

# 金属材料の共晶溶融現象

## 1. 特殊な溶融現象"共晶溶融"とは?

氷が273Kを超えると溶けるように、固体状態の材 料は、「融点」(氷(水)の融点は 273 K) を超えると 溶け始めます。氷点下では氷が溶けないように、通 常は融点よりも低い温度で材料が溶融することはあ りません。例えば、温度が1200Kの空間に、融点 1500 Kの材料 A と融点 2000 K の材料 B が, それぞ れ接触せずに存在している場合、どちらの材料も固 体状態のままで溶けることはありません(図1(a))。

ところが、材料Aと材料Bが接触している場合、 各材料の融点(1500 K. 2000 K)よりも低い温度 (1200 K) であるにも関わらず、その接触界面から 溶融することがあります (図1(b))。このように、 各材料の融点よりも低い温度で材料溶融が発生す る、この不思議な現象を「共晶溶融現象」と呼びま す1)。

「本来の融点よりも低い温度で材料溶融が起こる」 という共晶溶融の特徴は、工業的観点からは「より 少ないエネルギー(熱)で材料を液化(溶融)させ ることができる」という利点につながるため、鉄鋼 材料や複合材料等の製造・加工に多く利用されてい ます。また、「異種材料境界面で溶融する」という 特徴は,「材料を局所的に溶融・凝固させることで, 材料組織を制御できる」という利点にもつながるた め、高強度材料や機能性材料の開発、異種材料の接 合等にも共晶溶融は利用されています。このように, 共晶溶融現象は、その特殊性と高い実用性から、多 くの科学・産業分野で利用されています。

しかしながら、異種材料の境界面で生じる"共晶

岳大 墨田 池田

Sumita Takehiro

篤史

Ikeda-Ohno Atsushi

(a) 材料同士が接触していない場合 環境温度:1200 K 材料 A 材料 B ( 融<u>点 2000 K</u>) (融点 1500 K) 材料 A・B 共に固体状態 (b) 材料同士が接触している場合 材料 B 材料 A 溶融 材料接触界面において 融点よりも低い温度で溶融 →共晶溶融現象 図1 共晶溶融現象の概要図

溶融現象"は、単一材料の温度上昇に伴う"単純な 溶解現象"とは大きく異なるため、現象理解のため の基礎研究の遂行も一筋縄では行きません。例えば、 共晶溶融現象を理論的に解釈・説明するため、物質 の移動現象を記述する動力学と、物質の最終状態(平 衡状態)を記述する熱力学が広く採用されています が<sup>2)</sup>,単純化された理論のみで共晶溶融現象を部分 的に検討するだけでは、複雑に入り組んだ共晶溶融 を包括的に解釈・説明することはできません。

一方で、共晶溶融を実験的に解明するための研究 も行われていますが、異種材料間の境界面に限定さ

れた狭い領域で生じる共晶溶融は、その実験と分析 が非常に複雑になるため、先行研究のほとんどは単 純化された二元系(2種類の元素)を対象としたも のです<sup>3)</sup>。その結果、産業分野で実際に利用されて いるような複数元素が共存する"多成分系"での共 晶溶融現象は、理論・実験の両面において、今日で も検討が不足しており、多くの部分が未解明のまま です。

## 2. 福島第一原子力発電所事故での共晶溶融現象

"共晶溶融現象"は、2011年3月に過酷事故を起 こした東京電力ホールディングス福島第一原子力発 電所(以下,"1F")の廃炉現場においても注目さ れています。図2に1F原子炉に使用されていた主 な材料を示します。1Fの事故では、冷却材喪失に 伴う原子炉炉心の過熱により、制御棒材料である炭 化ホウ素(B4C)と制御棒被覆管材料であるステン レス鋼(SS)の間で共晶溶融現象が生じ、高温溶 融物 (SS-B<sub>4</sub>C 融体) ができたと考えられています  $^{4)}$ 。 この流動性・反応性の高い高温溶融物は、更に周辺 材料(ジルコニウム合金製の燃料棒被覆管材料等) と反応した後に冷却・固化され、燃料デブリ(原子 炉過酷事故により発生した、核燃料成分を含む原子 炉材料の破片)を形成したと考えられています。1F 燃料デブリの詳細は、今日においてもほとんど明ら かになっていませんが、図2にある主成分を踏まえ、 燃料デブリの主な種類は次のように分類できます4)。

- ステンレス鋼や炭化ホウ素,金属ジルコニウムを 主成分とする金属系燃料デブリ
- ・ウランやジルコニウム、ステンレス鋼等の酸化物
  を主成分とする酸化物系燃料デブリ
- ・ケイ酸等を主成分とする<u>コンクリート系燃料デブリ</u>

制御棒材料の主成分であるB(ホウ素)は、制御 棒被覆管(ステンレス鋼)の主成分である Fe(鉄) や燃料棒被覆管の主成分である Zr (ジルコニウム) と共晶溶融を起こす性質を持ちます。したがい、1F の過酷事故中に起きたと考えられる共晶溶融の結 果,炭化ホウ素成分を含んだ金属系燃料デブリが生 成している可能性が考えられます。一方で、過去に 過酷事故を起こした原子炉(米国・スリーマイル島 原子力発電所や旧ソ連・チョルノービリ(チェルノ ブイリ)発電所)では、異なる原子炉材料のため、 炭化ホウ素を含む燃料デブリは生成しておらず、含 ホウ素金属系燃料デブリに関する過去の知見はほと んどありません。このため、含ホウ素金属系燃料デ ブリという未知物質の性質を予想・把握するために も、関連する多成分系(B<sub>4</sub>C-SS-Zr)の共晶溶融現 象及びその生成物を明らかにすることが非常に重要 になっています。

## 3. 多成分系の共晶溶融

材料単体の融点よりも低い温度で液化を起こす"共 晶溶融"は、前述のように、様々な科学・産業分野



図2 福島第一原子力発電所の原子炉で使用されている主な構造物とその材料



#### 図3 本研究で使用した高温反応実験装置の概要図

だけでなく、1F 廃炉作業でも非常に重要な現象で すが、理論的・実験的検討の困難さから、現在でも あまり研究が進んでおらず、とりわけ多成分系での 共晶溶融現象はほとんどが未解明のままです。その ような背景を踏まえ、筆者らは、1F 廃炉に関する 基礎研究の1つとして、多成分系での共晶溶融現象 に関する実験的検討を試みました。具体的には、溶 融制御棒材料(ステンレス鋼と炭化ホウ素で構成さ れる高温金属融体: "SS-B<sub>4</sub>C 高温融体")と、燃料 棒被覆管材料の主成分である固体金属ジルコニウム の間で起こる高温反応(共晶溶融)後に生成する固 化物を多角的に分析し,その反応メカニズムを検討 しました。本研究の実験系は,固体状態のジルコニ ウム(Zr),液体状態の炭化ホウ素成分(ホウ素(B), 炭素(C)),ステンレス鋼成分(クロム(Cr),鉄(Fe), ニッケル(Ni))の計6つの元素で構成される多成 分共晶系です。

図3が実験の概要図です。雰囲気 (Ar + 5 vol% -H<sub>2</sub>)と温度を制御した縦型電気炉の中で,事前に調 整した SS-B<sub>4</sub>C 高温融体中に固体金属 Zr 試料を投入 し、所定の時間接触(反応)させます。その後、試 料を水冷用タンク内に落下させることで反応生成物 を急冷し、冷却固化した生成物を分析しました。多 成分系における実験の場合,得られる反応生成物が, 多種類かつ複雑な化学形態であることが予想されま す。このような複雑試料を分析する際には、 試料全 体の平均的な情報を得る"バルク分析"と、試料内 の限定された面・空間に関する情報を得る "局所分 析"の両面から実施し、得られた結果を熱力学や反 応速度論といった"理論的考察"と組み合わせて包 括的に検討・解釈するアプローチが効果的です。本 研究では、バルク分析として粉末X線回折を、局 所分析として走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X線分光とダイナミック二次イオン質量分析法を利 用しました。図4に試料分析結果の一部を示します。 図4(1)に示すバルク試料の粉末 X線回折パターン から、 試料に含まれる主成分の化合物情報が得られ



<u>バルク分析</u>

#### <u>局所分析</u>

#### 図4 実験後に得られた固化物の分析結果例



A: γ-Fe 相 B: (Cr,Fe)<sub>2</sub>B 相 C: ZrC 相 D: ZrB<sub>2</sub>相 E: (Fe,Cr,Ni)<sub>2</sub>Zr 相 F: (Ni,Fe)Zr<sub>2</sub>相 G: β-Zr 相

図5 得られた固化物の反応境界面反射電子像例

ます。図4(2)に示す試料表面の電子顕微鏡像(反応境界面の反射電子像)から,化合物相の形や質量 情報が,図4(3)と(4)に示す元素マップから,観察 された化合物相に含まれる元素情報が得られます。 これらの情報を相補的に参照し,更に熱力学的知見 と組み合わせることで,共晶溶融反応で形成された 化合物を合理的に同定しました。図5に,SS-B4C 高温融体と固体金属Zrの反応界面における共晶溶 融・凝固により形成した化合物相を,反応境界面の 反射電子像と共に示します。今回の研究対象である B<sub>4</sub>C-SS-Zr 多成分系における共晶溶融・凝固反応の 結果,計7種類の金属間化合物(図5中のA~G相) が生成することが分かりました。また、今回の実験 系での共晶溶融を異なる温度で詳細検討した結果, 反応温度が1573 K では、図6のような過程で反応 が進行しますが、これよりもわずかに高温(1650K) になると、図7に示すような別過程で反応が進むこ とが明らかになりました。この結果は、多成分系の 共晶溶融では、まず拡散速度の速い軽元素(BやC等) が反応境界面に熱力学的に安定な化合物相(熱力学 的安定相)を形成することを示唆しています(図6(2), 図7(2))。反応温度が1573Kの場合、この熱力学 的安定相が連続相を形成し、材料間(SS-B<sub>4</sub>C/Zr間) の更なる反応を抑制し,全体の反応進展は結果的に 遅くなります (図6(3))。一方で、反応温度が 1650Kになると、初期に生成する熱力学的安定相 が非連続的になり、後続反応を抑制する障壁となら ず、結果として共晶溶融反応はその後も速やかに進 行します (図7(3))。



<u>1573 K での共晶溶融反応</u>



図7 共晶溶融の進行メカニズム(1650 K)

## 4. 1F 廃炉への貢献

本研究の結果、多成分系の共晶溶融では、拡散速 度の速い軽元素の反応境界面での挙動(初期生成相 とその形状)が重要な要素の1つであることが分か りました。また、当該共晶溶融現象の理論的理解に は、動力学と熱力学の融合的な考察が必要不可欠で あることも示唆されました。これらの成果は、多成 分系共晶溶融の現象理解のみならず、1Fの廃炉作 業を進める上で重要である、"燃料デブリ"の形成 メカニズム及びその性状の推定・把握に基礎科学的 観点から貢献するものです。1Fの燃料デブリは、 複数材料が様々な共晶溶融反応を経た後に形成され たと考えられます。前述のように、1F事故の初期 段階においては、制御棒材料(SS-B4C高温融体) と燃料棒被覆管材料(Zr 合金)が高温条件で共晶 溶融を起こした可能性は高いと考えられます。本研 究で得られた成果は、当該共晶溶融がどのように進 行し、反応物がその後冷却されると、どのような固 化物(燃料デブリ)が生成するか、を検討するため に必要な基礎的知見になります。また、本研究で得 られた知見は、燃料デブリの取出しや、その後の処 置・処分方法を検討する上でも非常に重要です。例 えば,取出し後の燃料デブリの臨界管理においては, 燃料デブリ中のホウ素分布の推定が重要です。本研 究の結果により,ホウ素がどのような化合物相に濃 縮しやすいか,その濃縮相がどのような形態か,等 についても検討できるようになります。

#### 【謝辞】

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助 金若手研究(No.20K15209)「高精度かつ簡便な金 属系燃料デブリ中ホウ素濃度定量法の開発」の助成 を受けたものです。また本原稿の執筆にあたり、北 垣徹博士(JAEA)、佐藤志彦博士(JAEA)からい ただいたご助言に感謝申し上げます。

### 参考論文

- 1) T. Sumita, et al., Materialia, **20**, 101197 (2021)
- 2) E. Gamsjäger, et al., Acta Mater., 55(8) 2599-2607 (2007)
- O.V. Bystrenko, et al., J. Alloy. Compd., 617, 124-128 (2014)
- 4) T. Sumita, et al., J. Nucl. Mater., 543, 152527 (2021)

((国研)日本原子力研究開発機構)