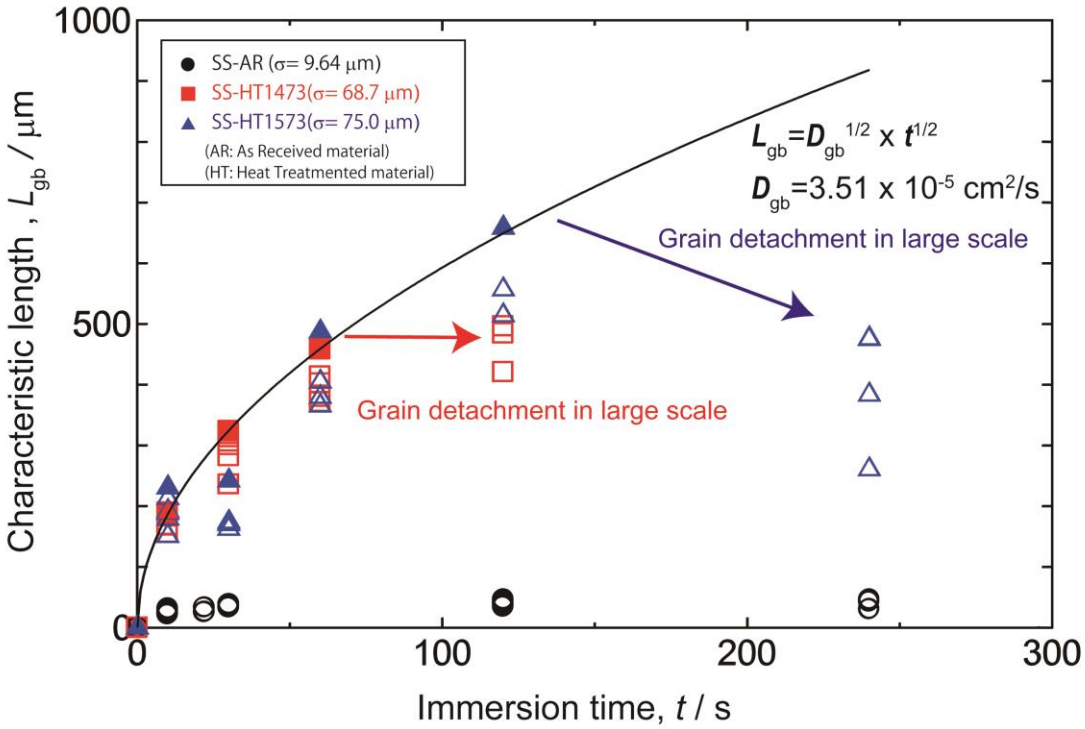



図 3. 15　粒界拡散係数および脱落挙動のまとめ ($\sigma$ : 結晶粒径)

### 3.3.3.　融体中 B，C が浸潤挙動に及ぼす影響

本系において，SS-$B_4C$ 融体中のホウ素(B)，炭素(C)が融体の浸潤挙動に及ぼす影響を考察するために，C を含まない C フリー合金(SS-$B_4C$ 合金中 C 組成を B で置換した合金)を用いた浸漬実験を行った．SS 棒状試験片には，結晶粒の脱落が抑制され，粒界浸潤の様子が観察しやすくなるよう，結晶粒径が大きい SS-HT1573 を使用した．図 3.16 に C フリー合金を用いた浸漬実験での一つの結晶粒界あたりの融体浸潤量($L_{gb}$)を，SS-$B_4C$ 合金を用いた浸漬実験(SS-HT1573)の結果とともに示す．SS 固相結晶粒界への融体の浸潤量を測定したところ，C フリー合金を用いた実験と SS-$B_4C$ 合金を用いた実験で，浸潤量がほぼ等しかった．これより，本系において，初期融体中の B 濃度が 3.7mass%から 4.9mass%に変化しても浸潤量に大きな差はみられないことが明らかとなった．また，C が融体中に存在しない状況でも同量の融体の浸潤が確認されたことから，C 濃度が 1mass%程度であれば，C が浸潤現象に及ぼす影響は無視できるということが明らかとなった．

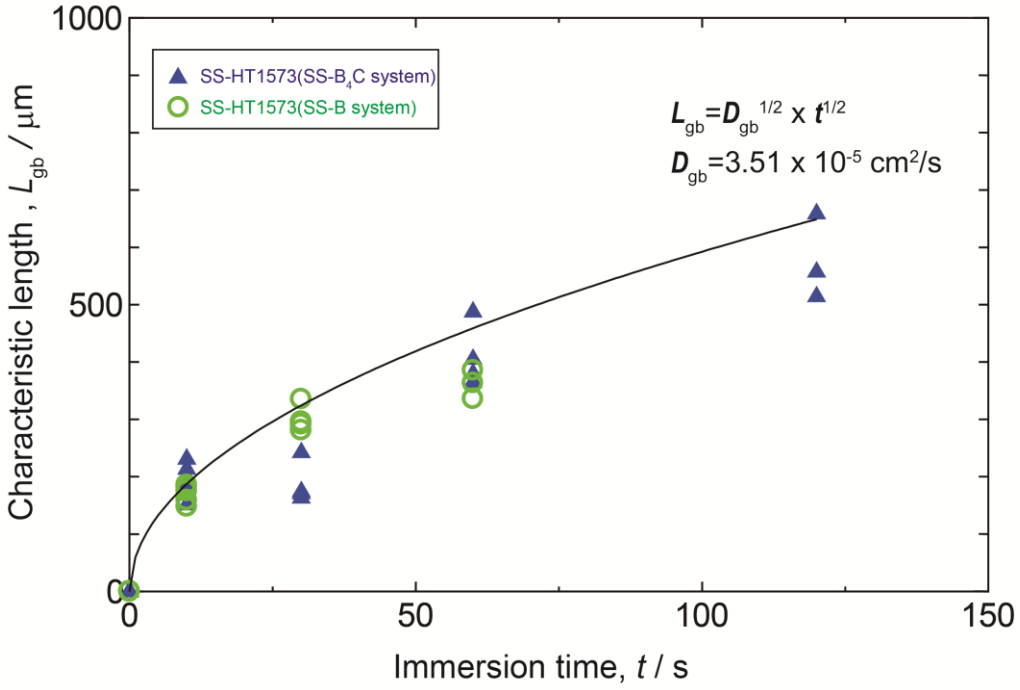



図 3.16　SS-$B_4C$ 合金と C フリー合金を用いた浸漬実験での浸潤量比較

## 3.4.　結言

本章では，コロージョン・エロージョンのきっかけとなる，SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤挙動の評価を目的として，結晶粒径を調整した SS 棒を用いた浸漬実験を行い以下の知見を得た．

SS-$B_4C$ 融体の SS 固相結晶粒界への浸潤挙動を，B の粒界拡散により表せることが明らかとなった．その時の粒界拡散係数を見積もり，$10^{-5}$ $cm^2/s$ オーダーの値であることが明らかとなった．

初期 SS-$B_4C$ 融体中の B 濃度が 3.7mass%から 4.9mass%に変化しても浸潤量に大きな差はみられないことが明らかとなった．また，C 濃度が 1mass%程度であれば，C が浸潤現象に及ぼす影響は無視できるということが明らかとなった．

以上より，第 3 章では SS-$B_4C$ 融体の浸潤挙動を明らかにし，浸潤量の定量化に成功した．

# 第 3 章の参考文献

[1] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, M. Hasebe, Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System, ISIJ Int. 48 (2008) 835–844. doi:10.2355/isijinternational.48.835.

[2] T. Akiyama, T. Terasaki, Grain Size Effect on Sensitization of Austenitic Stainless Steel, J. Japan Inst. Met. Mater. 52 (1988) 792–796. doi:https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.8_792.

[3] A. Joshii, D.F. Stein, Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, CORROSION. 28 (1972) 321–330. doi:10.5006/0010-9312-28.9.321.

[4] H. Ohtani, M. Hasebe, T. Nishizawa, Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C phase diagrams., Trans. Iron Steel Inst. Japan. 24 (1984) 857–864. doi:10.2355/isijinternational1966.24.857.

[5] K. Nishimoto, I. Woo, T. Ogita, M. Shirai, Mathematical Simulation of Grain Boundary Liquation in HAZ during Welding Study on Weldability of Cast Alloy 718 (Report 5), Q. J. JAPAN Weld. Soc. 19 (2001) 317–325. doi:10.2207/qjjws.19.317.

[6] K. Inderjeet, Y. Mishin, W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, John Wiley, 1995.

[7] H. Mehrer, Diffusion in Solids, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. doi:10.1007/978-3-540-71488-0.

[8] P. Shewmon, Diffusion in Solids, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-48206-4.

[9] T. Heumann, M. Helmut, 藤川辰一郎, シュプリンガージャパン, 金属における拡散：純金属および合金における拡散の基礎, 理論, 現象, 丸善出版, 2012.

[10] H. Mehrer, 藤川辰一郎, 固体中の拡散：基礎と方法, 異種物質中の拡散, 拡散律速過程, 丸善出版, 2012.

[11] Y. Mishin, C. Herzig, Grain boundary diffusion: recent progress and future research, Mater. Sci. Eng. A. 260 (1999) 55–71. doi:10.1016/S0921-5093(98)00978-2.

[12] G.L. Harrison, Influence of dislocations on kinetics in solids with particular reference to the alkali halides, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 1191–1199. doi:10.1039/tf9615701191.

[13] S.V. Divinski, M. Lohmann, C. Herzig, Grain Boundary Diffusion and Linear and Non-Linear Segregation of Ag in Cu, Interface Sci. 11 (2003) 21–31. doi:10.1023/A:1021522620571.

[14] T. Surholt, Y.M. Mishin, C. Herzig, Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: Investigation in the type-B and type-C kinetic regimes, Phys. Rev. B. 50 (1994)

3577–3587. doi:10.1103/PhysRevB.50.3577.

[15] H. Magnusson, K. Frisk, Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper, Swedish Nucl. Waste Manag. Co. Tech. Rep. TR-13-24. 1 (2013) 1–39.

# 第 4 章
# 動的条件下におけるメタル系コリウムによるステンレス鋼の破損挙動評価

# 4. 動的条件下におけるメタル系コリウムによるステンレス鋼の破損挙動評価

## 4.1. 緒言

第 2 章にて制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)によるステンレス鋼(以下, SS)固相の破損は，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤し，結晶粒が脱落する，コロージョン・エロージョンにより進行するということが明らかとなった．第 4 章では，結晶粒の脱落(エロージョン)を促進する，SS-$B_4C$ 融体に流れがある条件下での SS 固相破損挙動を明らかにすることを目的として, SS-$B_4C$ 融体中への SS 固相の回転浸漬実験を行った.

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 制御棒由来メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 合金)の作製

第 2 章，第 3 章と同様の方法で，制御棒由来のメタル系コリウム模擬試料として SS-$B_4C$ 合金を作製した．表 4. 1 に合金の秤量組成を示す．SUS 304 粉末試料(Nilaco, 18.71 mass%Cr, 11.09mass%Ni, 0.015mass%C, 0.18mass%Mn, 0.86mass%Si, 0.21mass%P, Fe balance)と $B_4C$ 粉末試料(Wako chemicals, 78.26mass%B, 21.94mass%C)を Fe-B 共晶組成[1]の近くである 3.8mass%B の配合比で秤量，混合し，SSA-H アルミナるつぼ（内径 17 mm ×外径 21 mm×高さ 100 mm）に装入した．このるつぼを SiC 電気炉に装入し，1723 K, Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 90 min 保持後水冷し，SS-$B_4C$ 合金を得た.

一部実験は，融体中 B，C の影響を考察するために，C を含まない C フリー合金(合金中 C 組成を B 組成で置換)を用いた浸漬実験を行った．合金の秤量組成を表 4. 2 に示す. 作製方法は上記の SS-$B_4C$ 合金と同様とし, C フリー合金は SUS304 粉末試料と $Fe_2B$ 塊状試料(NIPPON DENKO, 21.24mass%B, 0.03mass%C, 0.39mass%Si, 0.10mass%Al, 0.018mass%P, 0.001mass%S, 0.23mass%Mn, 0.011mass%Cu, Fe Balance)を出発材料として作製した.

表 4. 1　SS-$B_4C$ 合金秤量組成

| | Fe | Cr | Ni | B | C |
|---|---|---|---|---|---|
| (mass%) | 67 | 18 | 11 | 3.8 | 1.1 |
| (at.%) | 55 | 16 | 8.4 | 16 | 4.1 |

表 4. 2　C フリー合金秤量組成

| | Fe | Cr | Ni | B | C |
|---|---|---|---|---|---|
| (mass%) | 72 | 15 | 8.6 | 4.9 | 0.0 |
| (at.%) | 59 | 13 | 6.8 | 21 | 0.1 |

### 4.2.2.　結晶粒径を調整した SS 棒状試験片の作製

炉内構造物模擬試料として SS 棒状試験片を作製した．試料結晶粒径が破損挙動に及ぼす影響を調査するために，第 2 章と同様の方法で，一部試料には熱処理を施し結晶粒径を調整した．SUS 304 棒状試料(ϕ10 mm，長さ 150 mm)を SiC 電気炉に挿入し，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 1573 K/ 20 h 保持後水冷し，結晶粒径を調整した．熱処理を施した試料では，最終熱処理温度が異なるため，粒界の不純物元素の偏析の状態が異なる事が考えられる．結晶粒径の大きさの幾何学的影響のみを考察するため，すべての試料において試験片加工前に，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 1373 K/ 5 min の再溶体化処理を施した後に水冷することで，不純物元素の偏析の影響を統一した[2,3]．水冷後，図 4. 1 に示す SS 棒状試験片を作製した．浸漬部(ϕ7 mm 部分)には SiC ペーパー(#800～#2000)を用いて機械研磨を施した．本研究で使用した試料は 2 種類であり，受取まま材を SS-AR(結晶粒径 $\sigma$=9.64 μm)と，熱処理材を SS-HT1573(結晶粒径$\sigma$=75.0 μm)と呼称する．試料の結晶粒径は第 2 章で示したように，切断法により測定した．

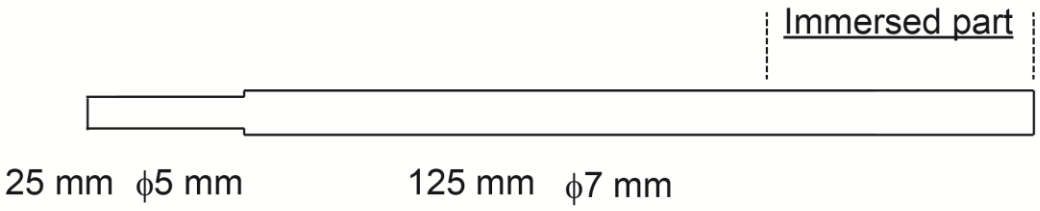



図 4. 1　回転浸漬用 SS 棒状試験片模式図

### 4.2.3.　回転浸漬装置

図 4. 2 に回転浸漬装置の模式図を示す．SS 棒状試験片は SUS304 製試験片ホルダーを介して回転機(AS ONE, HIGH-POWER MIXER)に取り付けられる．試験片ホルダーは電気炉内のるつぼに対して昇降できるようになっており，また，SS 棒状試験片は断熱テープ(イソウール，TEX-14，耐熱温度 1673 K)を介して試験片ホルダーに取り付けられる．

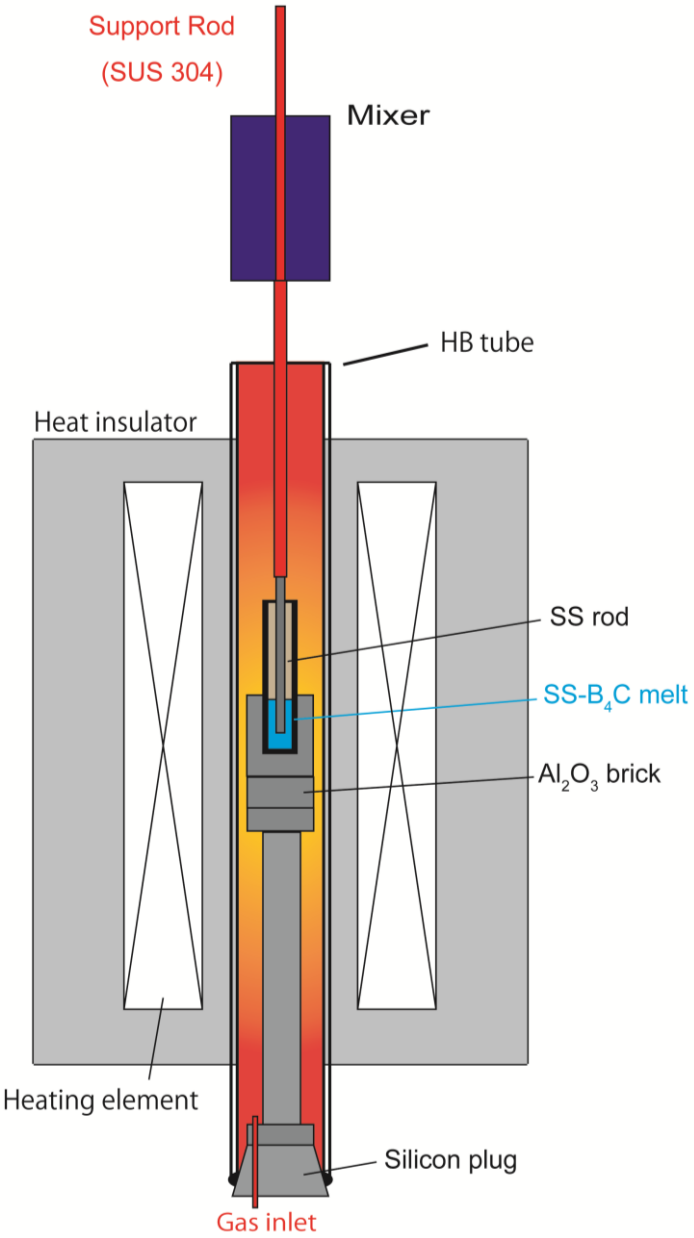



図 4. 2　回転浸漬装置模式図

### 4.2.4. 回転浸漬実験

SS-$B_4C$ 合金を適量（約 38 g），SSA-H アルミナるつぼ（内径 20 mm×外径 25 mm×高さ 120 mm）に入れ，SiC 電気炉に装入し，1573 K，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 45 min 予備溶融させた．溶融後，SS 棒状試験片を，試験片ホルダーに取り付け，るつぼ直上に装入，保持した．2 min 予熱した後，試験片を下部約 25 mm が浸漬する位置まで降ろし，直ちに所定の回転速度で浸漬実験を開始した．所定の時間経過後，回転を止め，直ちに試験片を取り出し，水冷した．回転速度は 0~1000 rpm で，浸漬時間は 30~240 sec で行った．一部の浸漬実験は 1523 K，1623 K で行った．水冷後，試料浸漬部を浸漬方向垂直に切断，樹脂埋めし，SiC ペーパー(#100~#2000)とダイヤモンドペースト(5 μm，1 μm)により鏡面研磨を施した．試料断面の組織観察には光学顕微鏡(Optical Microscope, OM)を用いた．

## 4.3. 結果と考察

### 4.3.1. 回転浸漬時の SS-$B_4C$ 融体の流れ

回転浸漬時の SS-$B_4C$ 融体の流れの形態を予想するため，レイノルズ数(*Re*)を計算した．本実験系での，レイノルズ数は，同心円 2 重円筒系であるので，式(4.1)で与えられる[4,5].

$$Re = \frac{r\omega d}{\upsilon} = \frac{rd\rho}{\mu}\frac{\pi N}{30} \tag{4.1}$$

ただし，$r$ : SS 棒の半径[m]，$\omega$ : SS 棒回転角速度[rad/s]，$d$ : SS 棒とるつぼ間の隙間[m]，ν : 動粘度 [$m^2$/s]，ρ : SS-$B_4C$ 融体密度 [kg/$m^3$]，μ : SS-$B_4C$ 融体粘度[kg/m･s]，$N$ : SS 棒回転速度[rpm]である．各物性値を表 4. 3 に示す[6,7]．ただし SS-$B_4C$ 融体の密度や動粘度の値は，浸漬温度に近い，溶融 SS の値を使用した．各値を式(4.1)に代入したところ，回転速度 30~1000 rpm での *Re* は 71~2400 となった．レイノルズ数が 4000 程度までは，流れは乱流へ遷移しないことが知られている[5,8]．これより本実験系では，SS-$B_4C$ 融体の流れは層流であったと考えられる．

表 4.3 レイノルズ数計算のための値

| Physical constant | Value | Reference | Remarks |
|---|---|---|---|
| $r$ : Radius of SS rod specimen | 3.5 mm | | Initial radius |
| $d$ : Gap between SS rod surface and crucible | 6.5 mm | | |
| $\rho$ : density | $7.18 \times 10^3$ kg/m$^3$ | [6] | Extrapolation vale at 1573 K |
| $\mu$ : viscosity | $8 \times 10^{-3}$ Pa･s | [7] | at 1727 K |
| $N$ : Rotational speed of SS rod | 30~1000 rpm | | |

### 4.3.2.　動的条件下における SS 固相破損界面の観察

図 4. 3 に SS-AR，500 rpm，120 sec 回転浸漬後試験片外観を示す．浸漬部の均一な破損が確認できる．また，浸漬部には冷却時に固化した SS-$B_4C$ 融体が付着していることも確認できる．図 4. 4 に SS-HT1573，150 rpm，60 sec 回転浸漬後の断面光学顕微鏡像(Optical Microscopic Image, OMI)を示す．(a)は試料断面(低倍率)，(b)は試料端部の SS-$B_4C$ 合金付着部(高倍率)，(c)は試料端部の未付着部(高倍率)の OMI である．SS 固相部および冷却により固化した SS-$B_4C$ 融体(SS-$B_4C$ 合金)部が明瞭に区別できる．また，SS 固相表面近傍にて化合物層などの中間層は認められなかった．これは第 3 章の静止系浸漬実験後の EPMA-WDS 分析の結果(図 3．2(c))と一致する．

SS-$B_4C$ 合金付着部(図 4. 4(b))では，第 2 章および第 3 章の実験でも観察された，SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤が認められた．一方，未付着部(図 4. 4(c))では SS-$B_4C$ 融体の浸潤が認められなかった．これより，付着部での SS-$B_4C$ 融体の浸潤は，回転浸漬後，取り出し操作から水冷操作までの間に生じたと考えられる．つまり動的条件下でも静的条件下(第 2 章，第 3 章)と同様に，SS 固相表面の化学的溶解速度よりも，SS 結晶粒界中への SS-$B_4C$ 融体の浸潤速度のほうが速いため，SS 棒が回転していないときは SS-$B_4C$ 融体の浸潤が認められるが，回転時には SS-$B_4C$ 融体が浸潤した直後に結晶粒の脱落が生じるため，浸漬後の断面観察からは SS-$B_4C$ 融体の浸潤が認められなかったと考えられる．つまり，コロージョン・エロージョンの律速過程は SS-$B_4C$ 融体の浸潤(SS 結晶粒界でのコロージョン)である．

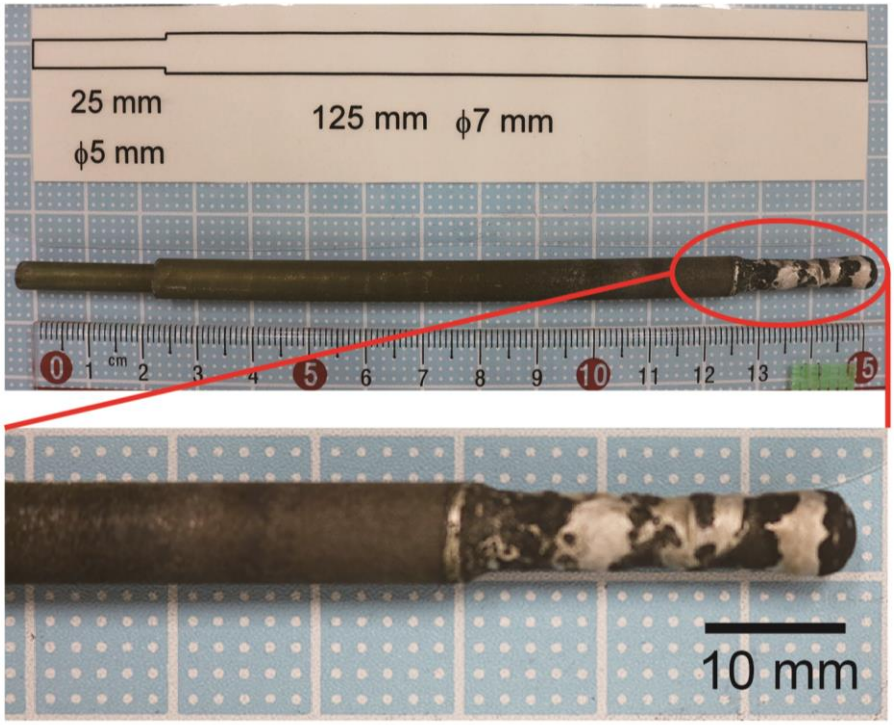



図 4. 3　500 rpm，120 sec 回転浸漬後 SS-AR 試験片外観

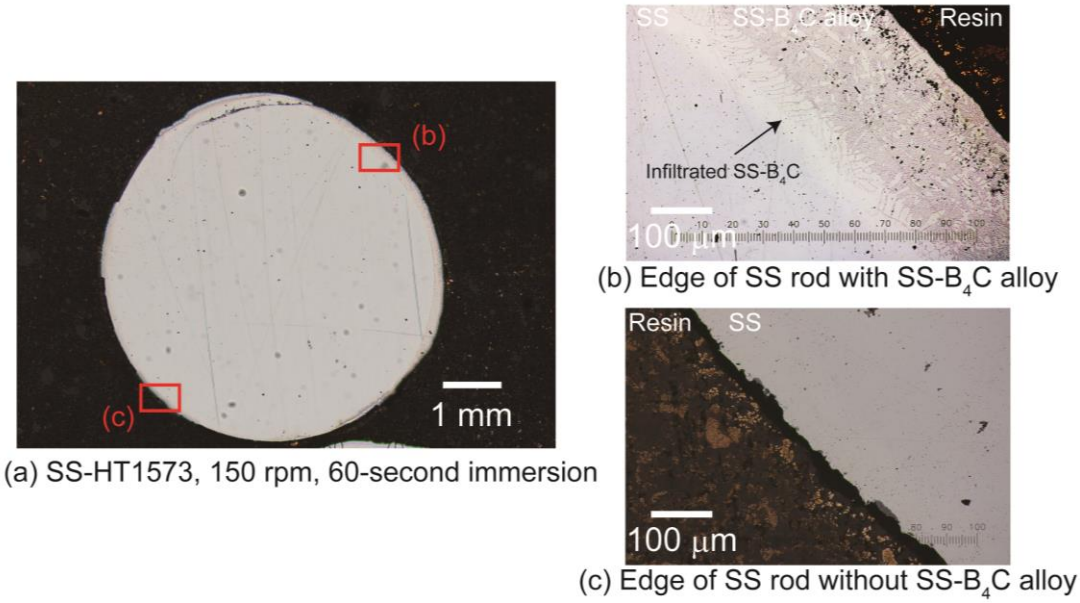



図 4. 4　150 rpm，60 sec 回転浸漬後 SS-HT1573; (a)断面 OMI; (b)SS-$B_4C$ 合金付着部 OMI; (c) SS-$B_4C$ 合金未付着部 OMI

### 4.3.3.　動的条件下における破損速度の算出

SS 固相の破損速度を算出した．SS 固相の破損量を測定するために，ノギスで浸漬部の直径を測定する手段なども考えられるが，図 4. 4(b)に見られるような，付着した SS-$B_4C$ 合金が誤差原因となるため，本研究では SS 試験片の断面積変化から，破損速度を算出した．

破損が進むと，SS 固相の表面積が変化するため，表面積変化を考慮した破損量を求める．試験片の浸漬部が均一に破損した場合，破損体積は式(4.2)で表される[9].

$$\Delta V = \pi {r_0}^2 l_0 - \pi (r_0 - \Delta r)^2 (l_0 - \Delta l) \tag{4.2}$$

ここで$\Delta V$ : 破損体積[mm$^3$]，$r_o$ : 初期試験片半径[mm]，$l_0$ : 浸漬長さ[mm]，$\Delta r$ : 試験片半径方向破損長さ[mm]，$\Delta l$ : 試験片浸漬方向破損長さ[mm]である．本系では試験片底面での破損は無視できると考え，式(4.2)を式(4.3)と近似した．

$$\Delta V = \pi {r_0}^2 l_0 - \pi (r_0 - \Delta r)^2 l_0 \tag{4.3}$$

ここで$\Delta V/l_0=\Delta S$ ( : 破損断面積)であるから，式(4.3)は式(4.4)のように変形できる．

$$\Delta r = r_0 - \sqrt{{r_0}^2 - \frac{\Delta S}{\pi}} \tag{4.4}$$

このようにして，半径方向の破損長さ($\Delta r$)と破損断面積($\Delta S$)の関係式を得た．図 4(a)に示した OMI から，画像解析ソフト ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA)を使用して，SS 固相部の破損断面積を算出し，式(4.4)に基づき試験片の破損長さ($\Delta r$)を求めた．

図 4. 5，図 4. 6 に SS-AR および SS-HT1573 の浸漬に伴う試験片の破損長さ($\Delta r$)変化を示す．矢印は試験片の浸漬部が完全に破損した試料を示している．浸漬に伴い，SS 試験片の破損が直線的に進み，また，回転数が大きいほど破損が大きくなった．なお，い

ずれの試料でも真円度(Circularity：4π×(面積)/(円周)$^2$)は 0.9 以上であり，試験片は均一に破損していることを確認した．また，本章で得られた破損量は，第 2 章で得られた結晶粒の脱落のしやすさを表す破損量(図 2.10)とは異なり, SS 固相バルクとしての一般的な破損である.

図 4. 7 に，図 4. 5,図 4. 6 で示した最小二乗法により決定された直線の傾きから得られる，各回転速度における破損速度を示す．SS-AR，SS-HT1573 ともに回転速度の増加に伴い，直線的に破損速度が増加することがわかる．これは，動的条件下では，SS 固相の回転による SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面での相対速度に起因する粘性摩擦力が，結晶粒の脱落(エロージョン)を促進したためであると考えられる(第 5 章で考察を行う).

SS-AR と SS-HT1573 の破損速度を比較すると，SS 固相の結晶粒径が大きいほど破損速度が大きいことがわかる. 前述したように, 動的条件下での SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損(コロージョン・エロージョン)における律速過程は，融体の SS 結晶粒界への浸潤(コロージョン)であると考えられる．このとき，SS 固相結晶粒径が小さいほど，SS 固相を単位長さ破損させるために必要な融体の浸潤量が増加する．その結果，結晶粒径が小さい試料(SS-AR)のほうが, 粒径が大きい試料(SS-HT1573)よりも破損速度が小さくなったと考えられる(第 5 章で考察を行う).

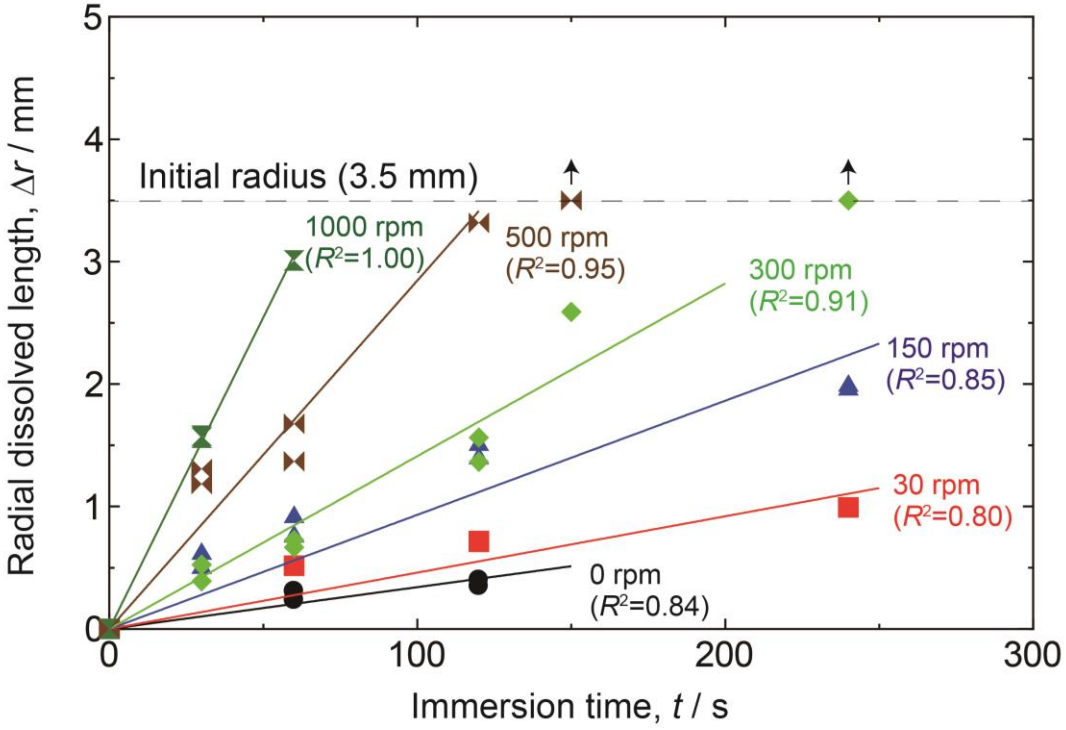



図 4. 5　浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-AR)

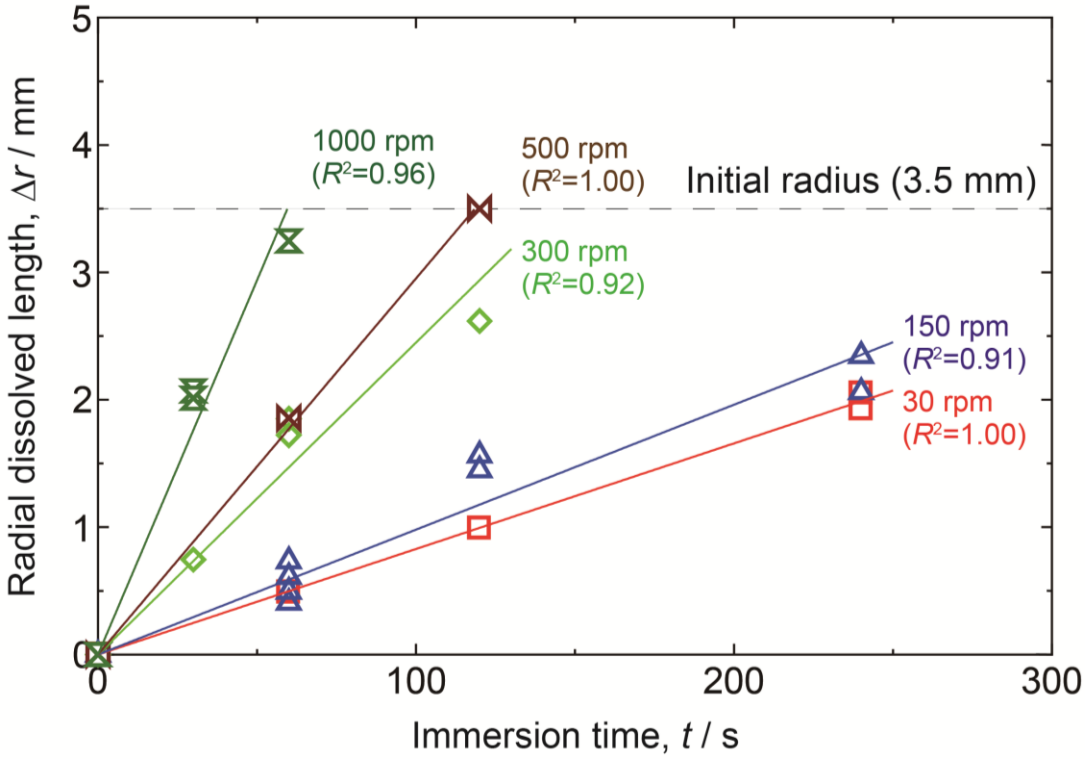



図 4. 6　浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-HT1573)

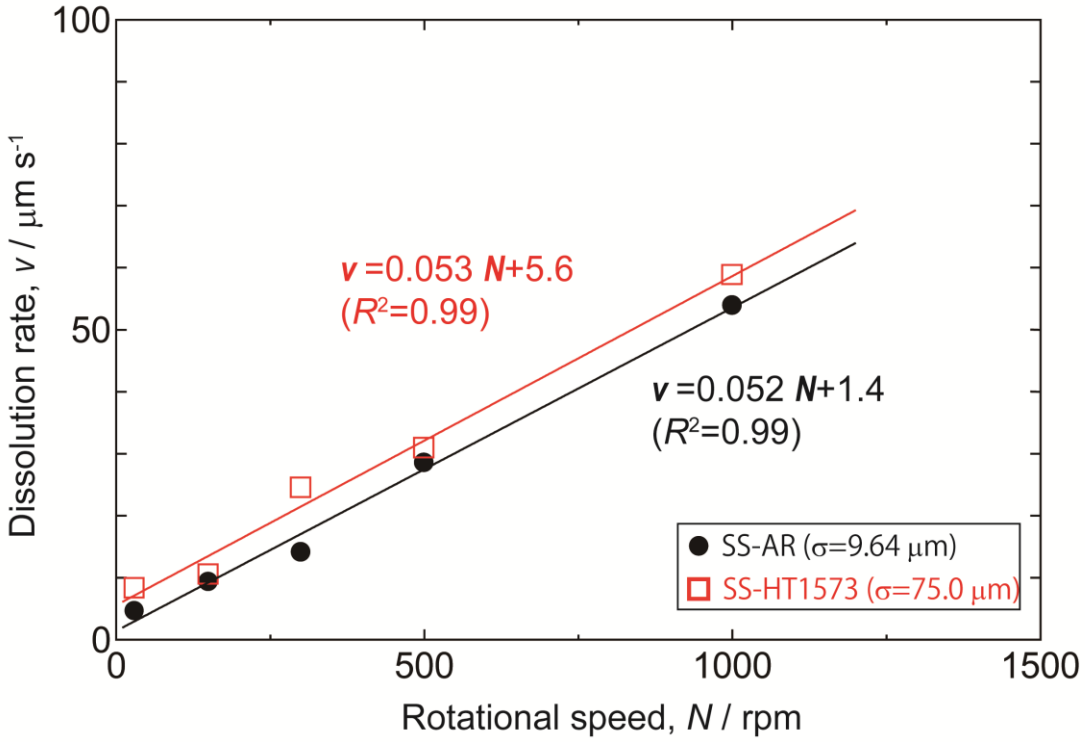



図 4. 7　SS 固相回転速度変化に伴う破損速度変化 ($\sigma$ : 結晶粒径)

### 4.3.4.　破損速度の評価

#### 4.3.4-1. 経験式を用いた破損速度の評価

過去の研究では，回転浸漬実験で得られた破損速度(溶解速度)を評価する際に，物質移動(mass transfer)に注目した考察が多く行われてきた[8–20]．一般に固体が液体攪拌浴に溶解する場合の多くは物質移動律速であるといわれる．この場合，経験的に，溶解速度は攪拌速度の n 乗に比例し，n 値は 2/3～4/5 であることが知られている[21].

本研究でも攪拌速度と破損速度の関係を検討した．一般に攪拌速度は，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の相対速度に比例すると考えられ，本研究では式(4.5)で表される SS 固相の周速度を相対速度として採用した[14,16,19].

$$U = 2\pi r \frac{N}{60} \tag{4.5}$$

ここで $U$ : 周速度[mm/s]，$N$ : 回転速度[rpm]，$r$ : SS 回転試験片の半径[mm]である．半径には初期半径の値を使用した．図 4. 8 に SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う破損速度変化を，図 4. 9 にその対数プロットを示す．図 4. 9 に示した最小二乗法により決定された直線の傾きから算出した n 値は, SS-AR で 0.69, SS-HT1573 で 0.56 であり，これまでの報告値(2/3~4/5)より小さい値を示した．これは，式(5)は化学的溶解のみが生じる実験系で成立する経験式であり，本系は結晶粒の脱落(エロージョン)が生じているため，本経験式の適用が不適当であるためである(第 5 章で考察を行う).

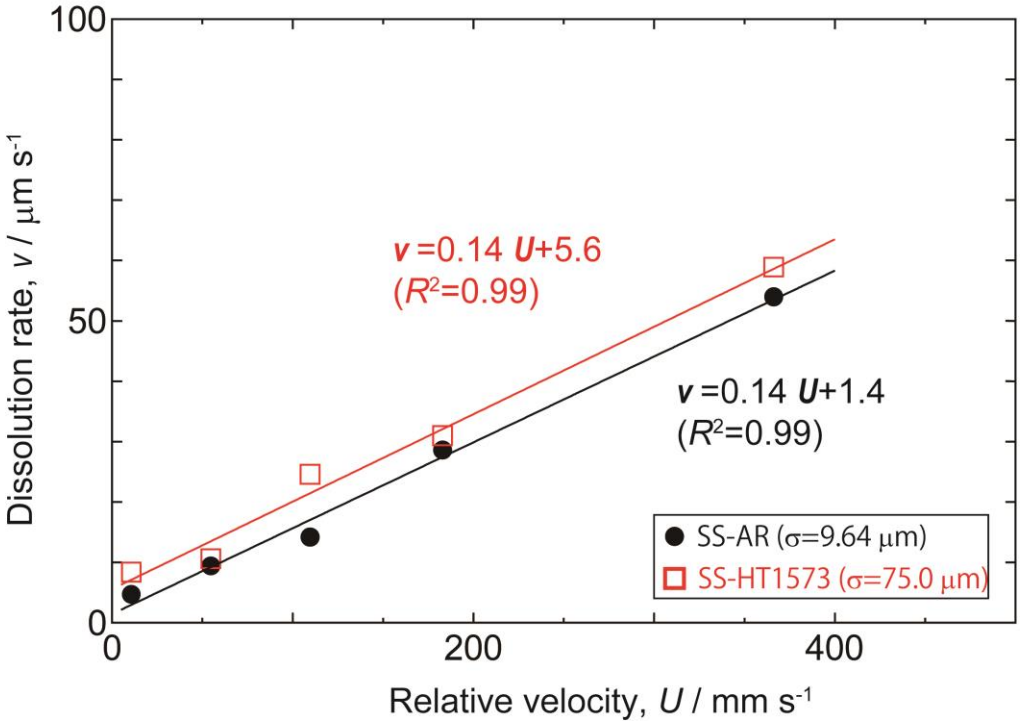



図 4. 8　SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う破損速度変化 ($\sigma$ : 結晶粒径)

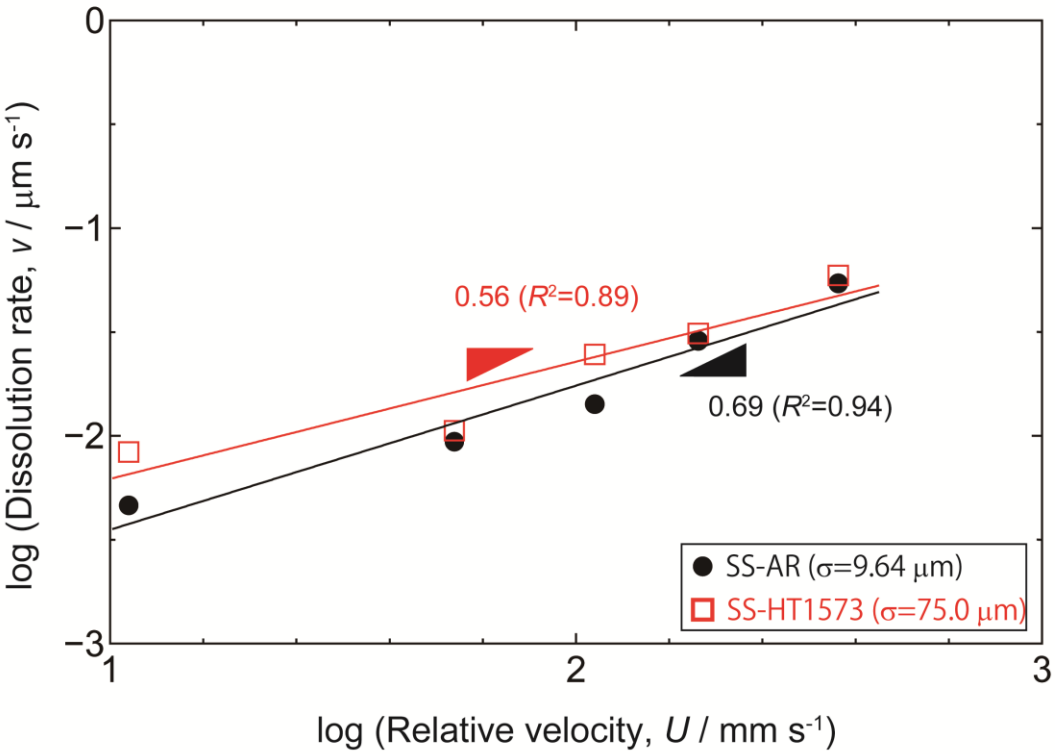



図 4. 9　破損速度と SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度の関係 ($\sigma$ : 結晶粒径)

### 4.3.4-2. 他の回転浸漬実験系との比較

本研究で得られた破損速度を評価するために，他の類似した回転浸漬実験で報告されている破損速度と比較する．図 4. 10 に破損速度の比較を示す．ただし横軸の SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の相対速度には，式(4.5)で表される固相の周速度を採用した．また報告値として，溶融 Al 中での鋼の破損速度[16]，溶融 Zn 中での鋼の破損速度[16]，溶融 Cu 中での Fe の破損速度[14]，溶融 Cu 中での Co の破損速度[15]を採用した．実験条件が異なるため，直接比較することはできないが，定性的に，本系での破損速度が速いということがわかる．この他にも，溶融 Al 合金中での SKD61(鉄基合金)の破損速度[9]，溶融 $CaO$-$SiO_2$-$Al_2O_3$ スラグ中での CaO の破損速度[17]，溶融 $Fe_tO$-$CaO$-$SiO_2$ 系スラグ中での MgO 焼結体の破損速度[10]などが報告されているが，いずれの報告値も本系と比較して小さい値である．本実験系での破損速度が大きい理由は，中間化合物層の有無および反応の活性(活量)の観点から以下のように説明できる．

表 4. 4 に溶鉄中での Al，Cu，B の活量係数を示す[22–24]．Fe-B，Fe-Cu，Fe-Al 二元系状態図[1,25–27]の形からもわかるように，溶融 Al 中の Fe，溶融 Zn 中の Fe は活量が低く，固相表面に中間化合物層を形成する．つまり，材料間の反応は活性であるが，固相表面に形成する中間化合物層が物質移動抵抗や化学反応抵抗となり破損速度が遅くなる．そのため，図 4. 10 に示されるように，溶融 Al や溶融 Zn 中での鋼の破損速度が遅くなる．一方で溶融 Cu 中の Fe，溶融 Cu 中の Co は活量が高く，固相表面に中間化合物層を作らないため，溶融 Al 中や溶融 Zn 中での鋼の破損速度と比較して，破損速度が速くなる．Fe-B 系については，B の活量が低く，材料間の反応は活性であると考えられる．状態図を見ても，$Fe_2B$ や FeB という金属間化合物が存在する．ところが本実験系(SS 固相/SS-$B_4C$ 融体)では，融体の組成が Fe と $Fe_2B$ の間であり，SS 固相表面には中間化合物層が形成しない．つまり，本系は，活量は低い(材料間の反応は活性)が，破損抵抗となる中間化合物層を形成しないため，破損速度が他の系と比較して大きくなる．このように，動的条件下での破損速度は，実験系の状態図や活量から予測できると考える．

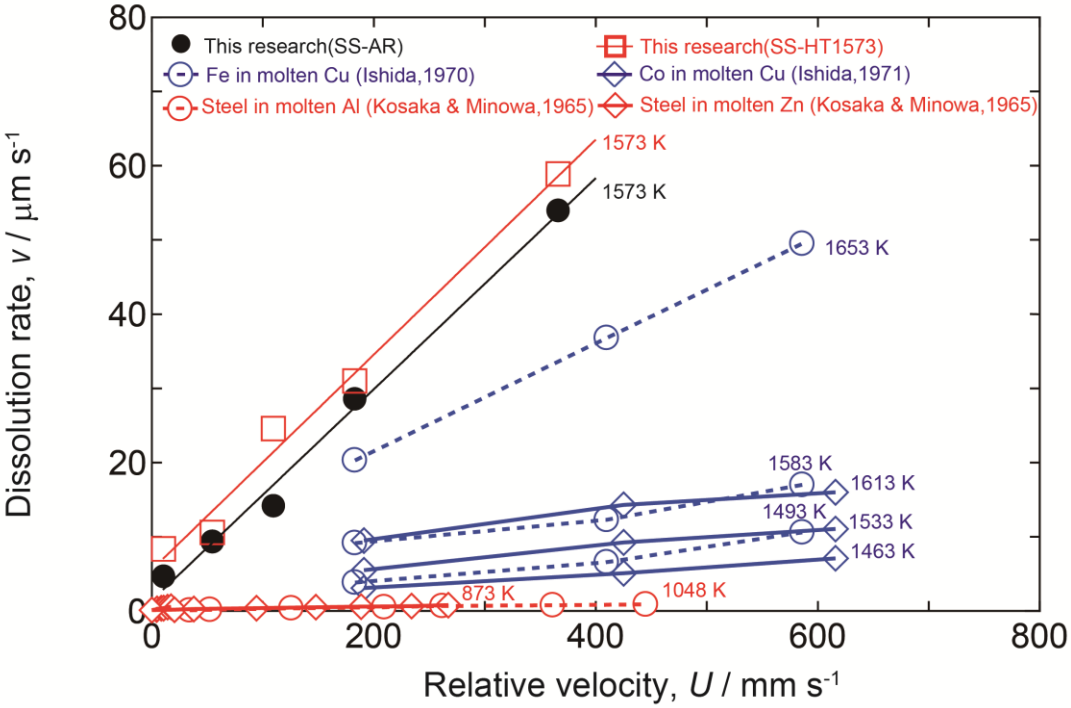



図 4. 10　破損速度の比較[14–16]

表 4. 4　溶鉄中 Al，Cu，B の活量係数

| System | log γ° | Temperature | Reference |
|---|---|---|---|
| Fe-Al | -1.2 | 1873 K | [22,23] |
| Fe-Cu | 0.92 | 1873 K | [22,23] |
| Fe-B | -2.8 | 1673 K | [24] |

### 4.3.5.　温度変化が破損速度に及ぼす影響

浸漬温度が破損速度に及ぼす影響を調査するため，1523 K および 1623 K にて回転浸漬実験を行った．実験条件は，SS-AR を用いた 30 rpm および 300 rpm での回転浸漬実験とした．図 4. 11，図 4. 12 に 30 rpm および 300 rpm での浸漬に伴う SS 試験片の破損長さ変化を，1573 K での結果とともに示す．1523 K，1623 K においても浸漬に伴い直線的に破損が進むことが確認された．図 4. 13 に 1523，1573，1623 K での，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度に対する破損速度を示す．温度の上昇に伴い，破損速度が増加した．破損には熱活性化過程が存在すると考え，式(4.6)で示される Arrhenius 型の温度依存性について調査した[10,28].

$$v = \mathrm{constant} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{4.6}$$

ここで $E$：みかけの活性化エネルギー[kJ/mol]，$R$：気体定数，$T$：絶対温度[K]である．図 4. 14 にアレニウスプロットを示す．30 rpm，300 rpm の両回転速度にて良い直線性を示した．最小二乗法により得られた直線の傾きから得られる，みかけの活性化エネルギーは，30 rpm で 238 kJ/mol，300 rpm で 243 kJ/mol であった．他の類似した回転浸漬実験で得られたみかけの活性化エネルギーは 64 kJ/mol(溶融 Cu 中での Fe の破損[14])，100 kJ/mol(溶融 Al 中での鋼の破損[16])，79 kJ/mol(溶融 Zn 中での鋼の破損[16])，と報告されており，いずれの実験でも破損の律速段階は溶融金属中での拡散であると結論付けられている．一般に物質移動の活性化エネルギーが 10~100 kJ/mol で，化学反応の活性化エネルギーが 100 kJ/mol 以上であることが知られている[28]．本研究で得られたみかけの活性化エネルギーは 30 rpm，300 rpm でともに約 240 kJ/mol であり，本系での破損の律速過程は，化学反応であると考えられる．

ここで化学反応について考察する．物質の変化は物理変化(Physical change)，化学変化(化学反応，Chemical change)，原子核反応(Nuclear reaction)の 3 つに大別することができる．物理変化とは物質(原子，イオン，分子など)が不変な変化，化学変化とは物質が変化し異なる相を形成する変化，原子核反応とは物質そのものが別の物質に変わる変化である[29,30]．ここで物質の溶解現象は区別が困難であり，例えば電解質がイオンに乖離

して溶ける場合は化学変化，分子がそのまま液体に分散する場合は物理変化となる．これは，物理変化と化学変化に明確な境界があるわけでなく，反応を想定するときの粒子の大きさや活性化エネルギーの大きさから，便宜的に区別されるためである．広義では物理変化も含めて，溶解現象は化学反応に含まれる．本研究では，SS 固相が SS-$B_4C$ 融体中 $B_4C$ との化学的相互作用により溶解していることから，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の溶解(共晶溶融反応)は化学反応であると考えることができる．

上述したみかけの活性化エネルギーより，本系での破損の律速過程は化学反応，つまり結晶粒界での共晶溶融反応(コロージョン)であることが示唆される．これは 4.3.2 節で得られた結果と一致する．つまり，浸漬温度の変化が共晶溶融反応に影響を及ぼすため，破損速度が変化したと考えられる．

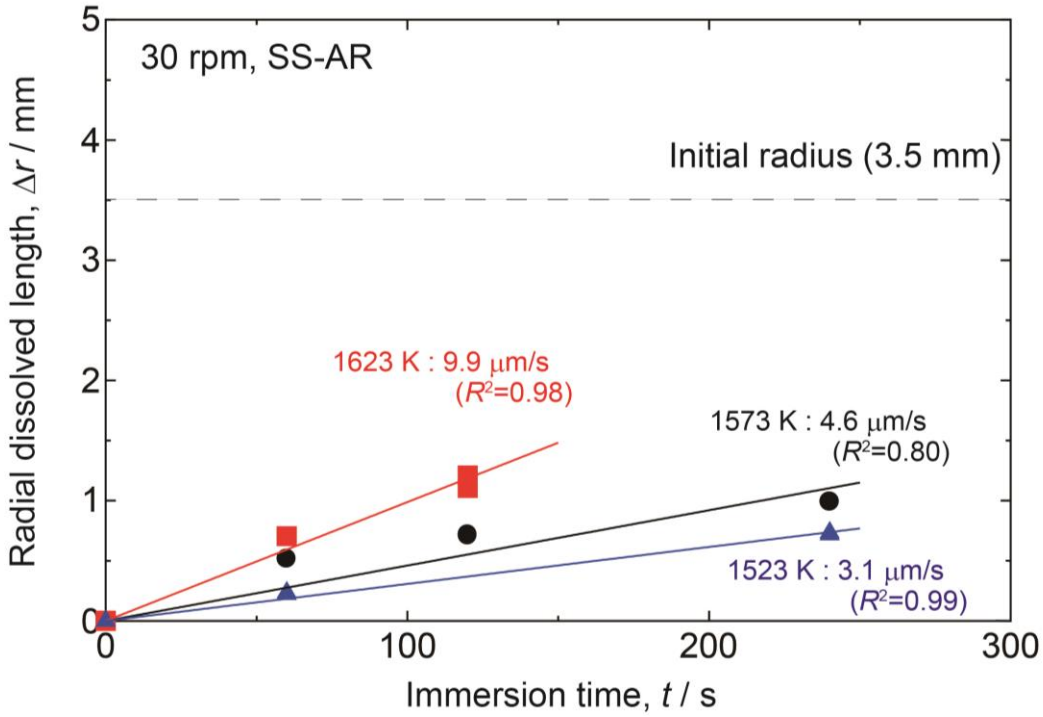



図 4. 11　1523 K，1623 K での浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-AR，30 rpm)

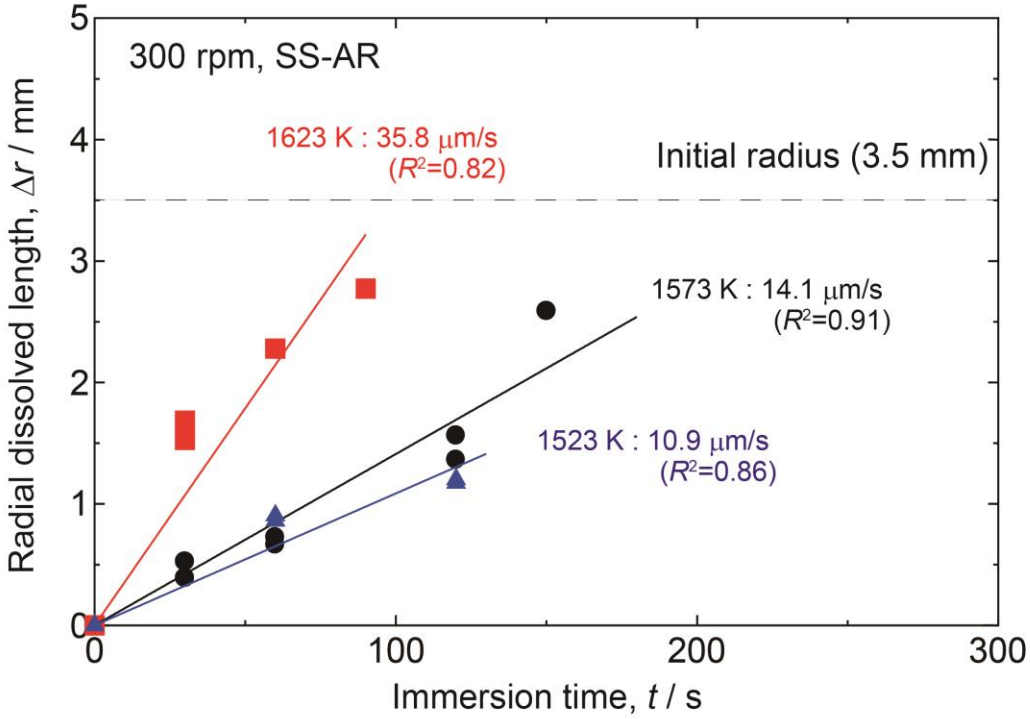



図 4. 12　1523 K，1623 K での浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-AR，300 rpm)

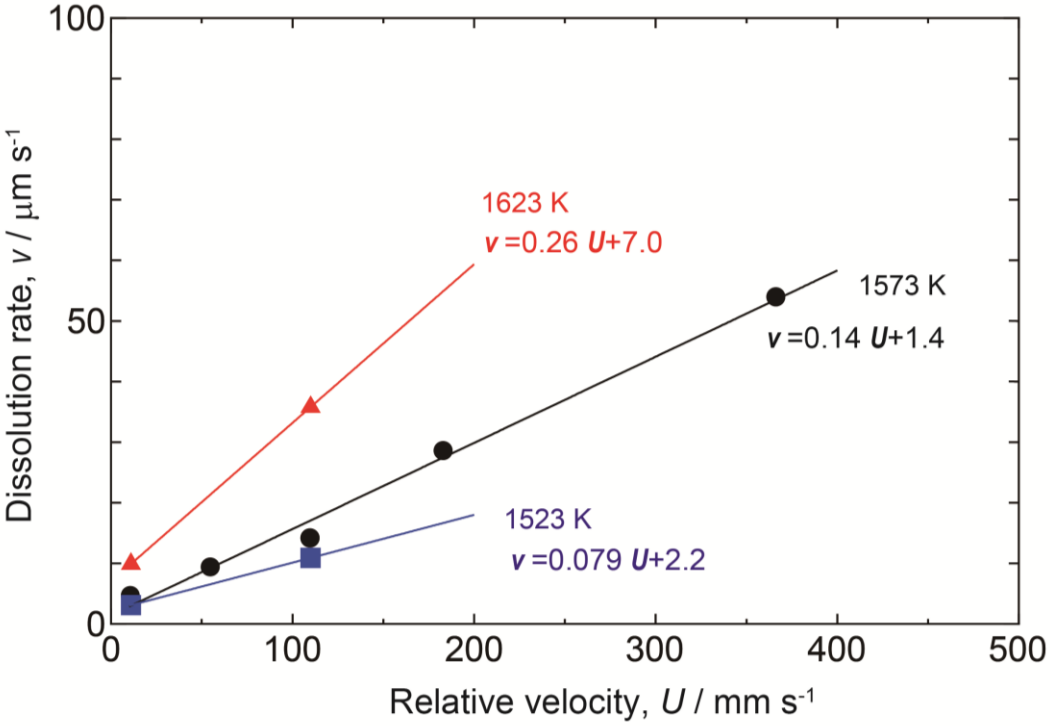



図 4. 13　1523 K，1623 K での SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う破損速度変化

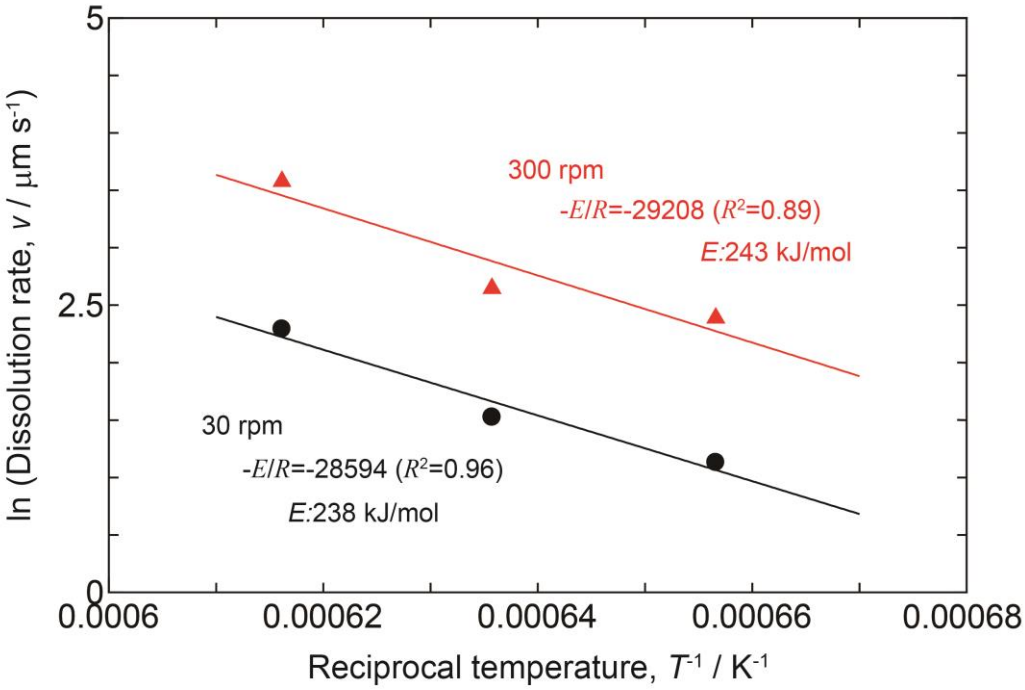



図 4. 14　浸漬温度が破損速度に及ぼす影響(アレニウスプロット)

### 4.3.6.　動的条件下における融体中 B，C が破損速度に及ぼす影響

本系において，SS-$B_4C$ 融体中のホウ素(B)，炭素(C)が動的条件下での SS 固相の破損に及ぼす影響を考察するために，C を含まない C フリー合金(SS-$B_4C$ 合金中 C 組成を B で置換したもの)を用いた回転浸漬実験を行った．SS 棒状試験片には SS-AR を用い，回転速度は 300 rpm，浸漬温度は 1573 K とした．図 4. 15 に C フリー合金を用いた実験での浸漬に伴う試験片の破損長さ($\Delta r$)変化を，SS-$B_4C$ 合金を用いた浸漬実験(SS-AR)の結果とともに示す．浸漬に伴い，SS 試験片の破損が直線的に進むことがわかる．C フリー合金を用いた場合と SS-$B_4C$ 合金を用いた場合で，破損長さがほぼ等しかった．これより，本系において，初期融体中の B 濃度が 3.8mass%から 4.9mass%に変化しても，破損量に大きな差はみられないことが明らかとなった．また，C が融体中に存在しない状況でも SS 固相の破損が確認されたことから，C 濃度が 1mass%程度であれば，C が動的条件下での破損量に及ぼす影響は小さいということが明らかとなった．

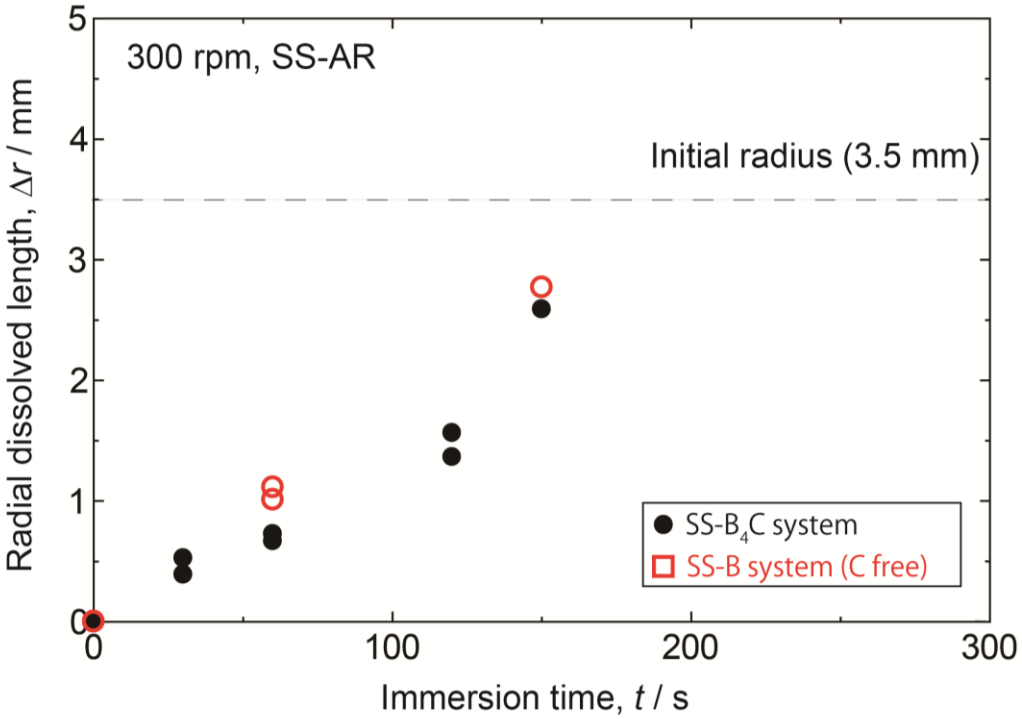



図 4. 15　B フリー合金を用いた浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-AR，300 rpm)

## 4.4.　結言

第 4 章では，結晶粒の脱落(エロージョン)を促進する，SS-$B_4C$ 融体に流れがある条件下での SS 固相破損挙動を明らかにすることを目的として，SS-$B_4C$ 融体中への SS 固相の回転浸漬実験を行い，以下の知見を得た.

動的条件下における SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損形態は, 静的条件下と同様に, コロージョン・エロージョンであることが明らかとなった.

SS 固相の回転速度が速いほど，SS 固相の破損速度が大きくなることが明らかとなった．これは SS 固相の回転速度の増加に伴い，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面での相対速度に起因する粘性摩擦力が大きくなり，結晶粒の脱落(エロージョン)が促進されたためであると考えられる.

SS 固相結晶粒径が大きいほど，破損速度が大きくなることが明らかとなった．これは，SS 固相結晶粒経が大きいほど，SS 固相を単位長さ破損させるときに，結晶粒を脱落させるために必要な融体の浸潤量が少なくなり，結果，破損速度が増加するためであると考えられる.

本系での破損速度を, 他の回転浸漬実験で報告されている破損速度と比較したところ, 本系の破損速度が速いことが明らかとなった. これは, 本系では Fe/B の活量が小さく, 材料間の反応は活性であるが，SS-$B_4C$ 融体中の B 濃度が低く，反応抵抗となる中間化合物が SS 固相表面に形成しないためであると考えられる.

1523 K~1623 K の範囲で温度変化が破損速度に及ぼす影響を調査したところ，高温になるほど破損速度が速くなることが明らかとなった. 実験から得られたみかけの活性化エネルギーは SS 固相の回転速度によらず約 240 kJ/mol であり，これより SS 結晶粒界での共晶溶融反応が温度変化に対する律速過程であることが推察された.

SS-$B_4C$ 融体中のホウ素(B)，炭素(C)が動的条件下での SS 固相の破損に及ぼす影響を考察するために，SS-$B_4C$ 融体中 C 組成を B で置換した融体を用いた回転浸漬実験を行ったところ, SS-$B_4C$ 融体を用いた場合と SS 固相の破損量がほぼ等しいことが明らかとなった．これより，本系において，初期融体中の B 濃度が 3.8mass%から 4.9mass%に変化しても，破損量に大きな差はみられないことが明らかとなった．また，C が融体中に存在しない状況でも SS 固相の破損が確認されたことから，C 濃度が 1mass%程度であ

れば，C が動的条件下での破損量に及ぼす影響は小さいということが明らかとなった．

以上の調査から，一見複雑なコロージョン・エロージョンによる破損を把握するうえで重要な現象は，SS-$B_4C$ 融体の SS 固相結晶粒界中への浸潤現象であることが推察された．また，SA 時の炉内構造物の破損は，構造物と SS-$B_4C$ 融体間の相対速度と温度に強く影響されることが明らかとなった．

# 第 4 章の参考文献

[1] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, M. Hasebe, Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System, ISIJ Int. 48 (2008) 835–844. doi:10.2355/isijinternational.48.835.

[2] T. Akiyama, T. Terasaki, Grain Size Effect on Sensitization of Austenitic Stainless Steel, J. Japan Inst. Met. Mater. 52 (1988) 792–796. doi:https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.8_792.

[3] A. Joshii, D.F. Stein, Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, CORROSION. 28 (1972) 321–330. doi:10.5006/0010-9312-28.9.321.

[4] H.-S. Dou, B.C. Khoo, K.S. Yeo, Instability of Taylor–Couette flow between concentric rotating cylinders, Int. J. Therm. Sci. 47 (2008) 1422–1435. doi:10.1016/J.IJTHERMALSCI.2007.12.012.

[5] 古屋善正, 流体力学, 共立出版, 1973.

[6] M. Watanabe, M. Adachi, T. Aoyagi, A. Mizuno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Ozawa, N. Takenaga, T. Hibiya, S. Awaji, Precise Measurement of Density of Electromagnetic Levitated Melt in Static Magnetic Fields, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター年次報告. (2006) 211–214.

[7] J.J. Valencia, Quested P.N, Thermophysical properties, ASM Handb. Cast. 15 (2008) 468–481. doi:10.1361/asmhba0005240.

[8] M. Umakoshi, K. Mori, Y. Kawai, Dissolution Rate of Sintered MgO into Molten FetO-CaO-SiO2 Slags, Tetsu-to-Hagane. 67 (1981) 1726–1734. doi:10.2355/tetsutohagane1955.67.10_1726.

[9] J. Ichikawa, K. Sudoh, T. Ohki, K. Kawabe, The dissolution behavior of SKD 61 in molten B 390 alloy under high velocity flow., DENKI-SEIKO[ELECTRIC Furn. STEEL]. 60 (1989) 343–353. doi:10.4262/denkiseiko.60.343.

[10] M. Umakoshi, K. Mori, Y. Kawai, Dissolution rate of burnt dolomite in molten FetO-CaO-SiO2 slags., Trans. Iron Steel Inst. Japan. 24 (1984) 532–539. doi:10.2355/isijinternational1966.24.532.

[11] M. Yan, Z. Fan, The erosion of H21 tool steel in molten A380 alloy, J. Mater. Sci. 35 (2000) 1661–1667. doi:10.1023/A:1004799713069.

[12] J.L. Li, Q.F. Shu, Y.A. Liu, K.C. Chou, Dissolution rate of Al 2 O 3 into molten CaO–Al 2 O 3 –CaF 2 flux, Ironmak. Steelmak. 41 (2014) 732–737. doi:10.1179/1743281214Y.0000000187.

[13] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Mass transfer at rotating cylinders, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 51 (1955) 1–16.

[14] T. Ishida, The Brazing Reaction of Iron Base Metal with Copper (Report 1), J. Japan Weld. Soc. 39 (1970) 259–268. doi:10.2207/qjjws1943.39.4_259.

[15] T. Ishida, The Reaction of Solid Cobalt with Molten Copper (Report 1), J. Japan Weld. Soc. 40 (1971) 1032–1038. doi:10.2207/qjjws1943.40.1032.

[16] M. Kosaka, S. Minowa, Effects of Stirring on the Rates of Dissolution of Steel in Liquid Al or Zn., Tetsu-to-Hagane. 51 (1965) 218–225. doi:10.2355/tetsutohagane1955.51.2_218.

[17] M. Matsushima, S. Yadoomaru, K. Mori, Y. Kawai, Fundamental Study on the Dissolution Rate of CaO into Liquid Slag, Tetsu-to-Hagane. 62 (1976) 182–190. doi:10.2355/tetsutohagane1955.62.2_182.

[18] M. Miyake, On the Dissolution of Solid Nickel and Copper in Liquid Bismuth under the Dynamic Condition, J. Japan Inst. Met. 28 (1964) 111–116. doi:10.2320/jinstmet1952.28.3_111.

[19] M. Niinomi, Y. Suzuki, Y. Ueda, The Dissolution of Ferrous Alloys into Molten Aluminum under the Forced Flow, J. Japan Inst. Met. 45 (1981) 416–424. doi:10.2320/jinstmet1952.45.4_416.

[20] N. Simon, T. Flament, A. Terlain, C. Deslouis, Determination of the diffusion coefficients of iron and chromium in Pb17Li, Int. J. Heat Mass Transf. 38 (1995) 3085–3090. doi:10.1016/0017-9310(94)00368-6.

[21] 広田鋼蔵, 反応速度, 共立出版株会社, 1957.

[22] J. Elliott, M. Gleiser, V. Ramakrishna, Thermochemistry for steelmaking Thermodynamic and Transport Properties, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, Palo, Alto, London, 1963.

[23] C.H.P. Lupis, J.F. Elliott, Generalized interaction coefficients. Part II: Free energy terms and the quasi-chemical theory, Acta Metall. 14 (1966) 1019–1032. doi:10.1016/0001-6160(66)90190-8.

[24] T. Miki, K. Tsujita, S. Ban-Ya, M. Hino, Activity measurement of the constituents in molten Fe–B and Fe–B–C alloys, Calphad. 30 (2006) 449–454. doi:10.1016/J.CALPHAD.2006.07.001.

[25] Q. Chen, Z. Jin, The Fe-Cu system: A thermodynamic evaluation, Metall. Mater. Trans. A. 26 (1995) 417–426. doi:10.1007/BF02664678.

[26] O.A. Bannykh, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇, 鉄合金状態図集：二元系から七元系まで, アグネ技術センター, 東京都, 2001.

[27] I. Ohnuma, C.G. Schön, R. Kainuma, G. Inden, K. Ishida, Ordering and phase separation

in the b.c.c. phase of the Fe–Al–Ti system, Acta Mater. 46 (1998) 2083–2094. doi:10.1016/S1359-6454(97)00376-5.

[28] Y. Kobayashi, H. Sonezaki, R. Endo, M. Susa, Reduction Kinetics of Iron Oxides in Molten Lunar Soil Simulant by Graphite, ISIJ Int. 50 (2010) 35–43. doi:10.2355/isijinternational.50.35.

[29] 日本化学会編, 第2版 標準化学用語辞典, 丸善出版, 2005.

[30] 道則大木, 利昭大沢, 元治田中, 千原秀昭, 化学辞典, 東京化学同人, 1994.

# 第 5 章
# メタル系コリウムによる
# ステンレス鋼の破損モデル構築

# 5. メタル系コリウムによるステンレス鋼破損モデルの構築

## 5.1. 緒言

第 2 章において，メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)によるステンレス鋼(以下，SS)固相の破損形態がコロージョン・エロージョンであることを明らかにした．第 3 章での静的条件下での浸漬試験より，SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤速度を定式化した．第 4 章での動的条件下での浸漬試験より，種々の回転速度での破損速度を算出した．本章ではこれまでに得られた知見をもとに，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損モデル(コロージョン・エロージョン)の構築を試みる．また，破損速度の定式化を試みる．

## 5.2. 既存のモデル(物質移動からの考察)

一般的に強撹拌(回転浸漬など)された溶融物への固相の溶解現象は SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面融体側での物質移動律速または界面での反応律速により説明される[1–3]．そこで本系(SS 固相/SS-$B_4C$ 融体)での動的条件下での破損挙動が化学的破損(コロージョン)のみであり，破損速度は界面融体側境界層中における物質移動，または，SS 固相表面での反応に律速されていると仮定し，考察を試みる．

はじめに SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面での反応律速について考察する．第 4 章で得られた結果(第 4 章図 4．7)より，回転速度の増加に伴い破損速度が増加していることが確認された．もし反応律速である場合，ある臨界回転速度以上では，破損速度が一定値になると考えられることから，本条件下で反応律速ということは否定される．

次に，本系での破損が SS の主成分である Fe の界面融体側境界層中における物質移動に律速されていると仮定する．図 5. 1 に SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面近傍の境界層模式図及び物理量を示す. SS 固相の破損における物質流束(mass flux) $J$ [g/cm$^2$・s]は物質移動係数を用いて式(5.1)で表される[1,2].

$$J = k(n_s - n_b) \tag{5.1}$$

ここで $k$ : 物質移動係数[cm/s]，$n_s$ : 界面融体側境界層中の Fe 濃度[g/cm$^3$]，$n_b$ : 融体バル

ク中の Fe 濃度[g/cm$^3$]である．一方で，物質流束(mass flux) $J$ は固相の減少速度から式(5.2)で表される[1,2].

$$J = -\rho \frac{dr}{dt} \tag{5.2}$$

ここで d$r$/ d$t$ : 固相破損速度[cm/s]，$\rho$ : 固相密度[g/cm$^3$]である．式(5.1)と式(5.2)から $J$ を消去して，式(5.3)が得られる[1,2,4].

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k}{100\rho}\{(mass\%Fe)_s \cdot \rho_s - (mass\%Fe)_b \cdot \rho_b\} \cong \frac{k\rho_b}{100\rho}\Delta(mass\%Fe) \tag{5.3}$$

ここで$(mass\%Fe)_s$ : 界面融体側境界層中 Fe 質量濃度，$(mass\%Fe)_b$ : 融体バルク中 Fe 質量濃度, $\rho_s$ : 界面融体側境界層中密度 [g/cm$^3$], $\rho_b$ : 融体バルク中密度 (=7.18 [g/cm$^3$][5]), $\rho$ : 固相密度 (=7.93 [g/cm$^3$][6])であり, 式(5.3)では濃度変化による密度変化は無視できる($\rho_s$=$\rho_b$)と仮定して式変形を行った．界面/融体間の Fe 質量濃度差$\Delta(mass\%Fe)$は Fe-B 二元系状態図[7]を参考に，初期組成を Fe-B 換算で 5mass%(21at.%)，1573 K での液相線の組成を 2.8mass%(12.8at.%)と読み取り，$\Delta(mass\%Fe) = 2.2$mass%とした.

物質移動係数 $k$ について，種々の高温融体系での報告値を表 5. 1 および表 5. 2 にまとめる[1,2,4,8–13]．Fe-Cu 系で $10^{-3}$~$10^{-2}$ cm/s，Al-Fe 系で $10^{-3}$~$10^{-2}$ cm/s，Co-Cu 系で $10^{-3}$~$10^{-2}$ cm/s，スクラップ鉄-溶鉄系で $10^{-3}$ cm/s，スラグ系で $10^{-3}$~$10^{-4}$ cm/s と，溶融金属系ではおおよそ $10^{-3}$~$10^{-2}$ cm/s であると報告されている．そこで本系の $k$ が $10^{-3}$~$10^{-2}$ cm/s であると仮定し，式(5.3)に基づき破損速度(-d$r$/d$t$)を算出したところ，-d$r$/d$t$=2×$10^{-1}$~2 μm/s と算出された．この値は，第 4 章の実験から得られた破損速度(-d$r$/d$t$=10~50 μm/s)と比較して 1~2 桁小さく, 本系での破損挙動を物質移動律速により説明することが困難であることがわかる．また第 4 章の実験より，SS 固相の結晶粒径の違いが破損速度に影響を及ぼすことも明らかとなったが，これも説明できない．以上より，破損形態として，コロージョン・エロージョンを取り扱える新しい破損モデルの検討が必要である.

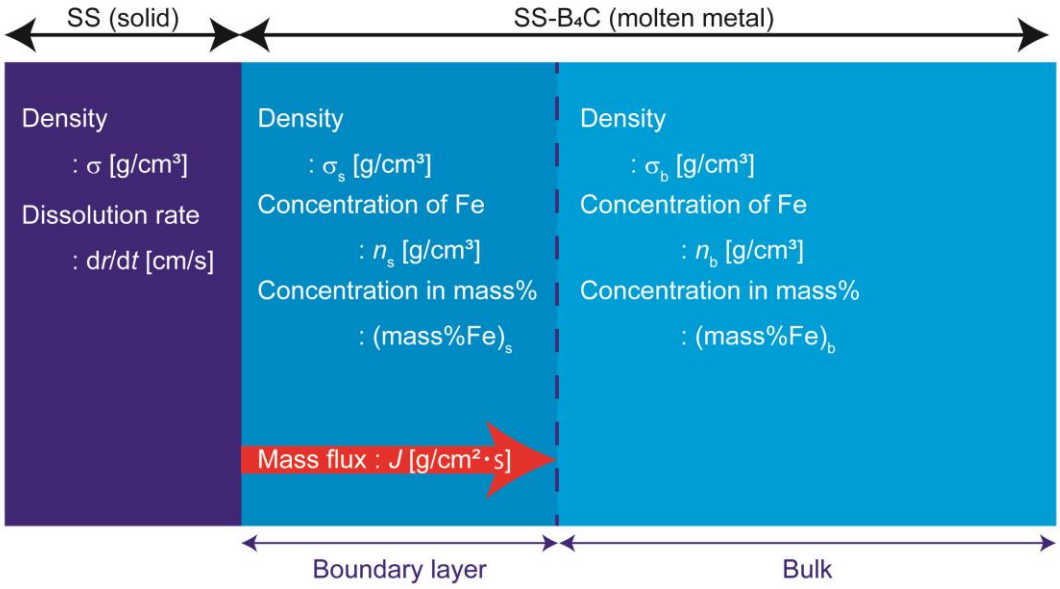



図 5. 1　SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面近傍での境界層模式図及び物理量

表 5. 1　高温融体中の物質移動係数

| 系 | 温度 [K] | 物質移動係数 [cm/s] | 固相/融体界面相対速度[mm/s] | Reference |
|---|---|---|---|---|
| 溶融 Cu 中 Fe | 1583 | $1.1\times10^{-2}$ | 183 | [8][9] |
| | | $1.4\times10^{-2}$ | 410 | |
| | | $2.0\times10^{-2}$ | 586 | |
| 溶融 Cu-4.4mass%Fe 中 Fe | 1583 | $5.4\times10^{-3}$ | 183 | |
| | | $1.5\times10^{-2}$ | 410 | |
| | | $1.3\times10^{-2}$ | 586 | |
| 溶融 Al 中 Fe | 1073 | $10^{-3}$~$5\times10^{-2}$ | 30~1000 | [10] |
| 溶融 Cu 中 Co | 1613 | $7.3\times10^{-3}$ | 191 | [11] |
| | | $1.5\times10^{-2}$ | 425 | |
| | | $1.6\times10^{-2}$ | 616 | |
| 溶融 Bi 中 Ni | 573 | $1.4\times10^{-3}$ | 135 | [12] |
| | 623 | $4.0\times10^{-3}$ | 135 | |
| 溶融銑鉄中スクラップ鉄 | 1755 | $1.2\times10^{-3}$ | 自然対流下 | [13] |

表 5. 2　高温融体中の物質移動係数(続き)

| 系 | 温度 [K] | 物質移動係数 [cm/s] | 固相/融体界面 相対速度[mm/s] | Reference |
|---|---|---|---|---|
| 溶融 $Fe_tO$-CaO-$SiO_2$ 中 MgO | 1673 | $2.9\times10^{-4}$ | 94.3 | [2] |
| | | $4.1\times10^{-4}$ | 189 | |
| | | $6.0\times10^{-4}$ | 283 | |
| | | $8.2\times10^{-4}$ | 377 | |
| 溶融 $Fe_tO$-CaO-$SiO_2$ 中 MgO | 1673 | $5.7\times10^{-4}$ | 94.3 | [1] |
| | | $9.8\times10^{-4}$ | 189 | |
| | | $1.4\times10^{-3}$ | 283 | |
| | | $1.7\times10^{-}$ | 377 | |
| 溶融 FeO-CaO-$SiO_2$ 中 CaO | 1673 | $9.8\times10^{-4}$ | 209 | [4] |
| | | $1.7\times10^{-3}$ | 419 | |
| 溶融 CaO-$SiO_2$-$Al_2O_3$ 中 CaO | 1773 | $2.9\times10^{-4}$ | 209 | |
| | | $5.3\times10^{-4}$ | 419 | |

## 5.3.　破損挙動のモデル化

### 5.3.1.　コロージョン・エロージョンによる破損メカニズム

これまでに複数の分野で，コロージョン・エロージョンによる破損が報告されているが，未だ現象としてどのように扱えばいいか，学術的に体系化されていない[14–19]．そこで本章ではコロージョン・エロージョンによる破損モデルの構築を試みる．図 5.2 に SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損挙動の模式図を示す．第 4 章で示したように，本系では融体の SS 固相結晶粒界への浸潤が律速過程である．SS-$B_4C$ 融体と SS 固相が接触すると，融体中の B が SS 固相結晶粒界へ侵入・拡散し，結晶粒界にて共晶溶融反応を生じる．マクロな視点では結晶粒界への融体の浸潤が確認される(図 5.2(b),(c))．その後融体に取り囲まれた結晶粒が，バルクから脱落することにより，SS 固相の破損が生じる(図 5.2(d))．結晶粒の脱落とともに SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面が更新され，新たな表面となった SS 固相の結晶粒界中への融体の浸潤が始まる(図 5.2(d))．このとき，第 4 章の実験では，回転速度の増加に伴い，破損速度が増加したことから，回転速度の増加に伴い，結晶粒の脱落が促進されていると考えられる．本研究ではこれを，回転速度(SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度)の増加に伴い“促進率”(後述)が，増加したためであると考える．

SS 表面での化学的溶解(コロージョン)はなく，融体の浸潤による結晶粒の脱落(コロージョン・エロージョン)のみで SS 固相の破損が生じていると仮定する．第 4 章から得られた破損速度 $v$ [μm/s]および SS 固相の結晶粒径 $\sigma$ [μm]より，破損時に SS-$B_4C$ 融体と接触している，SS 固相最表面の結晶粒 1 つ(1 層)が脱落するために必要な時間 $t_{erosion}$ が式(5.4)のように求められる．

$$t_{erosion} = \frac{\sigma}{v} \tag{5.4}$$

一方，第 3 章から，SS-$B_4C$ 融体の SS 固相結晶粒界への浸潤量(一つの結晶粒界あたりの融体浸潤量)$L_{gb}$ [μm]は，粒界拡散係数 $D_{gb}$　(=3.51×$10^{-5}$ $cm^2/s$)と拡散時間 $t$ [s]を用いて式(5.5)のように求められる．

$$L_{gb} = \sqrt{D_{gb} \cdot t} \tag{5.5}$$

いま，SS-$B_4C$ 融体の浸潤速度は，結晶粒界により定まる値であり，SS 固相回転速度には依らないと仮定すると，1 つ(1 層)の結晶粒が脱落するまでに浸潤する融体浸潤量(脱落時の融体浸潤量)$L_{erosion}$ が式(5.6)より算出される．

$$L_{erosion} = \sqrt{D_{gb} \cdot t_{erosion}} \tag{5.6}$$

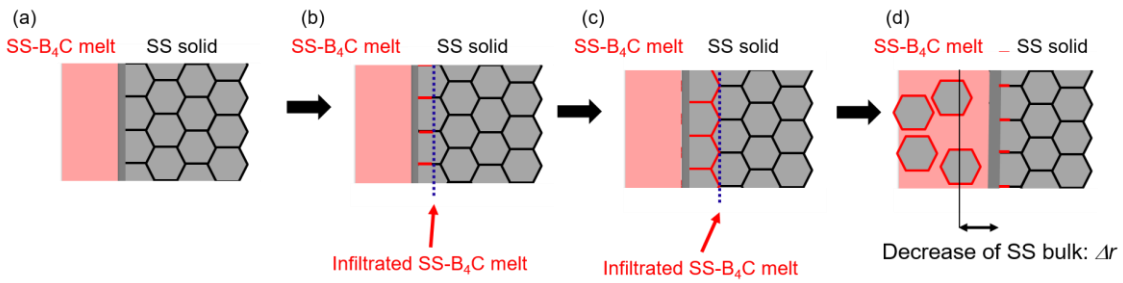



図 5. 2　SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損挙動の模式図

### 5.3.2.　外力による結晶粒脱落(コロージョン)の促進

促進率を考える．SS 固相/SS-$B_4C$ 融体間の相対速度に起因する粘性摩擦力により，結晶粒の脱落が促進されていると考えると，その促進率は SS 固相結晶粒界中への融体未浸潤割合で表されると考えられる(式(5.7)参照).

$$(\text{未浸潤割合}) = 1 - \frac{(\text{脱落時の融体浸潤量})}{(\text{外力がない条件下で脱落させるために必要な融体浸潤量})} \quad (5.7)$$

第 3 章での解析と同様に粒界の厚みを無視し，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面(第 3 章図 3．8)を想定する．外力等による結晶粒脱落の促進がない場合，1 つ(1 層)の結晶粒を脱落させるために必要な融体長さを $L_{\mathrm{standard}}$ とし，促進率 $x$(%)を式(5.8)のように定義する．

$$x = \frac{L_{standard} - L_{erosion}}{L_{standard}} \times 100 \quad (5.8)$$

$L_{\mathrm{standard}}$ について，第 4 章で得られた SS 固相回転速度と破損速度の関係(図 4．7)から，近似直線を 0 rpm に外挿して得られる破損速度から算出される浸潤長さ($L_{\mathrm{erosion}}$)を $L_{\mathrm{standard}}$ とする方法が考えられる．0 rpm への外挿の妥当性を検討するために，式(5.9)のように定義される，融体中の流動に関する無次元数である，リチャードソン数($Ri$)[20–23]を考える．

$$Ri = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta\theta \cdot h}{U^2} \quad (5.9)$$

ここで $g$：重力加速度(=9.8 m/s$^2$)，$\beta$：体膨張係数(=6.82×10$^{-5}$ K$^{-1}$[24])，$h$：代表長さ(=6.5 mm)，$\Delta\theta$：温度差(=1 K)，$U$：SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度[mm/s]である．$Ri$ が 1 よりも大きい場合は，融体の流動は自然対流による流動が支配的に，1 よりも小さい場合には強制撹拌による流動が支配的になる[25]．これより SS 固相回転速度 30 rpm($U$=11 mm/s)では $Ri$<<1 となり，融体中の流動は強制撹拌による流動であるが，0 rpm では $Ri$>>1 となり，融体中の流動は自然対流となることが予想される．以上の議論より，0 rpm へ

の外挿値は，流動の形態が異なり，基準とするには不適当であると考えた．本研究では第 4 章で得られた破損速度のうち，最も低回転速度であり，促進率が最も低いと考えられる SS 固相回転速度 30 rpm($U$=11 mm/s)での破損速度(実験値)から算出される $L_{\mathrm{erosion}}$ を，基準である $L_{\mathrm{standard}}$ とした．

表 5. 3 に，第 4 章から得られた破損に関するデータを示す．表 5. 3 に示された破損速度と式(5.4)，式(5.6)，式(5.8)から，促進率を算出した．図 5. 3 に SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度と促進率の関係を示す．ただし縦軸に示した促進率は，30 rpm での値を基準としているため, 数値自体は有意なものではなく, 大小関係などの傾向を示すものである．SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度の増加に伴う促進率の増加が確認できる．これは，相対速度の増加に伴い，結晶粒に作用する粘性摩擦力が増加し，融体が結晶粒の周りを完全に取り囲んでいなくてもバルクからの結晶粒の脱落が促進されることを示している．

相対速度の増加に伴い，低相対速度側では，促進率の増加が急峻であり，その後，相対速度の増加に伴い促進率の増加(プロットの傾き)は緩やかになっている．第 4 章でも示したとおり，本系の破損過程(コロージョン・エロージョン)における律速過程は融体の浸潤(コロージョン)である．これは，結晶粒界は，粒内と比較して，もともと結合力が弱く，SS-$B_4C$ 融体が浸潤することで外力により容易に脱落すること(促進率の増加が急峻), 相対速度が増加すると，律速過程が融体の浸潤から，結晶粒界での共晶溶融反応となる可能性があること(促進率が一定値に漸近)を示している．破損の律速過程が共晶溶融反応となる場合，促進率は相対速度の増加の影響をほとんど受けず，一定値に漸近する傾向を示すことになる．第 4 章で測定された，SS 固相回転速度 1000rpm($U$=367 mm/s)までは，促進率が定常値となっていないことから，破損の律速過程が融体の浸潤であると推察される．

SS-AR の促進率の値が，SS-HT1573 での値よりも若干大きいが，結晶粒径によらず近い値を示した．これは外力に関する考察から以下のように説明される．本実験系で結晶粒の脱落(エロージョン)を促進している外力は，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体の相対速度に起因する粘性摩擦力である．粘性摩擦力は結晶粒表面に作用する力(面積力)である．粗い近似ではあるが，SS-$B_4C$ 融体と接触している SS 結晶粒表面積が粒径の 2 乗に比例し，SS-$B_4C$ 融体をニュートン流体であると仮定すると，結晶粒一つに作用する粘性摩擦力は結晶粒径の 2 乗に比例し, 相対速度の 1 乗に比例すると考えられる(式(5.10)参照)[26].

$$(\text{結晶粒に作用する粘性摩擦力}) \propto (\text{結晶粒径})^2 \cdot (\text{相対速度}) \tag{5.10}$$

一方，対象としている融体と接触している SS 固相最表面の結晶粒について，バルク側周囲の結晶粒と接触している面が，外力に抗していると考えられる．周囲の結晶粒と接触している面の大きさは，結晶粒径の 2 乗に比例すると考えられるため，式(5.10)より外力に抗する応力は式(5.11)となる．

$$\begin{aligned}(\text{結晶粒が粘性摩擦力に抗する応力}) &= \frac{(\text{結晶粒に作用する粘性摩擦力})}{(\text{周囲の結晶粒と接触している面積})} \\ &\propto \frac{(\text{結晶粒径})^2 \cdot (\text{相対速度})}{(\text{結晶粒径})^2} \propto (\text{相対速度})\end{aligned} \tag{5.11}$$

式(5.11)より SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度が同じであるとき，結晶粒が粘性摩擦力に抗する応力は，結晶粒径の差に影響を受けないことがわかる．これより，促進率は結晶粒径によらず近い値を示したと考えられる．ただし平均結晶粒径の大きい試料(SS-HT1573)では粒径のばらつきが大きく(第 2 章 2.3.1 節参照)，また，同一の試料でも結晶粒の脱落は粒径が小さい結晶粒から優先的に生じることが報告されている[18]．そのため，SS-HT1573 における SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面は，SS-AR と比較して，平滑でないと考えられる．このとき SS-HT1573 では界面が平滑でないない影響により，式(5.10)で示される結晶粒に作用する粘性摩擦力が大きくなり，界面が平滑である場合と比較して，脱落に必要な融体の浸潤量が少なくなる．その結果，SS-HT1573 では促進率が，界面がより平滑な(結晶粒径のばらつきがより小さい)SS-AR よりも若干小さくなったと考えられる．つまり，今回得られた促進率の差は，結晶粒径のばらつきに起因するものであり，促進率は結晶粒径によらないと考えられる．

一方で，破損速度には結晶粒径の差が出ており，結晶粒径が大きいほど，破損速度が大きくなることが確認された(第 4 章図 4．7)．図 5. 4 に結晶粒径が大きい試料および小さい試料での，SS 固相が単位長さ破損するときの SS-$B_4C$ 融体浸潤の模式図を示す．結晶粒径が大きいほど，単位長さ破損させるために浸潤する SS-$B_4C$ 融体の量が少ない．

つまり，融体の浸潤が破損の律速となる条件下では，結晶粒径が大きい試料ほど破損速度が大きくなると考えられる．

以上のように，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤することによる破損モデル(コロージョン・エロージョン)を構築した．ただし本モデルは，融体の浸潤に伴い粘性摩擦力に抗する面(周囲の結晶粒と接触している面)が小さくなることを考慮していない，現実の結晶粒の形や大きさは均一ではない，促進率の基準のとり方が普遍的でないなど，粗い近似を含む議論によるモデルである[27]．今後，様々な実験系での実験データから，コロージョン・エロージョンを取り扱える破損モデルの定式化，精度向上が期待される．

表 5. 3 これまでに得られた破損速度

| SS 棒状試験片回転速度 [rpm] | SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度 [mm/s] | 破損速度[μm/s] | |
|---|---|---|---|
| | | SS-AR | SS-HT1573 |
| 30 | 11.0 | 4.6 | 8.3 |
| 150 | 55.0 | 9.3 | 11 |
| 300 | 110 | 14 | 25 |
| 500 | 183 | 29 | 31 |
| 1000 | 367 | 54 | 59 |

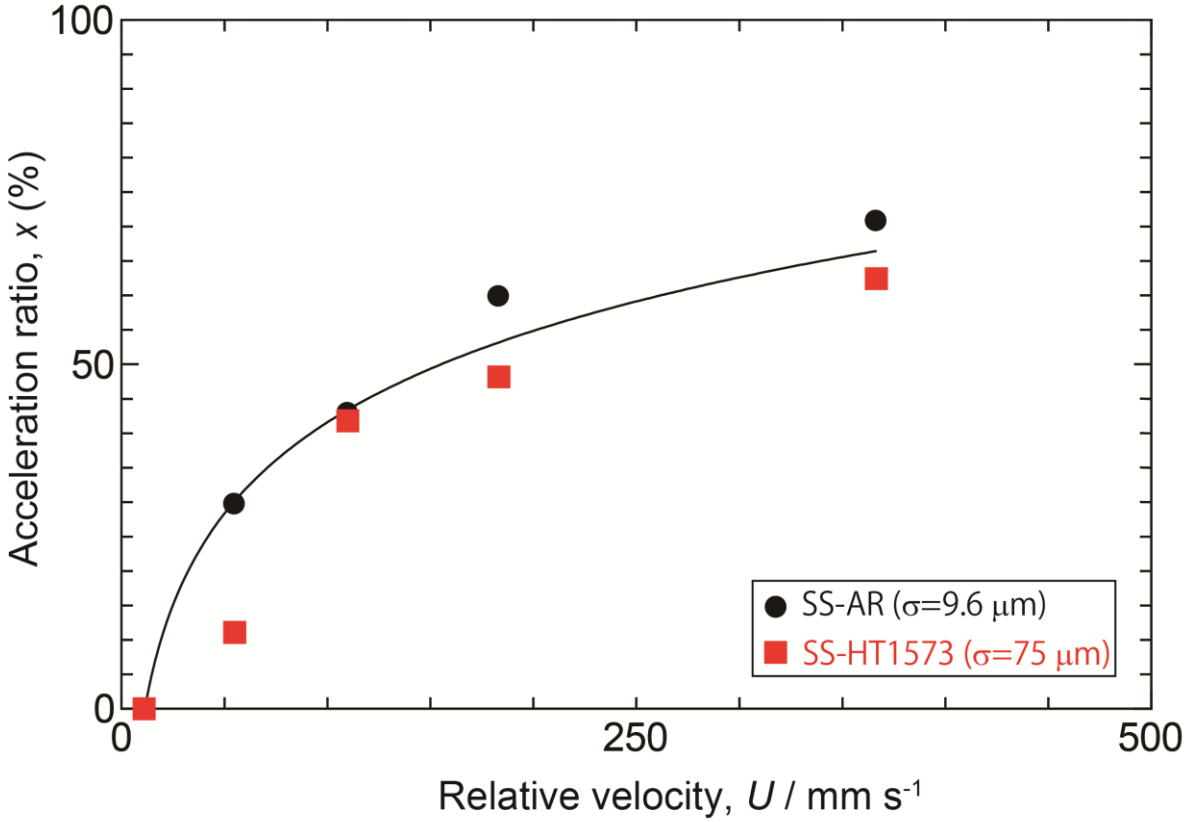



図 5. 3　SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う促進率の変化 ($\sigma$ : 結晶粒径)

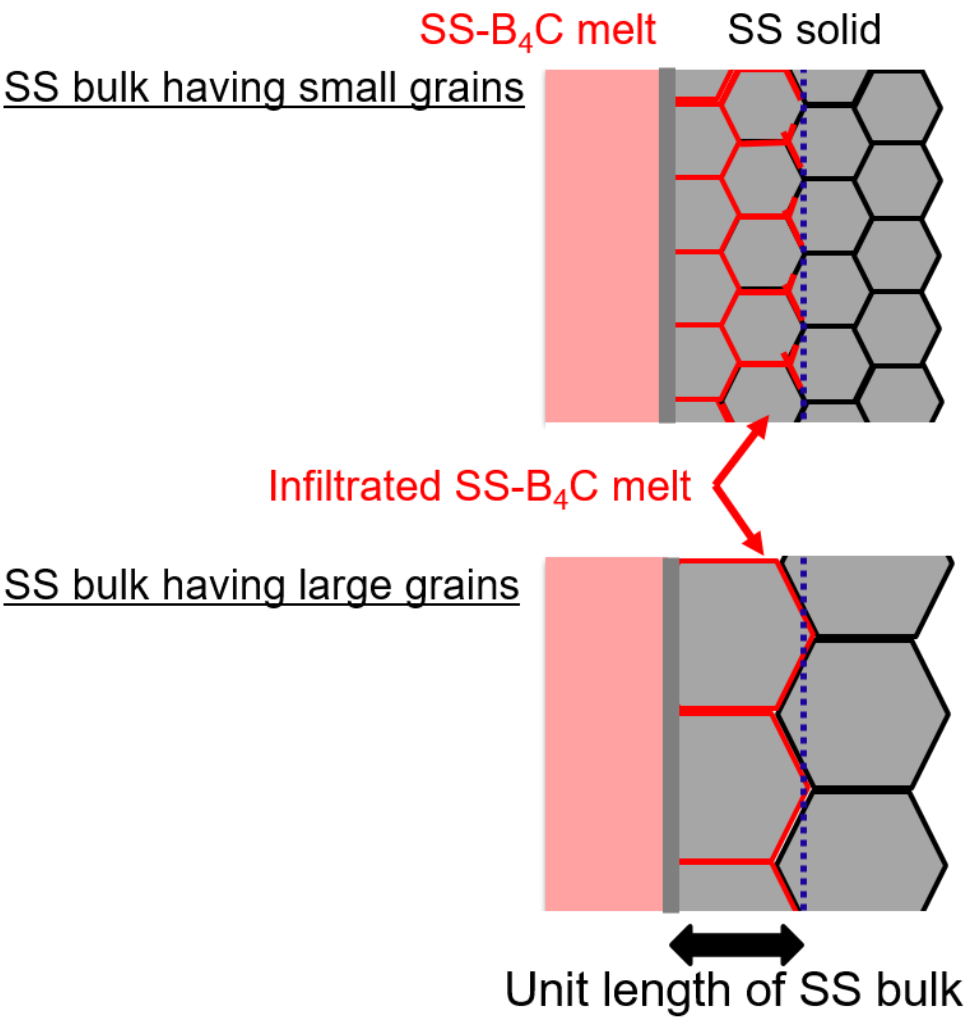



図 5. 4　SS 固相が単位長さ破損するときの SS-$B_4C$ 融体浸潤量

## 5.4.　破損速度の定式化

工学的要求に応えるため，本研究で得られた知見を用いて，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損速度の定式化を試みる．これまでの結果から，温度変化は SS 固相結晶粒界での共晶溶融反応(コロージョン)に影響を及ぼし，その破損速度はアレニウス型に整理できること，その時のみかけの活性化エネルギーは約 220 kJ/mol であることが明らかとなった．(第 4 章図 4．14)．これより温度が 1523~1623 K，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度が 11~183 mm/s の範囲では，破損速度が式(5.12)で表される．

$$v = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{5.12}$$

ここで $v$ : SS 固相破損速度[μm/s]，$E$ : みかけの活性化エネルギー[kJ/mol]，$R$ : 気体定数，$T$ : 絶対温度[K]であり，$A$ は，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の相対速度により決定される値[μm/s]であると考えられる．相対速度 11 mm/s では A=4.1×$10^8$, 183mm/s では A=2.1×$10^9$ であった．

一方，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の相対速度は結晶粒の脱落(エロージョン)に影響を及ぼし，その破損速度は結晶粒径によらず，同じ傾き(1.4×$10^2$)で相対速度に比例することが明らかとなった(第 4 章図 4．8)．これより，相対速度 11~367 mm/s (温度 1573 K)の範囲では，破損速度が式(5.13)の形式で表される．

$$v = 1.4 \times 10^{-1} \cdot U + B \tag{5.13}$$

ここで $v$ : SS 固相破損速度[μm/s]，$U$ : SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度[mm/s]であり，$B$ は結晶粒径により決定される値[μm/s]である．SS-AR(結晶粒径 9.64 μm)では $B$=1.4，SS-HT1573(結晶粒径 75 μm)では $B$=5.6 であった．

式(5.13)の，結晶粒径により決定される値 $B$ の変化量は，式(5.12)の温度変化に伴う破損速度変化量と比較して小さく，無視できるとする(第 4 章図 4．8，図 4．13 参照)と，破損速度は式(5.12)，式(5.13)をあわせて，式(5.14)で与えられる．

$$v = A' \cdot U \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) + B \tag{5.14}$$

ここで $A'$は式(5.15)および式(5.16)を満たす，結晶粒径に依存しない値[μm/s]である．

$$A' \times U = A \tag{5.15}$$

$$A' \times \exp\left(\frac{-E}{1573 \cdot R}\right) = 1.4 \times 10^{-1} \tag{5.16}$$

式(5.16)より $A'$=1.3×$10^7$ と決定される．

以上より，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損速度 $v$ [μm/s]は温度 $T$ [K]，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度 $U$ [mm/s]の関数として式(5.17)で与えられる．

$$v = 1.29 \times 10^7 \cdot U \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) + B \tag{5.17}$$

ただし $B$ は結晶粒径により決定される値[μm/s]であり，結晶粒径が 9.64~75 μm では 1.4~5.6 μm/s である．

第 4 章の実験において，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度 11 mm/s および 110 mm/s の条件でのみ，温度変化(1523 K~1623 K)に伴う破損速度変化が調査された．一方，1573 K では，相対速度変化(11~367 mm/s)に伴う破損速度変化は直線的であった．他の温度範囲(1523 K~1623 K)においても同様の傾向を示すと仮定すると，上記破損速度の予測式は温度範囲 1523~1573 K，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度 11~367 mm/s で適用可能である．図 5. 5 に予測式から得られた破損速度の実験値との比較を示す．ただし $B$(結晶粒径により決定される値[μm/s])を 1.4 とした場合の破損速度を点線で，5.6 とした場合の破損速度を破線で示した．1523 K および 1573 K では予測値と実験値が良い一致を示した．1623 K では，予測値と実験値が近い値を示したものの，今後，予測式の精度向上が求められる．

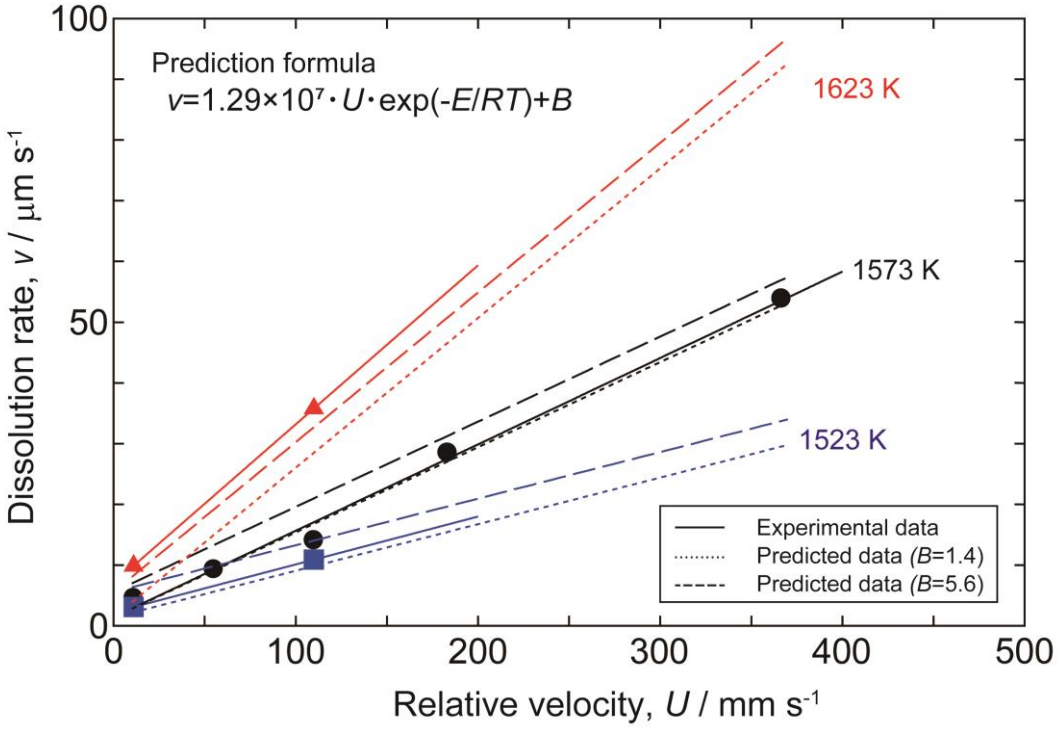



図 5. 5　予測式から得られた破損速度の実験値との比較

## 5.5. 結言

第 5 章では，これまでに得られた知見をもとに，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損モデル(コロージョン・エロージョン)の構築と破損速度の定式化を試み，以下の知見を得た．

既存のモデル(SS 固相表面での反応律速，または，融体中での物質移動律速)により，本系での破損挙動を説明しようとしたところ，得られた破損速度は実験値よりも小さく，結晶粒径による破損速度の差が説明できないということが明らかとなった．

第 3 章において明らかにした SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤挙動(コロージョン)と，第 4 章において明らかにした結晶粒の脱落(エロージョン)の知見を統合し，促進率という考えを導入し，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面での相対速度の増加に伴い，結晶粒の脱落(エロージョン)が促進され，破損が加速されるモデルを提案した．解析から，結晶粒界は結晶粒内と比較して，結合力が弱く，融体の浸潤により容易に脱落することが示唆された．

温度範囲 1473~1573 K，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面相対速度 11~367 mm/s の範囲で適用可能な，SS 固相破損量の予測式を提出した．

# 第 5 章の参考文献

[1] M. Umakoshi, K. Mori, Y. Kawai, Dissolution rate of burnt dolomite in molten FetO-CaO-SiO2 slags., Trans. Iron Steel Inst. Japan. 24 (1984) 532–539. doi:10.2355/isijinternational1966.24.532.

[2] M. Umakoshi, K. Mori, Y. Kawai, Dissolution Rate of Sintered MgO into Molten FetO-CaO-SiO2 Slags, Tetsu-to-Hagane. 67 (1981) 1726–1734. doi:10.2355/tetsutohagane1955.67.10_1726.

[3] H. NOMURA, K. MORI, The Rate of Dissolution Iron Into Liquid Fe-C Alloy, Tetsu-to-Hagane. 55 (1969) 1134–1141. doi:10.2355/tetsutohagane1955.55.13_1134.

[4] M. Matsushima, S. Yadoomaru, K. Mori, Y. Kawai, Fundamental Study on the Dissolution Rate of CaO into Liquid Slag, Tetsu-to-Hagane. 62 (1976) 182–190. doi:10.2355/tetsutohagane1955.62.2_182.

[5] M. Watanabe, M. Adachi, T. Aoyagi, A. Mizuno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Ozawa, N. Takenaga, T. Hibiya, S. Awaji, Precise Measurement of Density of Electromagnetic Levitated Melt in Static Magnetic Fields, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター年次報告. (2006) 211–214.

[6] ステンレス協会, ステンレス鋼データブック, 日刊工業新聞社, 2000.

[7] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, M. Hasebe, Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System, ISIJ Int. 48 (2008) 835–844. doi:10.2355/isijinternational.48.835.

[8] 石田恒雄, 高温液体金属による溶解・腐食, マテリアルライフ. 12 (2000) 79–85. doi:10.11338/mls1989.12.79.

[9] T. Ishida, The Brazing Reaction of Iron Base Metal with Copper (Report 1), J. Japan Weld. Soc. 39 (1970) 259–268. doi:10.2207/qjjws1943.39.4_259.

[10] J. Ichikawa, K. Sudoh, T. Ohki, K. Kawabe, The dissolution behavior of SKD 61 in molten B 390 alloy under high velocity flow., DENKI-SEIKO[ELECTRIC Furn. STEEL]. 60 (1989) 343–353. doi:10.4262/denkiseiko.60.343.

[11] T. Ishida, The Reaction of Solid Cobalt with Molten Copper (Report 1), J. Japan Weld. Soc. 40 (1971) 1032–1038. doi:10.2207/qjjws1943.40.1032.

[12] V.I. Dybkov, K. Barmak, W. Lengauer, P. Gas, Interfacial interaction of solid nickel with liquid bismuth and Bi–base alloys, J. Alloys Compd. 389 (2005) 61–74. doi:10.1016/J.JALLCOM.2004.02.063.

[13] R.I.L. Guthrie, P. Stubbs, Kinetics of scrap melting in bath of molten pig iron, Can. Met.Quarterly. 24 (1997) 197. doi:10.1179/cmq.1973.12.4.465.

[14] T. Ishida, The interaction of molten copper with solid iron, J. Mater. Sci. 21 (1986) 1171–1179. doi:10.1007/BF00553249.

[15] H. Kokawa, Grain Boundary Engineering -Application to Austenitic Stainless Steels (I) ~Character and Behavior of Grain Boundaries, Mater. Japan. 52 (2013) 10–13. doi:10.2320/materia.52.10.

[16] H. Kokawa, Grain Boundary Engineering -Application to Austenitic Stainless Steels (II) ~Suppression of Intergranular Degradation by Grain Boundary Engineering, Mater. Japan. 52 (2013) 64–67. doi:10.2320/materia.52.64.

[17] H. Kokawa, Potential of grain boundary engineering to suppress welding degradations of austenitic stainless steels, Sci. Technol. Weld. Join. 16 (2011) 357–362. doi:10.1179/1362171811Y.0000000021.

[18] M.A. Streicher, General and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Acids, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 161. doi:10.1149/1.2427304.

[19] M. Kondo, M. Takahashi, T. Suzuki, K. Ishikawa, K. Hata, S. Qiu, H. Sekimoto, Metallurgical study on erosion and corrosion behaviors of steels exposed to liquid lead-bismuth flow, J. Nucl. Mater. 343 (2005) 349–359. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.08.037.

[20] R.L.F. Oglethorpe, C.P. Caulfield, A.W. Woods, Spontaneous layering in stratified turbulent Taylor–Couette flow, J. Fluid Mech. 721 (2013) R3. doi:10.1017/jfm.2013.85.

[21] K. Noto, T. Miyake, T. Nakajima, Effect of Fluid Type on Development of the Karman Vortex Street due to Negative Buoyancy., Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Ser. B. 64 (1998) 1872–1880. doi:10.1299/kikaib.64.1872.

[22] O.A. Bég, M.J. Uddin, M.M. Rashidi, N. Kavyani, Double-diffusive radiative magnetic mixed convective slip flow with Biot and Richardson number effects, J. Eng. Thermophys. 23 (2014) 79–97. doi:10.1134/S1810232814020015.

[23] A. Chandra, R.P. Chhabra, Mixed convection from a heated semi-circular cylinder to power-law fluids in the steady flow regime, Int. J. Heat Mass Transf. 55 (2012) 214–234. doi:10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2011.09.004.

[24] A.P. Miiller, A. Cezairliyan, Thermal Expansion of 304 L Stainless Steel in the Range 1200-1700 K by a High-Speed Interferometric Technique, High Temp. Press. 23 (1990) 205–214.

[25] 植田翔多，稲垣健太，近藤雅裕，岡本孝司, Sn-Bi二元系の共晶溶融に流動が及ぼす影響の実験的検討, in: 日本原子力学会2018年秋の大会，岡山大学, 2018: p. 1H12.

[26] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport phenomena, J. Wiley, Yewyork, 2007.

[27] K. Matsuura, Y. Itoh, A New Method for the Estimation of the Three-dimensional Grain

Size Distribution in Polycrystaline Material., Bull. Japan Inst. Met. 31 (1992) 875–879. doi:10.2320/materia1962.31.875.

# 第 6 章
# 研究成果の事故炉への適用検討と安全提言

# 6.　研究成果の事故炉への適用検討と安全提言

## 6.1.　緒言

ここまでの研究により制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)によるステンレス鋼(以下，SS)固相の破損挙動は，SS 結晶粒界を起点とする破損形態(コロージョン・エロージョン)であることが明らかとなった．本章では，SA を生じた BWR への本研究成果の適用可能性を，1F を例に考察する．また，今後事故炉の廃止措置を進めるにあたり有益となる SS-$B_4C$ 合金中 B 濃度定量方法の検討を行う．最後に本研究成果を適用した，将来の $B_4C$ を制御材として使用する原子炉の安全性向上のための提言を行う．

## 6.2.　SA を生じた BWR への本研究成果の適用

表 6. 1 に BSAF Project (Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant)で種々の機関により報告された，1F1~3 号機における制御棒ブレードや燃料棒が溶融開始したであろう時間を示す[1]．各号機，調査機関により差があるが，制御棒の溶融と燃料棒の溶融に時間差があるため，制御棒由来の融体により SS 構造物が破損した後に燃料棒由来の溶融物が合流することや, 制御棒由来の融体と燃料棒由来の融体が初めから混合した状態で SS 構造物を破損することなどが考えられる．また，これまでに報告されている知見より，過酷事故時，炉内が酸化雰囲気であれば，制御棒が溶融した後に燃料棒が溶解する可能性が，一方で炉内が還元雰囲気であれば，制御棒と燃料棒がともに溶解する可能性が報告されている[2,3]．本研究では，制御棒由来の SS-$B_4C$ 融体に，燃料棒やチャンネルボックス，海水由来の他元素が混入した場合に，SS 固相の破損挙動に及ぼす影響を考察する．また，本研究成果が適用可能な事故状況を考察する．

表 6. 1　1F1~3 号機における制御棒ブレードや燃料棒が溶融開始した時間

([1]を参考に作成)

| | | 溶融開始時間 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 号機 | | 2 号機 | | 3 号機 | |
| | | 制御棒 | 燃料棒 | 制御棒 | 燃料棒 | 制御棒 | 燃料棒 |
| 調査機関 | CIEMAT | 3/11 18:52 | 3/11 19:10 | 3/14 20:38 | 3/14 21:58 | 3/13 6:32 | 3/13 6:52 |
| | EPRI | 3/11 18:46 | 3/11 18:46 | 3/14 17:15 | N/A | 3/13 5:07 | 3/13 5:07 |
| | IAE | 3/11 19:13 | 3/11 19:28 | 3/14 20:05 | 3/14 20:19 | 3/13 7:56 | 3/13 8:52 |
| | IBRAE | 3/11 19:00 | 3/11 19:01 | 3/14 20:31 | 3/14 22:52 | 3/13 8:00 | 3/13 8:27 |
| | IRSN | 3/11 17:24 | N/A | 3/14 19:37 | N/A | 3/13 6:11 | N/A |
| | KAERI | 3/11 20:06 | 3/11 20:06 | 3/15 3:42 | 3/14 21:26 | - | - |
| | NRA | 3/11 19:09 | 3/11 19:16 | - | - | - | - |
| | SNL | 3/11 18:54 | 3/11 19:20 | - | - | 3/13 6:46 | 3/13 9:46 |
| | CRIEPI | - | - | 3/14 22:38 | 3/14 23:46 | - | - |
| | GRS | - | - | 3/14 19:56 | N/A | 3/13 8:33 | 3/13 8:37 |
| | JAEA | - | - | N/A | 3/14 20:04 | N/A | 3/13 8:31 |
| | PSI | - | - | - | - | 3/13 10:11 | 3/13 10:23 |

### 6.2.1.　融体中他元素が破損挙動に及ぼす影響

燃料棒被覆管やチャンネルボックス由来の金属 Zr

SA 時には SS-$B_4C$ 共晶溶融反応により制御棒と制御棒被覆管の間で形成した SS-$B_4C$ 融体が，短時間で制御棒被覆管を突き破り冷却材流路に流出，チャンネルボックスなど構造物と接触すると考えられている[4–6]．このとき Fe と Zr は共晶点を持つため[7]，SS-$B_4C$ 融体中に金属 Zr が混入する可能性がある[6]．ここでは，SS-$B_4C$ 融体中に混入した金属 Zr が SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損に及ぼす影響を考察する．

図 6.1 に Zr が混入した SS-$B_4C$ 融体による SS 構造物破損の模式図を示す．過去の研究により, SS-$B_4C$-Zr 合金中の金属 Zr は他の元素と比較して酸化しやすいことが報告されている[8,9]．これより融体中 Zr は，融体中 B の気相(水蒸気など)による酸化損失を抑制すると考えられる．このとき Zr の酸化反応は，大きな発熱反応を伴うため[5]，融体の温度を上昇させ，結果，SS 固相の破損を促進すると考えられる．

一方で，Fe-Zr 状態図を見ると，金属間化合物として $Fe_{23}Zr_6$ や $Fe_2Zr$，$FeZr_2$，$FeZr_3$ が存在する[7]．つまり，融体の温度や Zr 濃度によっては，SS 固相表面に Zr 化合物が形成する可能性がある．このとき，第 4 章で述べたように，形成した Zr 化合物は，融体による SS 固相破損の障壁となりうる．また，Zr は B とも共晶点を持つため，SS-$B_4C$ 融体中に Zr が混入すると，温度や酸素ポテンシャル，組成にもよるが，$ZrB_2$ などの Zr-B 化合物が融体中に晶出する可能性がある[8]. このとき融体中の B 濃度が低下するため，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損は抑制される．

このように, SS-$B_4C$ 融体中の Zr は, 融体による SS 固相の破損を促進する可能性も，抑制する可能性もある．SS-$B_4C$-Zr 融体による SS 固相の破損挙動は未だ不明な点が多く，さらなる調査が期待される．

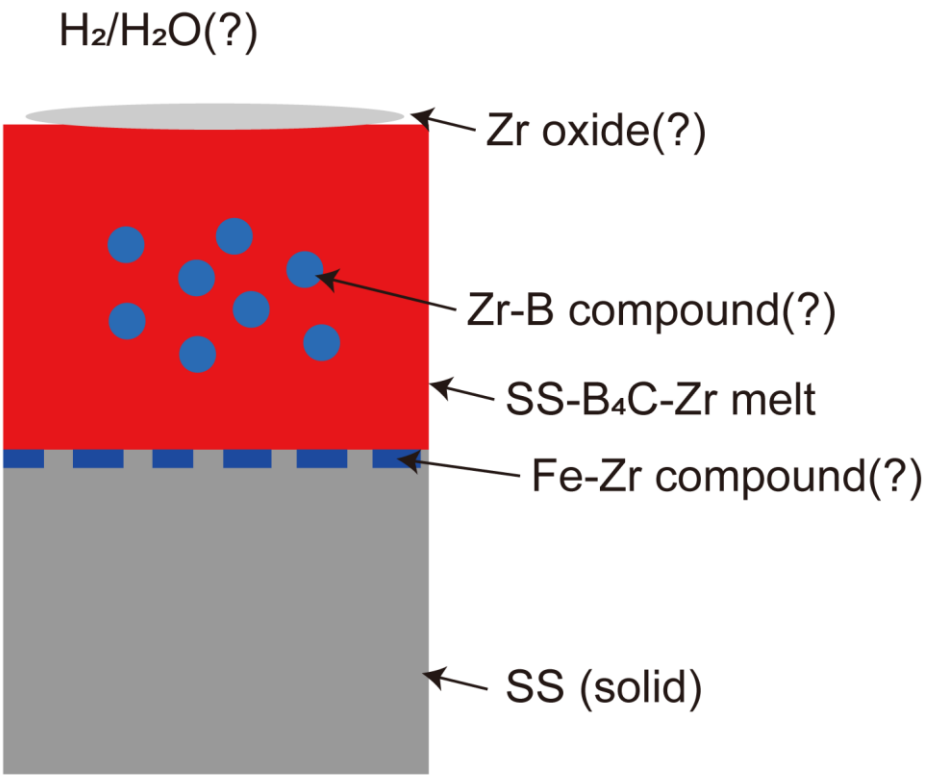



図 6. 1　Zr が混入した SS-$B_4C$ 融体による SS 構造物破損の模式図

燃料棒由来の U-Zr-O 融体

SA 時，炉心の過熱が進むと，燃料棒由来の酸化物系コリウム(U-Zr-O 融体)が形成，制御棒由来のメタル系コリウムと同様に炉心下部へ流下すると考えられる[5]．ここでは，U-Zr-O 融体が，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損に及ぼす影響を考察する．

初めに, U-Zr-O 融体が溶融酸化物融体として, SS-$B_4C$ 融体に接触する場合を考える．鉄鋼生産プロセスでのスラグと溶鉄をみるとわかるように，一般に，酸化物融体と金属融体は互いに相として分離するため，SS-$B_4C$ 融体と U-Zr-O 融体は相分離すると考えられる．そのため，U-Zr-O 融体が接触した直後は，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損に及ぼす影響は小さいと考えられる．

次に，U-Zr-O 融体が SS-$B_4C$ 融体と接触した後，十分時間が経過した場合(溶融プールの形成など)を考える．過去の研究から，U-Zr-O 融体は数時間保持すると，図 6. 2 に示すように，2 層または 3 層に成層化することが報告されている[10,11]．式(6.1)にコリウムの酸化度(Degree of corium oxidation)を示す[11].

$$\mathrm{C} = \frac{\mathrm{ZrO_2}\ \text{in mol\%}}{\mathrm{ZrO_2}\ \text{in mol\%} + \mathrm{Zr}\ \text{in mol\%}} \times 100 \tag{6.1}$$

U-Zr-O コリウムの酸化度が低い(C<50)場合，U-Zr-O 融体は図 6. 2(a)に示されるように，上から，少量の金属 U と Zr を含む溶融鋼，$UO_2$-$ZrO_2$ 融体(C→100)，濃化した金属 U と Zr を含む密度の大きい溶融鋼，の 3 層に分離する．

一方，酸化度が高い(C>70)場合，U-Zr-O 融体は図 6. 2(b)に示されるように，上から，金属 U と Zr を含む溶融鋼，$UO_2$-$ZrO_2$ 融体(C→100)，の 2 層に分離する．

成層化した後も，金属融体(金属 U と Zr を含む溶融鋼)や酸化物融体は，圧力容器壁面などの，SS 構造物を破損する[9–11]．ここで SS-$B_4C$ 融体と接触していた U-Zr-O 融体が成層化する場合，成層化後に形成する金属融体および酸化物融体中に B が分配されると考えられる．現在までに，酸化度の低い U-Zr-O 融体に $B_4C$ が添加されると，成層化する際に金属融体の割合が増加することが報告されたが[12]，コリウム中 B 濃度や，成層後形成する金属融体および酸化物融体に分配される B 濃度などの詳細は明らかにされていない[6,13]．例えば金属融体中に B が存在する場合，Fe-B 間の共晶溶融反応に

より，容器壁面などの SS 固相の破損を促進することが考えられる．また，SS-$B_4C$-Zr-U 合金中の金属 U や Zr は他の元素と比較して酸化しやすく[8], 融体中 B の気相による酸化損失を防ぐと考えられる．このとき，上述したように，Zr の酸化反応は大きな反応熱を伴うため，融体の温度を上昇させ，SS 固相の破損を促進すると考えられる．

これまでに炭素(C)が U-Zr-O 融体の成層化に及ぼす影響の調査報告はあるが[12], $B_4C$ の存在が U-Zr-O 融体の成層化や $UO_2$-$ZrO_2$ 融体による SS 固相の破損挙動に及ぼす影響などには未だ不明な点が多く，さらなる調査が期待される．

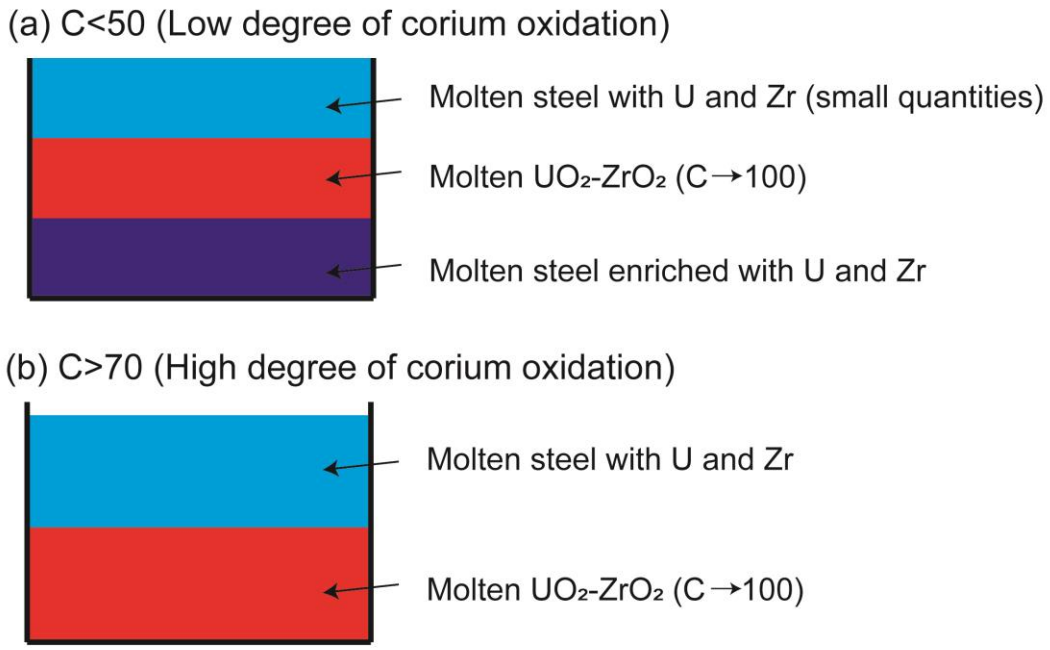



図 6. 2　U-Zr-O 融体の成層化

海水由来の Na，Cl

1F の SA 時には，炉心冷却のために海水の注入が行われた．高圧であった炉内に，どれだけの海水を注水することができたのか，どのような炉内状況で海水が溶融物に達したのかなど，現状不明な点が多々ある．本研究では，仮に，海水の主成分である Na や Cl が，SS-$B_4C$ 融体中に混入したときに，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損に及ぼす影響を考察する．

Na はナトリウム冷却型高速炉の冷却材として使用されていることからもわかるように，鋼とは不活性である[14]．また，Na の Fe に対する溶解度は非常に小さい．一方，Cl も，Fe-Cl 系状態図が存在しないことからも，鋼とは不活性であると予想される．溶融塩はイオン液体であり，一般に，高温でも安定である．

以上より，海水由来の Na や Cl が混入することが SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損挙動に及ぼす影響は小さいと考えられる．

### 6.2.2.　SA を生じた事故炉への適用可能性

SS-$B_4C$ 融体が制御棒被覆管内や制御棒案内管などを流下する状況

SA 時には，制御棒と制御棒被覆管の間で形成した SS-$B_4C$ 融体が，制御棒被覆管内や制御棒案内管内などの SS 管内を流下すると考えられる[5]．このとき SS-$B_4C$ 融体は SS 製被覆管を破損させながら流下する．図 6.3 に制御棒被覆管内での流下した SS-$B_4C$ 融体による破損模式図を示す．既存のモデルでは，SS 固相表面での均一な破損(コロージョン)を考えているが，本研究で明らかにされたような破損形態(コロージョン・エロージョン)を考えると，融体の流下速度や制御棒被覆管の SS 結晶粒径によっては，早期に制御棒被覆管が破れる可能性が示唆される．

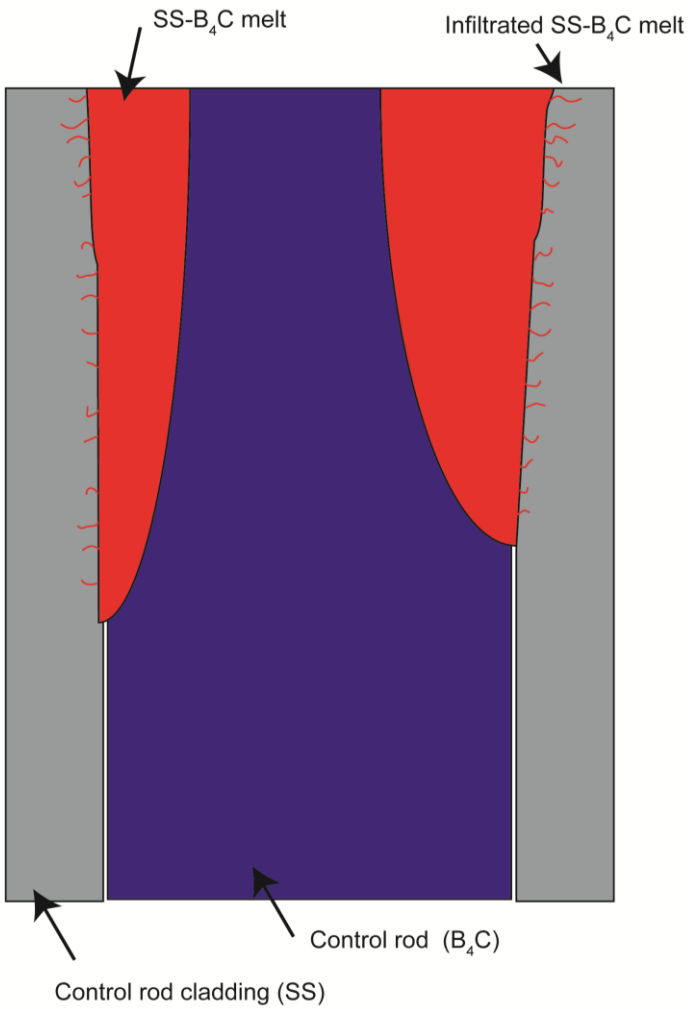



図 6.3　制御棒被覆管内での流下した SS-$B_4C$ 融体による破損の模式図

SS-$B_4C$ 融体が圧力容器内構造物と接触する状況

図 6.4 に BWR 原子炉下部破損の模式図を示す．原子炉は圧力容器，炉心，および炉心を支える炉心支持構造物とその他内部構造物，制御棒駆動系から構成される[15]．SA 時には SS-$B_4C$ 融体が冷却材流路に流出，圧力容器内の SS 製構造物(制御棒案内管，炉心支持板, 下部ヘッドなど)を破損すると考えられる. BWR の下部ヘッドの厚み(150 mm)は PWR での厚み(200 mm)より薄く[16]，BWR での破損は PWR と比較して速いと考えられる．BWR 下部ヘッドの破損形態は，案内管のメルトスルー(melt-through)や構造物の脱落(drop-away)による，ペネトレーションによる破損であると現状広く受け入れられている[16]．本研究で明らかにされた SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損(コロージョン・エロージョン)を考えると，構造物に空いた穴(ペネトレーション)に SS-$B_4C$ 融体が流れ込むと，融体の流れにより局所的に破損が進行する可能性が示唆される．

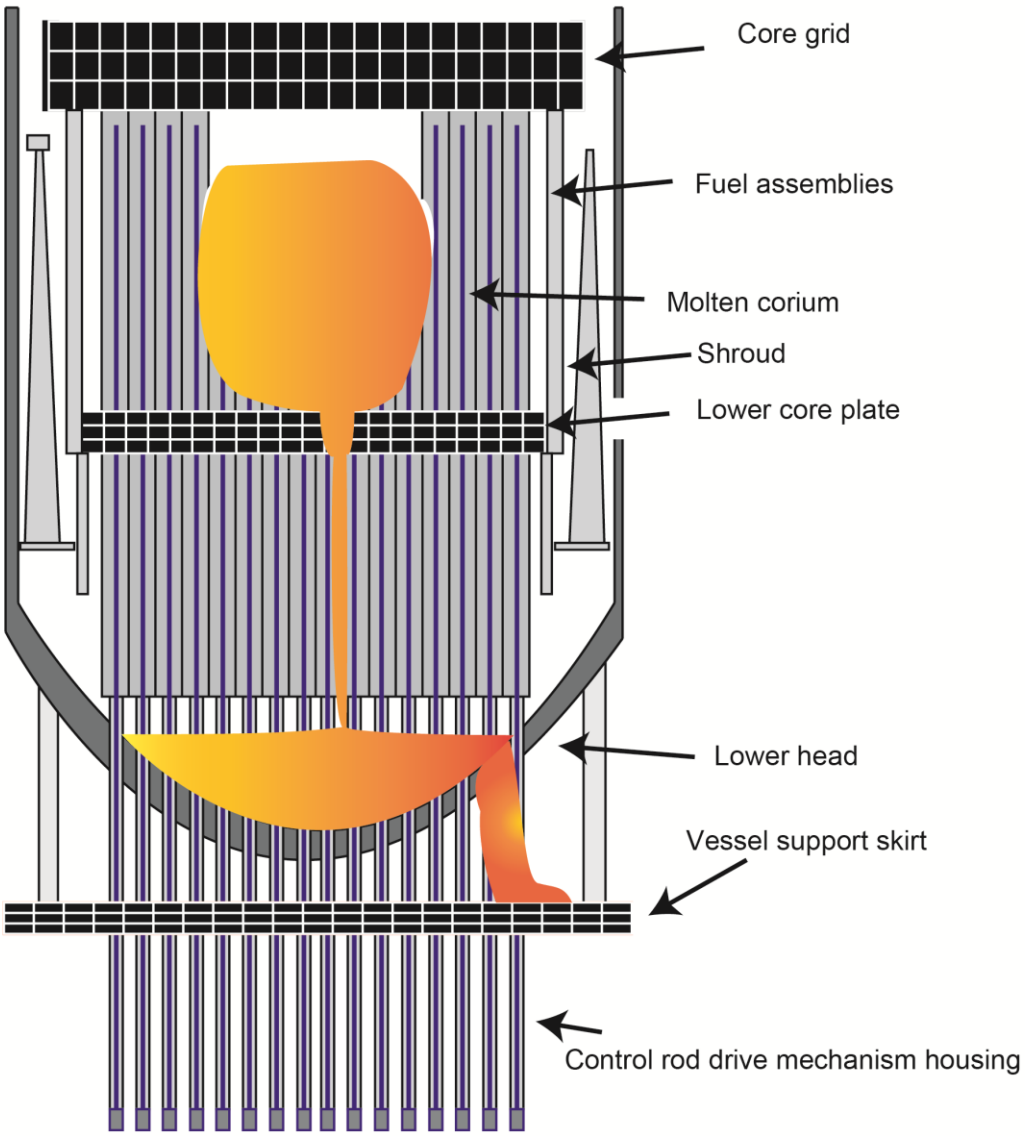



図 6. 4　BWR 原子炉下部破損の模式図

溶融プールを形成した時の成層化コリウムの金属層

前述したように，燃料棒由来の U-Zr-O 融体は成層化することが知られており，例えば下部ヘッドで溶融プールが形成される場合，溶融物による圧力容器の破損が考えられる[9–11]．図 6.5 に圧力容器下部で溶融プールを形成した場合の模式図を示す．模式図では 3 層に成層化した状況を想定した．ここで上部に形成する金属層では，図 6.5 に示されるように，容器側面への熱流束の集中(focusing effect，edge-peaked heat flux)が生じることが知られている[16,17]．BWR の SA 時に形成する上部金属層には，B が存在すると考えられるため[12]，ここでの容器破損にも，本研究が適用可能であると考えられる．

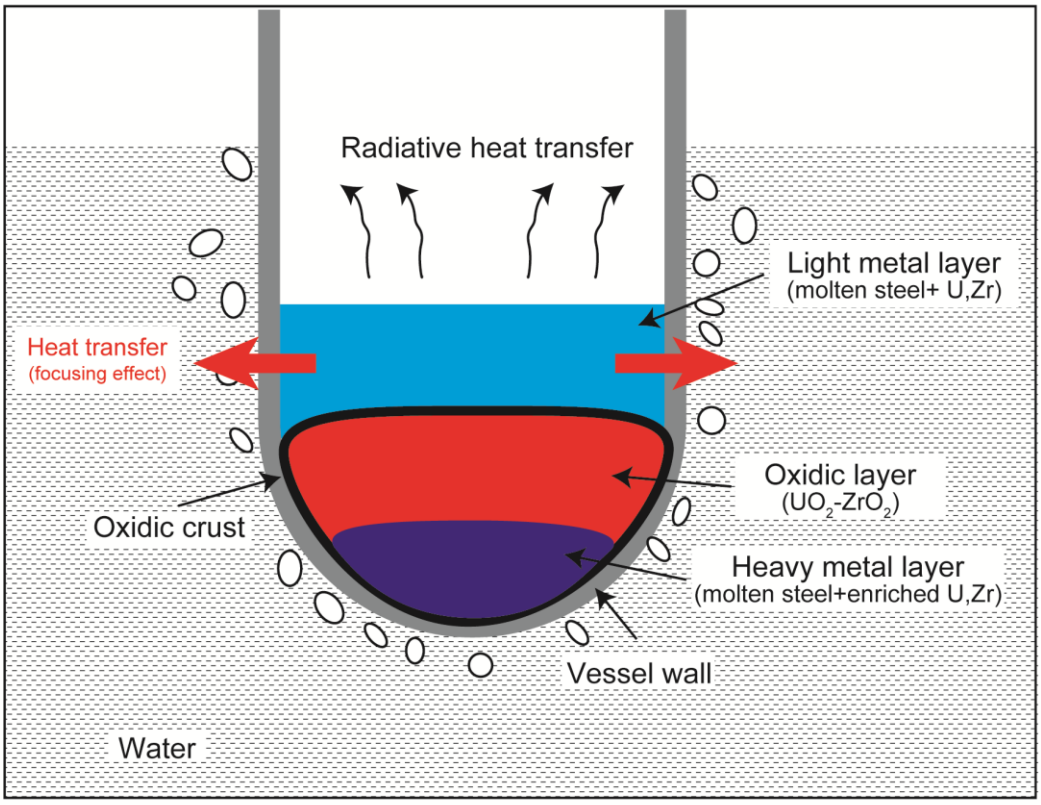



図 6.5　圧力容器下部で溶融プールを形成した場合の模式図 ([9–11]を参考に作成)

高速炉安全評価への適用

高速炉技術とは，中性子減速効果の小さなナトリウムなどを冷却材に用い，ブランケット燃料を炉心周辺に装荷することで発電と燃料増殖を両立させる技術である[18]．ナトリウム冷却高速炉の安全評価では，炉心損傷が進行し，炉心の崩落に至る事故(Core Disruptive Accident，CDA)を想定した検討が開発の初期段階から行われており，制御材($B_4C$)とステンレス鋼の共晶溶融反応と移動挙動が研究課題として挙げられている[19,20]．本研究は，例えば，冷却材流量喪失事故(Unprotected loss of flow，ULFO)を起因事象としたCDAに適用可能である．ここで本研究は，実験を不活性雰囲気(Ar中)または還元雰囲気(Ar-$H_2$中)下で行っているため，金属融体による金属固相の破損が酸化物などにより阻害されずに進行する，安全側の試験であると考えられる．

## 6.3. SS-$B_4C$ 合金中 B 濃度定量方法の検討

今後，事故炉の廃止措置研究(制御棒由来のメタル系コリウムの性状把握など)を進めるに当たり，SS-$B_4C$ 合金中の成分濃度，特に軽元素であるほう素濃度の定量法を確立しておくことは重要である．しかし，ほう素は軽元素であるため，エネルギー分散型 X 線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)や波長分散型 X 線分光器(Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy，WDS)を用いた分析では精度よく濃度の定量を行うことが困難である[21]．日本工業規格(Japanese Industrial Standard，JIS)で規格化されている，鉄および鋼中のほう素濃度定量法には，ほう酸メチル蒸留分離水酸化ナトリウム滴定法，ほう酸メチル蒸留分離クルクミン吸光光度法(1)および(2)，クルクミン吸光光度法，メチレンブルー吸光光度法などの方法があるが[22]，これらの手法は前処理や分離，滴定などの手間がかかる．また，ほう素含有濃度 0.1mass%以上などの高含有試料に関する定量報告は少ない[23]．湿式分析である誘導結合プラズマ発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)については, ほう素含有率 1mass%以上の高濃度ほう素含有鋼のほう素定量は, 酸融解中にクロム等のほう化物とみなされる未分解物が大量に残るため, JIS では未だ規格化されていない[22]. ステンレス鋼中のほう素濃度を ICP-OES を用いて定量した文献も限られている.

そこで本研究では，ICP-OES を用いたほう素含有率が 0. 5~4mass%程度の SS-$B_4C$ 合金中のほう素濃度定量を目的として，試料融解および溶解条件を検討した．ただし，一般にステンレス鋼を酸溶解する際に使用される過塩素酸は有機物と爆発的に反応を生じ，また，ほう化物等の難溶性物を溶解する際に使用されるフッ酸は，取り扱いが難しく，分析装置の改良なども必要になるため，本研究ではこれらの酸を使用しない簡便でより安全な分析方法の確立を目指した.

### 6.3.1.　実験方法

#### 6.3.1-1.　SS-$B_4C$ 合金の作製

ほう素濃度を調製した SS-$B_4C$ 合金を，SUS 304 粉末試料(Nilaco，18.71mass%Cr，11.09mass%Ni，0.015mass%C，0.18mass%Mn，0.86mass%Si，0.21mass%P，Fe balance)と $B_4C$ 粉末試料(Wako chemicals，78.26mass%B，21.94mass%C)を混合後高温保持することで作製した．合計 4 g となるように秤量・混合した粉末を，内径 9 mm×外径 12 mm×高さ 120 mm のアルミナるつぼに装入し，SiC 電気炉内で 1723 K，Ar-3 %$H_2$ 雰囲気下で 90 min 保持後水冷し，SS-$B_4C$ 合金を得た．表 6. 2 に得られた SS-$B_4C$ 合金の秤量重量と秤量組成を，図 6. 6 に作製した SS-$B_4C$ 合金の試料外観を示す．作製した合金は 4 種類であり，秤量組成は 0.6，1.0，3.7，4.1mass%B であった．

表 6. 2　SS-$B_4C$ 合金の秤量重量と秤量組成

| | Mass [g] | | Nominal composition [mass%] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **SUS304** | **$B_4C$** | **Fe** | **Cr** | **Ni** | **B** | **C** |
| **Sample 1** | 3.97 | 0.03 | 69.3 | 18.8 | 11.1 | 0.6 | 0.2 |
| **Sample 2** | 3.95 | 0.05 | 69.0 | 18.7 | 11.1 | 1.0 | 0.3 |
| **Sample 3** | 3.81 | 0.19 | 66.5 | 18.0 | 10.7 | 3.7 | 1.0 |
| **Sample 4** | 3.79 | 0.21 | 66.2 | 17.9 | 10.6 | 4.1 | 1.2 |

図 6. 6　SS-$B_4C$ 合金外観

### 6.3.1-2. 試料溶液の調製

ICP-OES は湿式分析であるため，合金を酸などにより溶液化する必要がある．本研究では，ステンレス鋼を酸分解するために硫酸リン酸分解法(JIS G 1258-5 :2007)[22]を，未分解物のほう化物分解のために炭酸ナトリウム融解法(JIS G 1258-6 :2007)[22]を参考とし, 両手順を組み合わせて SS-$B_4C$ 合金の完全融解を試みた. 超純水は Millipore 製 Direct-Q 3 UV により精製(18.2 MΩ cm)した.

試料溶液の調製(合金試料の融解)

試料溶液の調製は次の手順で行った.

合金試料を切断後約 0.1 g を量り取り, 石英ガラス製ビーカー(300 mL)に移しいれた. 塩酸 15 mL(Wako chemicals，特級，11 mol $L^{-1}$)，硝酸 10 mL(Wako chemicals，特級，16 mol $L^{-1}$)，硫酸 5 mL(Wako chemicals，特級，19 mol $L^{-1}$)，りん酸 10 mL(Wako chemicals，ほう素定量用，15 mol $L^{-1}$)，超純水 15 mL を加え，テフロン製回転子を投入後，石英ガラス製時計皿で覆い，室温で 4 h 攪拌した.

室温で試料の分解が進まなくなった後，約 473 K まで加熱後 4 h 攪拌し，さらに試料の分解を行った.

高温で分解が進まなくなった後，室温付近まで放冷し，超純水を少量ずつ加え，スラリー状の溶液を薄めた．この時点で，未分解の白い残渣(クロムのほう化物と考えられる，約 0. 01 g)が確認されたため，ろ紙(ADVANTEC，5 種 C)をつけたテフロン製漏斗を用いてろ過し，残渣を回収した．ろ液は主液として保存し，残渣には炭酸ナトリウム融解法を適用した.

残渣をろ紙とともに白金るつぼ(No.25，34×20×38 mm，25 mL)に移しいれ，炭酸ナトリウム(Wako chemicals, 特級)を 0.1 g を加えた後に強熱し, るつぼの内容物を融解した. 放冷後，白金るつぼに塩酸 3 mL，超純水 3 mL を加え，融成物を溶解し，保存していた主液に合わせた．得られた溶液を，250 mL のテフロン製全量フラスコに超純水を用いて移しいれ，超純水で標線まで薄めた．このとき，内部標準としてイットリウム標準液(Wako chemicals，1000 μg $mL^{-1}$)を溶液中 Y 濃度が 1 μg $mL^{-1}$ となるよう添加した.

ブランク溶液および標準溶液の調製

本研究では微量元素であるほう素濃度の定量を目的とするため，その他の主成分である鉄，クロム，ニッケルの濃度は，試料溶液と同程度になるように調製した(マトリックスマッチング法)[24]. 検量線用のブランク溶液および標準溶液の調製は次の手順で行った.

純鉄粉末試料(Nilaco，C < 54ppm，P < 2ppm，S < 72ppm，Si < 5ppm, Mn < 8ppm，Ti < 1ppm，Cu < 6ppm，Ni < 21ppm，Cr < 2ppm，Fe balance)を試料溶液の調製と同様の手順で溶解後，100 mL のテフロン製全量フラスコに超純水を用いて移しいれた．クロム標準液(Wako chemicals，1000 μg $mL^{-1}$)，ニッケル標準液(Merck，1000 μg $mL^{-1}$)，ほう素標準液(Merck，1000 μg $mL^{-1}$)を適量加えた後，超純水で標線まで薄めた．内部標準試料としてイットリウム標準液(Wako chemicals，1000 μg $mL^{-1}$)を溶液中イットリウム濃度が 1 μg $mL^{-1}$ となるよう添加した．調製したブランク溶液および標準溶液は 3 種類であり，ほう素濃度はそれぞれ 0，10，25 μg $mL^{-1}$ であった.

### 6.3.1-3. 発光強度の測定

測定には日立ハイテクサイエンス社製 PS7800（シーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置）を用いた．分析条件を表 6. 3 に示す．

上記操作で得られた溶液の一部を ICP-OES のアルゴンプラズマ中に噴霧し，ほう素の発光強度を測定した．1 試料当たりの分析回数は 3 回であり，その平均値を発光強度とした．

ほう素は，他の成分に比べてスプレーチャンバー内に対流する時間が長いため，洗浄時間を通常より長くとり(約 5 min)測定を行った．また，各試料溶液の測定の間に，ブランク溶液の発光強度を測定し，その強度が定常強度(バックグラウンド強度)まで下がったことを確認した後に次の測定を行った．

代表的なほう素の分析線のうち，249. 77 nm，249. 68 nm，208. 96 nm，208. 89 nm，182. 64 nm は鉄やクロム，ニッケルの分析線と干渉するため[25]，本研究では 182. 52 nm を分析線として使用した．ここで短波長領域(200 nm 以下)では空気中の酸素による光の吸収があるため，分析装置内を窒素で十分(~6 h)パージした後に分析を行った．内部標準にはイットリウムの分析線(360. 07 nm)を用いた．

表 6. 3　ICP-OES 分析条件

| | |
|---|---|
| RF power | 1. 2 kW |
| Plasma gas flow | 16 L $min^{-1}$ |
| Auxiliary gas flow | 0. 5 L $min^{-1}$ |
| Carrier gas pressure | 0. 18 MPa |
| Carrier gas flow | 0. 37 L $min^{-1}$ |

### 6.3.2.　結果と考察

図 6. 7 に本研究で得られた代表的な波長プロファイルを示す．破線のプロファイルが標準溶液(ほう素濃度 10 μg $mL^{-1}$, 25 μg $mL^{-1}$)，低強度を示す点線のプロファイルがブランク溶液(ほう素濃度 0 μg $mL^{-1}$)，実線のプロファイルが試料溶液(試料 1，4)である．他元素による干渉などによるピーク形の偏りなどは見られず, ほう素の分析に成功していることがわかる．

ブランク溶液及び標準溶液から得られた検量線を図 6. 8 に示す．検量線は $R^2$=0. 9999 と良い直線性を示した．得られた検量線を用いて定量した，各試料の試料溶液中濃度，試料分解に用いた試料重量，合金中ほう素濃度，作成合金(4 g)中の $B_4C$ 質量を表 6. 4 にまとめる．本測定条件下での定量限界値(Limit of quantification，LOQ)をブランク溶液と標準溶液を用いて測定したところ，0.3 μg $mL^{-1}$ であった．今回得られた値は，最もほう素濃度が低い試料(試料 1)でも 2.6 μg $mL^{-1}$ であったことから，定量値は有意な値であることがわかる．変動係数(CV)はいずれの試料でも 2%以内であり，測定精度が高いことがわかる．また，SS-$B_4C$ 合金作製時におけるアルミナるつぼの使用による SS-$B_4C$ 合金中へのアルミニウムの混入の有無を確認するため, 試料溶液を用いてアルミニウムの定性分析(分析波長：396.15 nm)を行ったところ，アルミニウムの混入は確認されなかった．

秤量組成と分析結果のほう素濃度の差(mass%)は，試料 1-4 で，それぞれ 0.20，0.16，0.10，0.02 であった．また，合金作成時と ICP-OES 定量値から算出した $B_4C$ 質量の差は，試料 1~3 において含有ほう素濃度によらず，0.01 g 程度であった．一方試料 4 においては，秤量時の $B_4C$ 質量と分析値がよく一致した．これより，今後，低濃度試料(試料 1，2)については精度向上策(例えば，初期作製合金重量を多くし，秤量誤差を小さくする等)が求められるが，ほう素濃度 3.7mass%以上の試料では，本手法での定量可能性を示唆した．

BWR での SA 時を考えると，メタル系コリウムとして，SS-$B_4C$ 合金中に金属 Zr や金属 U が存在する可能性がある[10,11]．ICP-OES で分析する際，Zr の測定波長として 343.82 nm，U の測定波長として 367.007 nm などを選択すれば，他の Fe，Cr，Ni，B との干渉を避けることができるため，合金の溶解に成功すれば，ICP-OES による定量分析も可能であると考えられる．

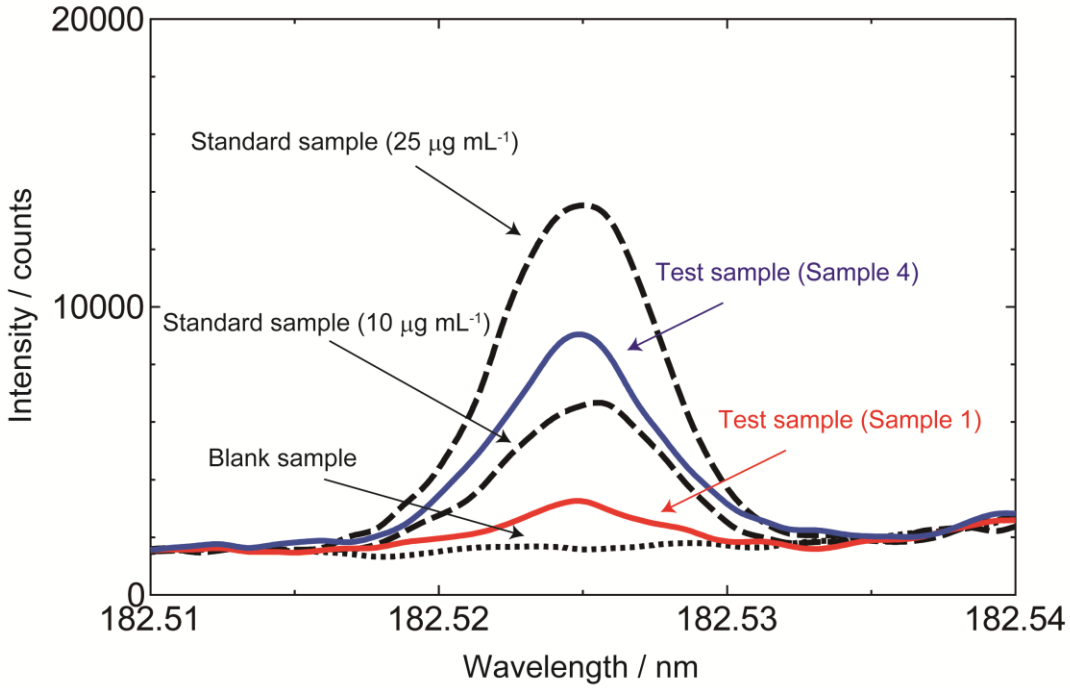



図 6. 7　波長プロファイル

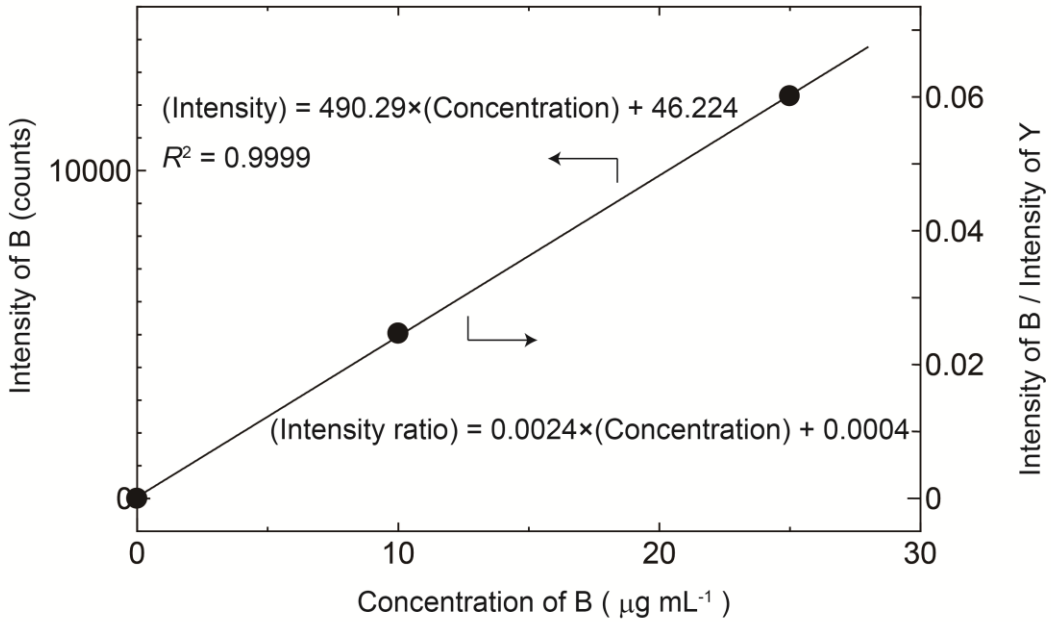



図 6. 8　ブランク溶液及び標準溶液から得られた検量線

表 6. 4　分析結果(試料溶液中濃度，試料分解に用いた試料重量，合金中ほう素濃度，作成合金(4 g)中の $B_4C$ 質量)

| | Sample | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Boron quantitative result [μg $mL^{-1}$] | 2.56 | 3.35 | 14.4 | 14.7 |
| Dissolved alloy for analysis [g] | 0.15 | 0.10 | 0.10 | 0.09 |
| Boron concentration [mass%] | 0.43 | 0.84 | 3.60 | 4.08 |
| Mass of $B_4C$ in 4 g alloy [g] | 0.02 | 0.04 | 0.18 | 0.21 |

## 6.4.　将来の原子炉安全性向上のための提言

本研究により，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損では，SS 固相の結晶粒界が重要な役割を担うことが明らかとなった．ここでは，結晶粒界の微細化，粒界工学の応用，破損抵抗層の形成などを利用した，事故耐性向上のための提言を試みる．

SS 構造物の結晶粒微細化

本研究により，制御棒由来の SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損は，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界へ浸潤し，結晶粒が脱落するコロージョン・エロージョンにより進行するということが明らかとなった．また，動的条件下での実験より，SS 固相の結晶粒径が小さいほど，結晶粒の脱落に必要な浸潤量が増加するため，結晶粒径の大きい試料と比較して破損速度が低下することが明らかとなった．これより，原子炉内で使用する SS 固相(制御棒被覆管や構造物)の結晶粒径を微細化することで, SS-$B_4C$ 融体による破損の抑制が期待される．

粒界工学の応用

粒界工学(Grain Boundary Engineering)とは，多結晶材料中の粒界性格を積極的に制御し，粒界に起因する材料の劣化現象を抑制しようとする立場である[26–28]. 粒界はその性格から，対応粒界とランダム粒界に大別される．対応粒界とは，粒界を挟んで隣接する 2 つの結晶粒の結晶方位差が小さい低エネルギー粒界であり，ランダム粒界とは，隣接する 2 つの結晶粒の結晶方位差が大きい高エネルギー粒界である[29,30].

ランダム粒界は対応粒界と比較し，粒界エネルギーが高いため，粒界の劣化は，ランダム粒界に優先的に沿って伝播する(図 6.9 参照[26,31])．そこで粒界工学では，多結晶材料中の対応粒界頻度を高めることで, 粒界劣化現象に対する抵抗性を発現することができると考えられている．

近年，オーステナイト系ステンレス鋼に関する粒界工学の研究が進められており，SUS304，SUS316 および低炭素型の SUS304L，SUS316L に対する，対応粒界頻度を高める加工熱処理条件が見出されている[26,27,32–34]. Yamada らの研究では，対応粒界頻度が 60%程度であった市販の SUS304 に，加工熱処理（冷間圧延により予ひずみを 3%

導入後，1220 K で 72 h 焼鈍）を施すことで，対応粒界頻度を 86%まで高め，粒界劣化現象の起点となるランダム粒界ネットワークの分断および耐腐食性の向上を報告した[35]．対応粒界はランダム粒界と比較して粒界エネルギーが低いため，第 2 章で述べたように，SS-$B_4C$ 融体の浸潤も抑制されると考えられる．つまり，原子炉内で使用する SS 固相(制御棒被覆管や構造物)の対応粒界頻度を高めることで，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損の抑制が期待される．さらに，対応粒界を導入することで，高温クリープ特性の向上も期待される[36].

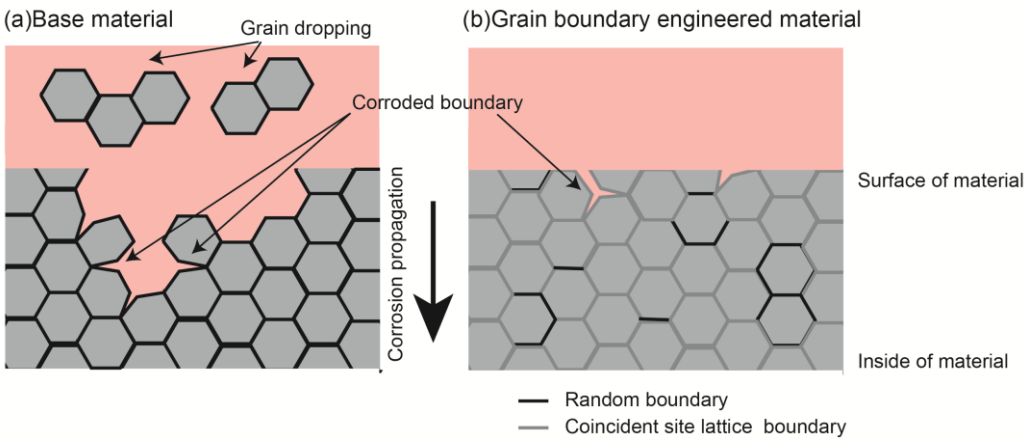



図 6. 9　粒界工学による粒界腐食の伝搬抑制機構　([26,31]より作成)

SS 固相表面での破損抵抗層形成と融体中のほう素(B)濃度低減

第 4 章より，例えば SS-$B_4C$ 融体中 B 濃度が約 25mass%であれば，SS 固相との接触時に固相表面には FeB 中間化合物層が形成し，FeB 融点の約 1900 K までは化学抵抗層として融体による SS 固相の破損を遅らせる可能性があることを述べた．このように Fe との反応相を固相表面に形成するような元素(Hf など)を，あらかじめ SS 被覆管や構造物中に固溶または分散させておけば，SA 時に SS-$B_4C$ 融体と接触した際に，破損の抵抗となるような表面層を形成し，破損が抑制される．

また，Fe との反応性が低く，B とは反応性が高い元素(例えば Ca，Co，Cr，Mn，Ni など)を，あらかじめ SS 被覆管や構造物中に固溶または分散させておけば，SA 時に SS-$B_4C$ 融体と接触した際に，融体中でほう素と化合物(例えば $CaB_6$，BCo，$B_2Cr$，$B_2Mn$，BNi など)を形成，融体中のほう素濃度が低下し，融体による SS 固相の破損が抑制されるのではないか．ただし SS-$B_4C$ 融体中にこれら添加元素が存在する場合の，SA 環境下での安定相を同定する研究などが必要である．

以上, SA 時に SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損を抑制するための安全提言を行った．ただしこれらは，SA 時の SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損抑制のみを考慮した提言であり，個々の構成材料は原子炉運転時に，その求められる性能を維持しなければならない．例えば SS 固相の結晶粒の微細化は，室温での強度向上をもたらす[37,38]一方で，高温クリープ特性の低下を引き起こす可能性がある[39,40]．また，添加元素について，例えば Hf は熱中性子の吸収断面積が大きく，制御材として原子炉内での使用が可能であるのに対し，例えば Ca や Co，Mn は中性子照射により半減期の長い放射性同位体に変化する可能性があるため，炉内での使用は好ましくない[41,42]．したがって，結晶粒の微細化や粒界工学の応用，他元素の添加などは，必ずしも簡単ではなく，他の要求との両立面で劣る可能性もあり，さらなる研究が望まれる．

## 6.5.　結言

第 6 章では本研究成果の事故炉への適用を検討し，以下の知見を得た．

1F を例に，SA を生じた BWR への適用可能性を考察し，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損状況を検討し，融体中に金属 Zr や $UO_2$-$ZrO_2$ 酸化物融体が混入した条件下での SS 固相の破損に関する研究が今後重要となることを示唆した．また，融体に流れがある部分では，局所的に破損が進行している可能性が示唆された．

ICP-OES を用いたほう素含有率が 0.5~4mass%程度の SS-$B_4C$ 合金中のほう素濃度定量を目的として，主に試料溶解および分析条件を検討した．その結果，試料の完全溶解及びほう素の分析に成功した．ほう素濃度 3.7mass%以上の試料については，本手法での定量分析が十分可能であることを示唆できた．本手法の特徴(principle advantage)は，過塩素酸やフッ酸を使用しない点である．ほう素濃度が 0.5~1mass%の低濃度試料については，ほう素の検出には成功したが，今後，分析精度向上のためのさらなる研究が望まれる．

本研究で得られた知見を応用し，制御材として $B_4C$ を使用する原子炉での SA 時に SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損を抑制するための，SS 固相結晶粒径，粒界工学，材料の反応性に注目した提言を行った．

# 第 6 章の参考文献

[1] Nuclear Regulation Agency，Benchmark study of the accident at the Fukushima DaiichiNuclear Power Plant (BSAF Project) - Phase I summary report，(2016).

[2] R. Sasaki，S. Ueda，S.-J. Kim，X. Gao，S. Kitamura，Reaction behavior between B4C，304 grade of stainless steel and Zircaloy at 1473 K，J. Nucl. Mater. 477 (2016) 205–214. doi:10.1016/J.JNUCMAT.2016.04.049.

[3] X. Gao，R. Sasaki，L. Zheng，S. Ueda，S. Kim，S. Kitamura，Y. Kobayashi，Interaction between $B_4C$，304 stainless steel，and Zircaloy-4 in $H_2O/H_2$ atmosphere at 1473 K，J. Nucl. Sci. Technol. 55 (2018) 400–409. doi:10.1080/00223131.2017.1403388.

[4] 倉田正輝，炉心溶融 (特集 シビアアクシデント入門 : 炉心が重大な損傷を受ける事象を解説)，エネルギーレビュー = Energy Rev. 35 (2015) 11–15.

[5] M. Kurata，M. Barrachin，T. Haste，M. Steinbrueck，Phenomenology of BWR fuel assembly degradation，J. Nucl. Mater. 500 (2018) 119–140. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.12.004.

[6] F.G. Di Lemma，S. Miwa，M. Osaka，Boron Release Kinetics from Mixed Melts of Boron Carbide ，Stainless Steel and Zircaloy - A Literature Review on the Behavior of Control Rod Materials under Severe Accidents -，JAEA-Review. 007 (2016) 1–36. doi:10.11484/jaea-review-2016-007.

[7] T. Tokunaga，K. Terashima，H. Ohtani，M. Hasebe，Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibria in the Fe-Zr-B System，Mater. Trans. 49 (2008) 2534–2540. doi:10.2320/matertrans.MB200809.

[8] M. Takano，T. Nishi，N. Shirasu，Characterization of solidified melt among materials of UO 2 fuel and B 4 C control blade，J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 859–875. doi:10.1080/00223131.2014.912567.

[9] S.V. Bechta，V.B. Khabensky，S.A. Vitol，E.V. Krushinov，V.S. Granovsky，D.B. Lopukh，V.V. Gusarov，A.P. Martinov，V.V. Martinov，G. Fieg，W. Tromm，D. Bottomley，H. Tuomisto，Corrosion of vessel steel during its interaction with molten corium: Part 1: Experimental，Nucl. Eng. Des. 236 (2006) 1810–1829. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2005.12.011.

[10] S.V. Bechta，V.B. Khabensky，V.S. Granovsky，E.V. Krushinov，S.A. Vitol，V.V. Gusarov，V.I. Almiashev，D.B. Lopukh，W. Tromm，D. Bottomley，M. Fischer，P. Piluso，A. Miassoedov，E. Altstadt，H.G. Willschütz，F. Fichot，Experimental Study of Interactions Between Sub-oxidized Corium and Reactor Vessel Steel，in: Proc. ICAPP ’06，2006: p. 6054.

[11] V. Khabensky，V.I. Almjashev，D. Bottomley，S. V Bechta，V.B. Khabensky，V.S. Granovsky，E. V Krushinov，S.A. Vitol，V. V Gusarov，V.I. Almiashev，D.B. Lopukh，W. Tromm，M. Fischer，G. Cognet，O. Kymäläinen，New Experimental Results on the Interaction of Molten Corium with Reactor Vessel Steel，in: Proc. 2004 Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants，2004: pp. 1072–1081.

[12] V. Asmolov，D. Tsurikov，MASCA project: major activities and results，in: Proceeding MASCA Semin. 2004，2004: pp. 1–22.

[13] V.G. Asmolov，S. V Bechta，V.B. Khabensky，V. V Gusarov，V.Y. Vishnevsky，S.Y. Kotova，V.N. Zagryazkin，E.K. Dyakov，V.F. Strizhov，N.P. Kiselev，Partitioning of U，Zr and FP between molten oxidic and metallic corium，in: Proceeding MASCA Semin. 2004，2004: pp. 1–13.

[14] O.A. Bannykh，江南和幸，長崎誠三，西脇醇，鉄合金状態図集：二元系から七元系まで，アグネ技術センター，東京都，2001.

[15] 神田誠，梅田賢治，三宅修平，清水建男，一宮正和，山下清信，望月弘保，与能本泰介，岡芳明，原子力プラント工学，オーム社，2009.

[16] B.R. Sehgal，Nuclear Safety in Light Water Reactors，Elsevier，2012. doi:10.1016/C2010-0-67817-5.

[17] J.M. Seiler，B. Tourniaire，F. Defoort，K. Froment，Consequences of material effects on in-vessel retention，Nucl. Eng. Des. 237 (2007) 1752–1758. doi:10.1016/J.NUCENGDES.2007.03.007.

[18] 神山健司，ナトリウム冷却型高速炉の炉心崩壊事故時における溶融炉心物質の流出挙動に関する研究，東京工業大学，2013.

[19] T. Suzuki，K. Kamiyama，H. Yamano，S. Kubo，Y. Tobita，R. Nakai，K. Koyama，A scenario of core disruptive accident for Japan sodium-cooled fast reactor to achieve in-vessel retention，J. Nucl. Sci. Technol. 51 (2014) 493–513. doi:10.1080/00223131.2013.877405.

[20] 山野秀将，高井俊秀，古川智弘，江村優軌，倉田正輝，東英生，福山博之，西剛史，太田弘道，劉暁星，守田幸路，古谷正裕，ナトリウム冷却高速炉の炉心損傷事故時の制御棒材の共晶溶融挙動に関する研究 (1) プロジェクト全体概要，in: 日本原子力学会2017年秋の大会，2017: p. 2P01.

[21] H. Umehara，S. Terauchi，I. Kojima，A. Hioki，Development of Fe-Cr，Fe-Ni and Fe-C Reference Materials for Electron Probe Micro Analysis，AIST Monogr. Metrol. (2008) 1–51.

[22] Japanese Standards Association，JIS HANDBOOK Ferrous Materials & Metallurgy 1，Japanese Standards Association，Tokyo，2017.

[23] T. Kawaguchi，Y. Kudo，T. Matsumura，Spectrographic Analysis of Boron in

Stainless Steel，Tetsu-to-Hagane. 50 (1964) 2205–2214. doi:10.2355/tetsutohagane1955.50.13_2205.

[24] K. Chiba，A. Okino，H. Miyahara，K. Oohashi，T. Narukawa，E. Fujimori，J. Noro，Experts Series for Analytical Chemistry Instrumentation Analysis: Vol. 4 ICP Atomic Emission Spectrometry，Kyoritsushuppan，Tokyo，2013.

[25] R.N. Sah，P.H. Brown，Boron Determination—A Review of Analytical Methods，Microchem. J. 56 (1997) 285–304. doi:10.1006/MCHJ.1997.1428.

[26] H. Kokawa，Grain Boundary Engineering -Application to Austenitic Stainless Steels (II) ~Suppression of Intergranular Degradation by Grain Boundary Engineering，Mater. Japan. 52 (2013) 64–67. doi:10.2320/materia.52.64.

[27] M. Shimada，H. Kokawa，Z.J. Wang，Y.S. Sato，I. Karibe，Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering，Acta Mater. 50 (2002) 2331–2341. doi:10.1016/S1359-6454(02)00064-2.

[28] T. Watanabe，Grain boundary design and control for high temperature materials，Mater. Sci. Eng. A. 166 (1993) 11–28. doi:10.1016/0921-5093(93)90306-Y.

[29] T. WATANABE，A New Approach to Materials Design and Development for Advanced Materials : Interfacial Architecturein Material Systems，Tetsu-to-Hagane. 82 (1996) 15–22. doi:10.2355/tetsutohagane1955.82.1_15.

[30] H. Kokawa，Grain Boundary Engineering -Application to Austenitic Stainless Steels (I) ~Character and Behavior of Grain Boundaries，Mater. Japan. 52 (2013) 10–13. doi:10.2320/materia.52.10.

[31] H. Kokawa，Potential of grain boundary engineering to suppress welding degradations of austenitic stainless steels，Sci. Technol. Weld. Join. 16 (2011) 357–362. doi:10.1179/1362171811Y.0000000021.

[32] W.Z. Jin，H. Kokawa，Z.J. Wang，Y.S. Sato，N. Hara，Improvement of Transpassive Intergranular Corrosion Resistance of 304 Austenitic Stainless Steel by Thermomechanical Processing for Twin-induced Grain Boundary Engineering，ISIJ Int. 50 (2010) 476–481. doi:10.2355/isijinternational.50.476.

[33] H. Kokawa，M. Shimada，M. Michiuchi，Z.J. Wang，Y.S. Sato，Arrest of weld-decay in 304 austenitic stainless steel by twin-induced grain boundary engineering，Acta Mater. 55 (2007) 5401–5407. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2007.06.005.

[34] M. Michiuchi，H. Kokawa，Z.J. Wang，Y.S. Sato，K. Sakai，Twin-induced grain boundary engineering for 316 austenitic stainless steel，Acta Mater. 54 (2006) 5179–5184. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2006.06.030.

[35] G. Yamada，H. Kokawa，Y. Yasuda，S. Tokita，T. Yokoyama，Y.S. Sato，H.T.

Fujii，S. Tsurekawa，Effect of post-GBE strain-sensitisation on corrosion resistance of grain boundary engineered 304 austenitic stainless steel，Philos. Mag. 93 (2013) 1443–1453. doi:10.1080/14786435.2012.762467.

[36] 粉川博之，材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学，ふぇらむ. 15 (2010) 749–754.

[37] Y. Murata，S. Ohashi，Y. Uematsu，Recent Trends in High Strength Stainless Steel，Tetsu-to-Hagane. 78 (1992) 346–353. doi:10.2355/tetsutohagane1955.78.3_346.

[38] S. Takaki，S. Tanimoto，K. Tomimura，Y. Tokunaga，Strengthening of Metastable 16-10 Austenitic Stainless Steel by Ultra Grain Refining，Tetsu-to-Hagane. 74 (1988) 1058–1064. doi:10.2355/tetsutohagane1955.74.6_1058.

[39] 菊池正夫，Properties of Stainless Steel at Elevated Temperature，山陽特殊製鋼技報. 21 (2014) 11–27.

[40] N. Shinya，J. Kyono，H. Tanaka，M. Murata，S. Yokoi，Creep Rupture Properties and Creep Fracture Mechanism Maps for Type 304 Stainless Steel，Tetsu-to-Hagane. 69 (1983) 1668–1675. doi:10.2355/tetsutohagane1955.69.14_1668.

[41] 阿部弘亨，関村直人，賞雅寛而，元田慎一，革新的実用原子力技術開発費補助事業 平成20年度成果報告書（概要版） 機構論に立脚したより安全なハフニウム板型制御棒の開発，2009.

[42] 国立天文台(編)，理科年表 おもな放射性核種(放射性同位体)，丸善，2018.

# 第 7 章
# 結論

# 7. 結論

沸騰水型軽水炉など，炭化ほう素($B_4C$)を制御材として使用する原子炉の過酷事故(SA)時には, 制御棒由来のメタル系コリウム(ステンレス鋼(SS)-炭化ほう素($B_4C$)融体)が, 炉内 SS 製の構造物を破損すると考えられている．そのため，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損挙動を調査することは，SA を生じた原子炉の廃止措置のため，また，原子炉の安全性向上のためにも重要である．本研究では，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損挙動の機構解明を主眼とした実験的検討を行い，その破損形態(コロージョン・エロージョン)を明らかにした.

本論文の各章の総括を以下に記す.

第 1 章「緒論」では，これまでに行われた過酷事故研究や制御棒由来のメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)に関する既往研究の概要を示し，沸騰水型軽水炉などの $B_4C$ を制御材として使用する原子炉の SA 時には，炉心の過熱に伴い，初めに SS-$B_4C$ 融体が形成し，炉内構造物のステンレス鋼(SS)を破損する可能性があることに言及した．また，事故進展に大きな影響を及ぼすことから, SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損挙動の調査が重要であることに言及した．一方で，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損に関する研究例が限られていることに言及した．この現状を踏まえ，本論文ではメタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)による炉内構造材料(SS 固相)破損挙動の解明を目的としたと述べた.

第 2 章「メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損形態検討」では，メゾスコピックな解析が可能な浸漬拡散法を用いて, SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損形態を調査した．熱処理を施すことで結晶粒径を調整した SS 棒状試験片を 1573 K 等温条件下で SS-$B_4C$ 融体に浸漬し所定の時間保持後に水冷した．実験後，試料の SS/SS-$B_4C$ 合金界面組織観察から，SS 固相結晶粒界への SS-$B_4C$ 融体の浸潤が見出された．一方で Fe 固相を Fe-B 融体へ浸潤した実験では，固相中への融体の浸潤は認められなかった．この浸潤挙動の違いは, 固相結晶粒界間の界面張力(粒界エネルギー)と固相/融体間の界面張力の違いに起因するものだと推察された．SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損形態は，(1)SS 固相表面での SS/$B_4C$ 共晶溶融反応による化学的溶解(コロージョン)と，(2)SS-$B_4C$ 融体

が SS 固相結晶粒界へ浸潤した後，結晶粒が SS 固相バルクから脱落するという破損形態(コロージョン・エロージョン)の 2 種類の破損形態の存在が示唆された．どちらの破損形態が優勢であるかを明らかにするため，試料の元素分析を行い，融体中 B のみかけの拡散係数を算出した．得られた値を用いた速度論的解析から，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損形態は SS 固相の結晶粒界が破損の起点となる，コロージョン・エロージョンであることを明らかにした．

第 3 章「ステンレス鋼結晶粒界へのメタル系コリウムの浸潤挙動評価」では，コロージョン・エロージョンを引き起こす，SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤挙動(コロージョン)を調査した．結晶粒径を調整した SS 棒状試験片を SS-$B_4C$ 融体中へ浸漬，所定の時間保持後水冷した．実験後，SS/SS-$B_4C$ 合金の界面組織観察と元素分析から，融体の浸潤は B の粒界拡散により評価できることが示唆された．融体の浸潤挙動を評価するため，SS 固相結晶粒界における融体浸潤量を測定した．Harrison による拡散様式の分類を用いて，B の粒界拡散係数を見積もり，その値が $10^{-5}$ $cm^2/s$ オーダーの値であることを明らかにした．得られた拡散係数を用いて SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤速度式を示した．本系において，SS-$B_4C$ 融体中のホウ素(B)，炭素(C)が融体の浸潤挙動に及ぼす影響を考察するために，SS-$B_4C$ 融体中 C 組成を B で置換した融体を用いた浸漬実験を行ったところ，SS-$B_4C$ 融体を用いた実験と比較して，浸潤量がほぼ等しかった．これより，本系において，初期融体中の B 濃度が 3.7mass%から 4.9mass%に変化しても浸潤量に大きな差はみられないことが明らかとなった．また，C が融体中に存在しない状況でも同量の融体の浸潤が確認されたことから，C 濃度が 1mass%程度であれば，C が浸潤現象に及ぼす影響は無視できるということが明らかとなった．

第 4 章「動的条件下におけるメタル系コリウムによるステンレス鋼の破損挙動評価」では，結晶粒の脱落を促進する，SS-$B_4C$ 融体の流れがある条件下での SS 固相破損挙動を調査した．結晶粒径を調整した SS 棒状試験片を SS-$B_4C$ 融体中に回転浸漬した後，試料の破損量を測定することで試験片の破損長さを算出した．実験から，SS 固相回転速度の増加に伴い，破損速度が直線的に増加すること，また，SS 固相結晶粒径が大きいほど，破損速度が大きくなることを明らかにした．得られた結果から，SS-$B_4C$ 融体

と SS 固相間の相対速度に起因する粘性摩擦力により，結晶粒の脱落(エロージョン)が促進されることを明らかにした．回転浸漬温度を変えた実験から，破損速度のアレニウスプロットを行い，みかけの活性化エネルギーを見積もった．得られた値から，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損の温度変化に対する律速過程は，SS-$B_4C$ 融体と SS 固相間の相対速度によらず結晶粒界での共晶溶融反応(コロージョン)であることが推察された．本系において，SS-$B_4C$ 融体中のホウ素(B)，炭素(C)が動的条件下での SS 固相の破損に及ぼす影響を考察するために，SS-$B_4C$ 融体中 C 組成を B で置換した融体を用いた回転浸漬実験を行ったところ，SS-$B_4C$ 融体を用いた場合と SS 固相の破損量がほぼ等しいことが明らかとなった．これより，本系において，初期融体中の B 濃度が 3.8mass%から 4.9mass%に変化しても，破損量に大きな差はみられないことが明らかとなった．また，C が融体中に存在しない状況でも SS 固相の破損が確認されたことから，C 濃度が 1mass%程度であれば，C が動的条件下での破損量に及ぼす影響は小さいということが明らかとなった．

第 5 章「メタル系コリウムによるステンレス鋼の破損モデル構築」では，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損モデルの構築を試みた．第 3 章において明らかにした SS-$B_4C$ 融体の SS 結晶粒界への浸潤挙動(コロージョン)と第 4 章において明らかにした結晶粒の脱落(エロージョン)の知見を統合し，促進率という考えを導入し，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面での相対速度の増加に伴い，結晶粒の脱落(エロージョン)が促進され，破損が加速されるモデルを提案した．解析から，結晶粒界はもともと結合が弱く，動的条件下では融体の浸潤により容易に脱落することを示唆した．また，これまで得られた結果から，温度範囲 1473~1573 K，SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面相対速度 11~367 mm/s の範囲で適用可能な，SS 固相破損量の予測式を提出した．

第 6 章「研究成果の事故炉への適用検討と安全提言」では，SA を起こした BWR として，1F を例に，本研究で得られた知見の適用可能性を検討した．考察から，SS-$B_4C$-Zr 融体による SS 固相の破損挙動調査や，$B_4C$ の存在が $UO_2$-$ZrO_2$ 酸化物融体の成層化に及ぼす影響の調査が，今後必要となることを示唆した．また，融体に流れがある部分では，局所的に破損が進行している可能性を指摘した．今後の廃止措置研究を推進する

うえで有益となる，SS-$B_4C$ 合金中の B 濃度定量法の検討を行った．誘導結合プラズマ発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry，ICP-OES)を用いた分析実験から，B 含有率が 0.5~4mass%程度の SS-$B_4C$ 合金中の B 濃度定量を目的として，主に試料溶解および分析条件を検討し，試料の完全溶解及び B の分析に成功した．濃度 3.7mass%B 以上の SS-$B_4C$ 試料については，本手法での定量分析が十分可能であることを示した．濃度 0.5~1mass%B の低濃度試料については，B の検出には成功したが，今後，分析精度向上のためのさらなる検討が必要であることを示唆した．本研究より得られた知見を応用し，制御材として $B_4C$ を使用する原子炉の安全性向上のため，SS 固相の結晶粒径，粒界工学，材料の反応性に注目した提言を行った．考察から，SS 固相結晶粒径の微細化，加工熱処理による対応粒界の導入，元素添加による SS 固相表面反応相の形成及び融体中 B 濃度の低減により，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損を抑制できる可能性を示唆した．

第 7 章「結論」では，以上の各章で得られた成果を総括し，本論文の結論を述べた．

以上を要するに，本論文では従来事例のない，SS-$B_4C$ 融体による SS 固相の破損挙動を体系的に調査し，種々の条件下での破損速度の定量を行うとともに，破損形態であるコロージョン・エロージョンの特性を明らかにした．具体的には，SS-$B_4C$ 融体が SS 固相結晶粒界に浸潤(コロージョン)，これにより結晶粒同士の結合が弱くなり，SS-$B_4C$ 融体の流れに起因する粘性摩擦力により SS 固相結晶粒の脱落(エロージョン)が促進されることで SS 固相バルクの破損が進展することを明らかにした．また，一見複雑な現象であるコロージョン・エロージョンを理解する上で，SS-$B_4C$ 融体の浸潤現象の把握が重要であることなどを明らかにした．その上で，具体的に，福島第一原子力発電所過酷事故を例に本研究成果の適用可能性を検討し，従来考えられているよりも，SS 固相の破損が進行している可能性を指摘した．また，将来の原子炉の安全性を向上させるため，材料学的知見に基づいた提言を行った．

以上より，メタル系コリウム(SS-$B_4C$ 融体)による炉内構造材料(SS 固相)の破損挙動が解明され，本論文の研究目的が達成された．

# 図リスト

図 1. 1　BWR 模式図と使用される材料……7
図 1. 2　BWR 燃料集合体の模式図 ([11]を参考に作成)……8
図 1. 3　炉心構成材料間の液相形成温度の指標 ([17,18]を参考に作成)…… 10
図 1. 4　本論文の構成 …… 20
図 2. 1　SS-$B_4C$ 合金外観 …… 31
図 2. 2　SS 棒状試験片模式図 …… 32
図 2. 3　浸漬実験中の炉内状況模式図 …… 34
図 2. 4　浸漬後試料の断面切り出し模式図…… 36
図 2. 5　化学エッチング後 SS 棒状試験片浸漬部 OMI：
(a)熱処理前，(b)SS-AR，(c)SS-HT1473，(d)SS-HT1573 …… 37
図 2. 6　240 sec 浸漬後 SS-AR の水平断面(上段)および垂直断面(下段)の
OMI(左列)と SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI(右列) …… 40
図 2. 7　120 sec 浸漬後 SS-AR の SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI および
SEM-EDS 点分析結果…… 40
図 2. 8　240 sec 浸漬後の Fe/Fe-B 合金界面 BEI…… 41
図 2. 9　120 sec 浸漬後 SS-HT1573 の SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI…… 41
図 2. 10　浸漬に伴う SS 棒状試験片の半径方向長さ変化 …… 42
図 2. 11　B 拡散時の SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面近傍 B 濃度の模式図…… 44
図 2. 12　融体が浸潤した SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面の模式図…… 48
図 2. 13　水平断面および垂直断面における浸漬に伴う浸潤比変化(SS-AR) …… 48
図 2. 14　240sec 浸漬後 SS-AR の(a)SS/SS-$B_4C$ 合金界面 BEI;
(b)BEI 中青枠を分析視野とした WDS による B のマッピング…… 50
図 2. 15　B の濃度プロファイル(SS-AR，240sec 浸漬) …… 51
図 2. 16　みかけの拡散係数の算出(SS-AR，240sec 浸漬)…… 51
図 2. 17　B の濃度プロファイル(SS-HT1573，10sec 浸漬)…… 52
図 2. 18　1573 K における SS-$B_4C$ 融体中の B のみかけの拡散係数 …… 52
図 2. 19　境膜理論に基づく SS 球溶解の模式図 …… 58
図 2. 20　融体の流速変化に伴う物質移動係数変化と SS 球完全消失時間変化…… 58

図 3. 1　浸漬後試料切り出し方法模式図 …… 69
図 3. 2　10 sec 浸漬後 SS-HT1473(a)水平断面 OMI;
(b)SS 固相/SS-$B_4C$ 合金界面近傍 BEI; (c)EPMA-WDS による B マッピング70
図 3. 3　30 sec 浸漬後 SS-AR，SS-HT1473，SS-HT1573 の
SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍 OMI…… 71
図 3. 4　多結晶における拡散の 3 分類の模式図…… 74
図 3. 5　10 sec，240 sec 浸漬後 SS-HT1573 の SS/SS-$B_4C$ 合金界面近傍 OMI …… 75
図 3. 6　SS-$B_4C$ 融体浸潤時の SS 固相模式図; (a)SS 固相浸漬部模式図;
(b)SS 固相表面近傍拡大図; (c)浸漬方向垂直($\Delta r$-$2\Delta r$ 面に水平)断面図 …… 79
図 3. 7　一つの結晶粒界に注目したときの SS-$B_4C$ 融体の浸潤模式図;
立体での浸潤(上図);平面での浸潤(下図)…… 80
図 3. 8　SS-$B_4C$ 融体浸潤時の SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面模式図 …… 81
図 3. 9　浸漬に伴う浸潤長さ($L_{gb}$)変化…… 82
図 3. 10　浸漬に伴うみかけの浸潤深さ($L_{ap}$)変化…… 82
図 3. 11　浸漬に伴う単位界面あたりの浸潤量(浸潤比)変化 …… 84
図 3. 12　粒径の小さい試料および大きい試料での
SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面模式図 …… 84
図 3. 13　浸漬に伴う浸潤長さ変化…… 85
図 3. 14　粒界拡散係数の算出…… 86
図 3. 15　粒界拡散係数および脱落挙動のまとめ …… 86
図 3. 16　SS-$B_4C$ 合金と C フリー合金を用いた浸漬実験での浸潤量比較 …… 87
図 4. 1　回転浸漬用 SS 棒状試験片模式図…… 94
図 4. 2　回転浸漬装置模式図 …… 95
図 4. 3　500 rpm，120 sec 回転浸漬後 SS-AR 試験片外観…… 99
図 4. 4　150 rpm，60 sec 回転浸漬後 SS-HT1573; (a)断面 OMI;
(b)SS-$B_4C$ 合金付着部 OMI; (c) SS-$B_4C$ 合金未付着部 OMI…… 99
図 4. 5　浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-AR) …… 102
図 4. 6　浸漬に伴う試験片の破損長さ変化(SS-HT1573) …… 102
図 4. 7　SS 固相回転速度変化に伴う破損速度変化…… 103

図 4. 8　SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う破損速度変化 …… 105
図 4. 9　破損速度と SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度の関係 …… 105
図 4. 10　破損速度の比較 …… 107
図 4. 11　1523 K，1623 K での浸漬に伴う試験片の
破損長さ変化(SS-AR，30 rpm) …… 110
図 4. 12　1523 K，1623 K での浸漬に伴う試験片の
破損長さ変化(SS-AR，300 rpm) …… 110
図 4. 13　1523 K，1623 K での SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う
破損速度変化 …… 111
図 4. 14　浸漬温度が破損速度に及ぼす影響(アレニウスプロット) …… 111
図 4. 15　B フリー合金を用いた浸漬に伴う試験片の
破損長さ変化(SS-AR，300 rpm) …… 112
図 5. 1　SS 固相/SS-$B_4C$ 融体界面近傍での境界層模式図及び物理量 …… 122
図 5. 2　SS-$B_4C$ 融体による SS 固相破損挙動の模式図 …… 126
図 5. 3　SS 固相/SS-$B_4C$ 融体相対速度変化に伴う促進率の変化 …… 131
図 5. 4　SS 固相が単位長さ破損するときの SS-$B_4C$ 融体浸潤量 …… 132
図 5. 5　予測式から得られた破損速度の実験値との比較 …… 135
図 6. 1　Zr が混入した SS-$B_4C$ 融体による SS 構造物破損の模式図 …… 145
図 6. 2　U-Zr-O 融体の成層化 …… 147
図 6. 3　制御棒被覆管内での流下した SS-$B_4C$ 融体による破損の模式図 …… 149
図 6. 4　BWR 原子炉下部破損の模式図 …… 151
図 6. 5　圧力容器下部で溶融プールを形成した場合の模式図 …… 152
図 6. 6　SS-$B_4C$ 合金外観 …… 156
図 6. 7　波長プロファイル …… 161
図 6. 8　ブランク溶液及び標準溶液から得られた検量線 …… 161
図 6. 9　粒界工学による粒界腐食の伝搬抑制機構 …… 164

# 表リスト

表 1. 1　国際原子力事象評価尺度 ……4
表 1. 2　TMI-2(PWR)と 1F(BWR)での事象推移の差 ……9
表 1. 3　代表的な SA 研究 …… 13
表 1. 4　代表的な SA 研究(続き) …… 14
表 2. 1　SS-$B_4C$ 合金の秤量組成 …… 31
表 2. 2　Fe-B 合金の秤量組成 …… 31
表 2. 3　本実験系での物性値と代表値 …… 46
表 2. 4　種々の拡散係数 …… 56
表 2. 5　種々の拡散係数 (続き) …… 57
表 3. 1　SS-$B_4C$ 合金および C フリー合金秤量組成 …… 67
表 4. 1　SS-$B_4C$ 合金秤量組成 …… 93
表 4. 2　C フリー合金秤量組成 …… 93
表 4. 3 レイノルズ数計算のための値 …… 97
表 4. 4　溶鉄中 Al，Cu，B の活量係数 ……107
表 5. 1　高温融体中の物質移動係数 ……123
表 5. 2　高温融体中の物質移動係数(続き) ……124
表 5. 3 これまでに得られた破損速度 ……131
表 6. 1　1F1~3 号機における制御棒ブレードや燃料棒が溶融開始した時間……143
表 6. 2　SS-$B_4C$ 合金の秤量重量と秤量組成 ……156
表 6. 3　ICP-OES 分析条件 ……159
表 6. 4　分析結果(試料溶液中濃度，試料分解に用いた試料重量，
合金中ほう素濃度，作成合金(4 g)中の $B_4C$ 質量)……162

# 謝辞

本学位論文を執筆するにあたり，これまで多くの方からご指導，ご支援をいただきました．ここに皆様方への感謝の意を述べさせていただきます．

小林能直先生

指導教員である東京工業大学教授　小林能直博士は，他分野から原子力材料研究の道に入ろうとしていた私を快く受け入れてくださり，研究と論文執筆の基礎から指導してくださいました．また，研究を進めるための環境を整備していただき，実験，発表など，様々な機会を与えてくださいました．研究者として必要不可欠な素養の形成と私の将来を見据えたご指導に心より感謝申し上げます．小林先生との出会いがなければ，今日の私はありませんでした．

審査員の先生方

本学位論文の審査員を引き受けてくださった先生方には多くのご助言を受け賜わりました．

東京工業大学教授　竹下健二博士には，拡散現象に関する指摘をいただき，論文の内容を深めるとともに，本論文の成果を再認識することができました．

東京工業大学教授　加藤之貴博士には，本研究の根幹に関する指摘をいただき，論文の内容をより正確に表現することができました．

東京工業大学教授　小原徹博士には，研究の意義や，研究知見の応用可能性などに関する俯瞰的な立場からの指摘をいただき，本論文が対象とする範囲を広げることができました．

東京工業大学准教授　吉田克己博士には，原子力材料学に基づく指摘をいただき，異なる切り口で論文の内容を再考することができました．

審査員の先生方との議論を通じて，先生方の研究に対する哲学を学ぶことができました．本論文の審査に惜しみなく時間を割いていただいたことに感謝の意を申し上げます．

先導原子力研究所

東京工業大学准教授　相楽洋博士には研究生活に関する温かい励ましとご助力を賜りました．先生のおかげで，安心して研究を進めることができました．心より感謝申し上げます．

東京工業大学助教　高須大輝博士には研究や研究生活に関する親身なご助言や，ご助力をいただきました．高須さんのおかげで，楽しく充実した研究生活を送ることができました．心より感謝申し上げます．

東京工業大学支援員　鶴岡直幸さんには，試験片の加工や実験装置の設計などについて数多くのご助言とご助力をいただきました．また，各種加工機の使用方法や加工のコツなどをご指導くださいました．心より感謝申し上げます．

須佐・林研究室

須佐・林研究室の先生方には，博士合同コロキウムなどで，多くのご助言を受け賜わりました．

東京工業大学教授　須佐匡裕博士には研究の意義や位置づけの大切さを教えていただきました．研究生活を始める際には，親身になってのご助言と励ましをいただきました．

東京工業大学准教授　林幸博士には，コロキウムなどでの議論を通じて，様々なご意見や指摘を賜り，研究を深めることができました．

東京工業大学助教　渡邊玄博士には，分析を行う上での改良点や，新しい視点などを示唆していただき，研究を深めることができました．また，私が研究で悩みを抱えていたとき，大変参考になるご助言をいただきました．

東京工業大学助教　遠藤理恵博士には，共晶溶融反応に関する用語・単語の使い方について，大変参考になるご助言をいただきました．また，研究内容に対するご助言のみならず，研究生活に関する親身なご助言をいただきました．

須佐・林研究室の皆様に心より感謝申し上げます．

野原研究室

東京工業大学教授　野原佳代子博士には，修士課程入学時から 5 年間，副専攻を通してお世話になりました．研究に対するご助言のみならず，発表の機会や様々なことを経験させていただきました．研究生活に悩んでいるときには，温かい励ましやアドバイスをいただきました．先生との出会いがなければ，今日の私はありませんでした．心より感謝申し上げます．

支援員の鹿取弥生さんには，研究生活を支えていただきました．悩みがあった際には話を聞いていただき，温かい励ましの言葉をかけてくださいました．ランチなどなど，ありがとうございました．

浅羽雅晴先生は文章の書き方のいろはをご指導くださいました．人に伝わる文章，わかりやすい文章，読みやすい文章など，長期間ご指導くださいました．心より感謝申し上げます．

元支援員や研究室メンバーである川野江里子さん，陳燕博士，アミール偉博士，西野竜太郎さんには，研究へのご助言のみならず，研究の楽しさ，博士課程の厳しさや楽しさも教えていただきました．

野原研究室の皆様と出会えたことは，私にとっての財産です．

小林郁夫先生

東京工業大学准教授　小林郁夫博士には，学士課程入学時から，じつに 9 年もの間お世話になりました．研究に対するご助言のみならず，研究生活が順調に進まない時にも温かいお励ましをいただきました．心より感謝申し上げます．

東京都市大学　佐藤研究室

東京都市大学教授　佐藤勇博士には研究に関するご助言のみならず，原子力分野にきて右も左もわからなかった私に，インターンシップや発表など，様々な機会を作っていただきました．先生との出会いがなければ，今日の私はありませんでした．

松井将都さん，服部亮平さん，前島颯人さんには，皆さんの研究への姿勢や頑張りに，元気づけられました．これからも研究を楽しみながら頑張ってください．

環境エネルギー協創教育院(ACEEES)

ACEEES スタッフ各位や ACEEES を通して関わった先生方には，研究発表や交流の場など，様々な機会をいただきました．心より感謝申し上げます.

ACEEES の OB である立命館大学助教　久野恭平博士，立命館大学助教　西村昴人博士，東京大学特別研究員(SPD)　岸本史直博士，東京工業大学助教　長澤剛博士には，研究の面白さを教えていただきました. また研究生活への親身なご助言をいただきました．皆様へのあこがれが，研究のモチベーションとなりました．尊敬しております.

小林能直研究室

小林研究室 OB である浦田健太郎博士と守田祐哉さんには，研究の立ち上げから，研究内容についての議論，実験操作に関する助言など，なにからなにまでお世話になりました．お二人がいなければ，この研究は遂行できませんでした．また，他分野からきた私を受け入れて, ご指導くださいました. お二人と過ごした研究生活は, 私の宝物です. 心より感謝申し上げます.

OB の劉家占博士，元支援員の劉江博士には，研究内容や分析に関する議論，ご助言をいただきました．お二人の深い知識とご助言がなければ，本研究をここまで深めることはできませんでした．心より感謝申し上げます.

支援員の池田杏子さんには，研究生活を支えていただき，研究をスムーズに遂行できるよう, 多大なご助力をいただきました. 研究生活に関する悩みなども聞いていただき，ご助言をいただきました．ランチに誘っていただきありがとうございました．心より感謝申し上げます.

支援員の土居春洋さんは電気炉の作り方や工作の基礎・基本をご指導いただきました. 実験装置に関する深い造詣と哲学に敬意を表するとともに感謝申し上げます.

博士課程の伊藤あゆみさんと李嘉俊さんには, 学位論文審査を様々な面からサポートしていただきました. お二人のご助力によって集中して論文執筆を進めることができました．また，伊藤さんには，原子力に関する様々な知識をご教示いただき，研究を深めることができました．ありがとうございました.

そのほか, 日々の生活を共にした小林研究室の学生の方々には多大なるご協力をいただきました．ありがとうございます.

大学・博士課程生活を共に過ごした，佐々木俊輔博士，綱沢駿さん，北沢綾子さん，味戸沙耶さん，相沢美帆さん，石津真樹さん，石野咲子さんたちは，つらいときや大変な時に支えていただきました．ともに議論することで刺激しあったり，心の底から笑ったりしました．

また，研究を進めるにあたり，ご支援，ご協力をいただきながら，ここにお名前を記すことができなかった多くの方々に，心より感謝申し上げます．

最後に，学位取得に深い理解を示し，日々多大なサポートをしていただいた祖父・祖母，叔父・叔母，何があっても応援して支えてくれた父・母・妹に心から感謝いたします．そして，日々，どのような状況においても応援してくれ，また，温かくサポートしてくれた美由紀さんに心から感謝いたします．

2019 年 2 月