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)	
Title(English)	Thermodynamic Study on Stability of the Late Blooming Phase Precipitating in Nuclear Reactor Pressure Vessel Material
著者(和文)	LIJiajun
Author(English)	Jiajun Li
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12275号, 授与年月日:2022年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 能直,須佐 匡裕,史 蹟,林 幸,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12275号, Conferred date:2022/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名	Li Jiajun	
論文審査 審査員		氏　名	職　名	氏　名	職　名
	主査	小林　能直	教授	上田　光敏	准教授
	審査員	須佐　匡裕	教授		
		林　幸	教授		
		史　蹟	教授		

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は，「Thermodynamic Study on Stability of the Late Blooming Phase Precipitating in Nuclear Reactor Pressure Vessel Material」と題し，7 章から構成されている。

第 1 章「Introduction」では，世界的なエネルギー需給バランスの問題に対応でき，低炭素エネルギー源でもある原子力発電の現状について概観し，原子炉の重要な構造体である圧力容器の照射脆化の問題と，この防止の重要性について述べている。この防止のには，圧力容器脆化の原因である Late Blooming Phase (LBP) の熱力学的安定性や析出機構を明らかにすることが重要であることを指摘し，信頼性の高い物性データを取得することにより，長期運転の圧力容器中の LBP の析出量を予測し，効果的な圧力容器の脆化防止に寄与できると示唆している。その上で，信頼性の高い実験的手法により LBP の熱力学データを測定し，LBP の熱力学的性質を明らかにすることが不可欠であることを指摘し，本論文の目的と意義を述べている。

第 2 章「Design of Thermodynamic Experiments」では，LBP として代表的な組成（$Mn_6Ni_{16}Si_7$）を持つ G 相の，熱力学的安定性の指標である標準生成ギブズエネルギーの測定実験の原理を述べ，各金属成分の活量を段階的に明らかにするための指針を提示している。(1)Mn の活量は，Ni，Ni_3Si，$Mn_6Ni_{16}Si_7$ の三相と平衡する溶融銀中の Mn の濃度から，あらかじめ予備実験により求めた溶融銀中の活量係数を用いて求め，(2)Si の活量は，Ni，Ni_3Si，$Mn_6Ni_{16}Si_7$，SiO_2 の四相平衡に，カルシア安定化ジルコニア固体電解質(CSZ)を用いた起電力法を適用することにより測定し，(3)Ni の活量は，(2)で求めた Si の活量と，Ni，Ni_3Si，SiO_2 の三相平衡に起電力法を適用してあらかじめ求めた Ni_3Si の標準生成ギブズエネルギーから算出し，これらより G 相の標準生成ギブズエネルギーを求めるための実験設計と各章の構造的関係を示している。

第 3 章「Determination of Standard Gibbs Energy of Formation for Ni_3Si」では，Ni_3Si の標準生成ギブズエネルギーに着目し，CSZ を用いた起電力法の適用により 1223-1293 K にて Ni，Ni_3Si，SiO_2 を平衡させて Si 活量を測定する実験を行っている。Ni_3Si の標準生成ギブズエネルギーと温度の関係として ΔG_f° (Ni_3Si)=0.0043T -188.8 kJ/mol を得ている。その上で，他の L12 金属間化合物の温度依存性との比較から，Ni_3Si が熱力学的安定性の高い金属間化合物であることを見出している。また，Ni_3Si の標準生成エンタルピーは既報の値と良い一致性を示すことから，その熱力学データを 5 章における Ni 活量の算出に適用することが可能であると判断している。

第 4 章「Determination of Activity Coefficient of Manganese in Molten Reference Metals」では，溶融金属中の Mn の活量係数を調べるため，溶融 Ag および溶融 Ag-40mol%Cu 合金と MnO ペレットを CO/CO_2 雰囲気下で 1463-1573 K にて 24 時間保持し，溶融金属中の Mn の平衡濃度を測定する実験を行っている。溶融銀中 Mn の活量係数および溶融銀銅合金中の Mn の活量係数として、この測定温度帯では $\log(\gamma^\circ_{Mn\ in\ Ag})=-1499/T+0.5569$ および $\log(\gamma^\circ_{Mn\ in\ Ag})=-1164/T+0.1361$ という温度関数を得ている。溶融銀中 Mn の活量係数が正則溶液モデルにより推定した活量係数の値とよく一致することを見出し，これらの熱力学データを 5 章に適用することが可能であると判断している。

第 5 章「Determination of Standard Gibbs Energy of Formation for G Phase」では，Si および Ni の活量を段階的に決定するため，まず Ni，Ni_3Si，$Mn_6Ni_{16}Si_7$，SiO_2 の混合粉末を共存平衡させ，1243-1273 K にて CSZ 内で測定した起電力の結果からこの四相平衡における Si 活量を決定している。これにより 3 章で求めた Ni_3Si の標準生成ギブズエネルギーの値から Ni の活量を算出している。また，Ni，Ni_3Si，$Mn_6Ni_{16}Si_7$ の混合粉末をペレットにし，溶融銀とペレットを Ar 雰囲気下で 1243-1273 K にて 48 時間保持することにより，銀中 Mn 濃度および 4 章で得られた溶融銀中の Mn の活量係数から，Mn 活量を決定している。このように段階的に得られた 3 元素の活量から，

G 相の標準生成ギブズエネルギーを決定し，その温度依存性を明らかにしている。また，同相の標準生成エンタルピーを実験的に得られた値として初めて報告し，従来の計算法による値より 70-300 kJ/mol ほど小さくなることを示している。計算法による先行研究は Mn-Ni-Si 化合物の結晶構造や温度による影響を十分に明らかにしておらず，誤差の原因であることを考察している。また，圧力容器中 Mn 以外の Mo，Cr，Cu を成分とする他の G-type 相の標準生成エンタルピーを比較し，$Mn_6Ni_{16}Si_7$ 相は原子炉圧力容器において非常に熱力学的安定性が良い相であることを見出している。

第 6 章「Application of Thermodynamic Data to Studies of Late Blooming Phases in RPV Material」では，前章までの G 相の熱力学的安定性の定量化結果を用いて，原子炉圧力容器中の LBP の析出挙動，中性子照射による影響，容器材料の機械的性質の評価を行っている。クラスターダイナミックモデルに基づき，G 相の標準生成ギブズエネルギーを利用し，実際の原子炉圧力容器中の LBP 析出量および圧力容器材料の降伏強度と靭性への影響の予測を行い，運転期間が長くなると，圧力容器中 LBP のモル分率が高くなり，圧力容器材料の降伏応力のシフトと延性-脆性転移温度のシフトが高くなることを示している。また，従来の予測値より，実験法で決定した熱力学データを用いた機械的性質への影響のほうが大きく，すなわち実際の圧力容器材料は従来の予測より，より劣化していることを結論している。その結論に基づき，原子炉の運転寿命延長対策と圧力容器を設計する際に LBP の影響を重視すべきであることを提案している。

第 7 章「Conclusions」では，本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに，本論文は，実験的手法により原子炉圧力容器中 LBP の熱力学的安定性を定量的に評価することに着目し，信頼性がある実験を設計し，G 相の標準ギブズ生成エネルギーを測定し，その結果を踏まえ圧力容器において LBP の析出量およびその影響を予測することを行い，長期運転した圧力容器の中性子照射の影響を明らかにし，今後の原子炉運転寿命延長対策や圧力容器の設計に役に立つ提案を行ったものであって，工学上および工業上貢献するところが大きい。よって，本論文は博士（工学）の学位論文として，十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は，東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので，公表可能な範囲の内容で作成してください。

（博士課程）