



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



使用済み核燃料輸送・貯蔵容器に使用される鋳鉄材料の開発

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2016-06-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木口, 昭二, 清水, 一道, 楠本, 賢太 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008962

使用済み核燃料輸送・貯蔵容器に使用される鋳鉄材料の開発

著者	木口 昭二, 清水 一道, 楠本 賢太
雑誌名	室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告
巻	26
ページ	1-5
発行年	2016-02
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008962

使用済み核燃料輸送・貯蔵容器に使用される鋳鉄材料の開発

木口 昭二*1, 清水 一道*2, 楠本 賢太*2

1 はじめに

2011年3月11日の東日本大震災による影響で破壊された福島第一原子力発電所（東京電力）から取り出されるデブリを含め、その他の原子力発電所から発生するすべての放射性廃棄物などを収納する容器を製造するための技術開発は、廃炉事業における不可欠な課題である。放射性廃棄物は安全に、かつ確実に輸送および貯蔵されなければならないものであり、このことの重要性は全世界に対する我が国に課せられた使命でもある。

こういった背景から、輸送および貯蔵時における容器の信頼性を確保するには強度設計に基づく材料の選定と構造設計であり、そのなかに考慮しなければならない問題として①放射性物質の密封・閉じ込み、②放射線の遮へい、③臨界防止、④除熱の4つの機能が要求される。これらの機能を具備した設計要求に対する工業的な役割を十分に発揮する材料として、超厚肉鋳物が廃炉先進国のドイツでは選定され、着実に廃炉計画が推進されている。鋳物は設計形状の自由度が高いこと、納期が迅速であることの優位性から、海外や国内での製造・納入実績がある。

しかしながら、最大で直径約2.5mで、高さ約6mを有し、肉厚0.5mの約100tonの超厚肉鋳物のCask（キャスク）を想定すると、健全に製造できる条件を確立すると共に、それに特化した専用設備が必要となり、さらには円筒状Caskの密閉技術と内部から発生する熱を除去する構造と、それらに伴う信頼性強度の確保や品質保証技術の確立など、解決しなければならない多くの課題があることも事実である。

鋳鉄鋳物は銑鉄、戻り屑、スクラップ、各種添加鉄合

金を溶解して製造される。中でも、球状黒鉛鋳鉄は鋼の中に黒鉛が体積率で約10%存在する複合材料とみなすことができる。この球状黒鉛鋳鉄は片状黒鉛鋳鉄（ねずみ鋳鉄）に比べ強度、延性など機械的性質が優れており、強度部材として高い信頼性を有している。また、他の鉄鋼材料と同様に、熱処理によりその機械的性質は変化し、高強度材から高延性材などへ任意に操作することができる。

Caskに用いられる厚肉鋳物では冷却が極端に遅くなるので、鋳物各部における黒鉛および基地組織の均質性を実現しなければならない。静的強度（引張強さ、伸び及び硬さ）と低温における靱性特性（衝撃吸収エネルギーと破壊靱性値）が要求される。特に、氷点以下の状況下において、球状黒鉛鋳鉄が低温脆性を引き起こすので、Caskに用いた場合、衝撃力が加わった時に、変形せずに破断し、即座にCaskの破壊へ繋がる可能性がある。Caskなどは、JIS G5504でこれらの規定が表示されているが、完全にクリアできる超厚肉鋳物にする必要がある。そのため、低温域でも靱性を確保した球状黒鉛鋳鉄の開発は重要な課題である。

球状黒鉛鋳鉄は常温で高い衝撃吸収エネルギーを有し、その衝撃破面は延性破壊を呈すが、低温域（273K以下）では、吸収エネルギーは低下し、脆性破壊を呈する。脆性破壊を起こす材料を構造用部材に用いることは望まれない。そのため、Caskなど低温環境下で使用する場合は、低温域における球状黒鉛鋳鉄の衝撃吸収エネルギーを高くする必要があり、253K以下で、6J以上の吸収エネルギーが要求されている。Caskとして用いるための球状黒鉛鋳鉄の機械的性質をTable 1に示す。

球状黒鉛鋳鉄を強靱化する手法としては基地組織の微細化や黒鉛球状化率の向上などが考えられる。さらに、低温域では基地組織を延性の高いフェライト組織にすることで、衝撃に対して強くなる。鋳物を強靱化するには合金元素の添加や熱処理に依存するところが大きい。実際、風力発電用風車の導入率の多いデンマークやドイツなどの欧州各国ではNiを添加し、熱処理

*1：近畿大学 理工学部

*2：室蘭工業大学 もの創造系領域 機械工学ユニット

した球状黒鉛鑄鉄を風車の部品に利用している。その一方で、合金元素の添加や熱処理は製造コストを増加させるため、鑄放しでの製造が期待されている。著者らは、接種処理で組織を変え、低温脆性を改善できることを明らかにした²⁾。しかしながら、凝固組織は肉厚に左右されるため、厚肉でも接種が有効か否か判断する必要がある。また、近年のレアアース価格高騰の問題から、接種剤にはレアアースレス剤の使用が求められている。

そこで本研究は、レアアースレス接種剤で接種した溶湯を肉厚の異なる形状に鑄造し、シャルピー衝撃試験を行い、衝撃吸収エネルギー及び接種処理の評価を行った。

2 供試材および実験方法

2.1 供試材

高純度銑鉄及び鋼板屑(自動車用鋼板の打ち抜き屑、プレス打ち抜き屑)を1:1の割合で配合して、高周波扁平つぼ形誘導炉にて溶解した。溶解した銑鉄(溶湯)をサンドイッチ法にて球状化処理を施した後、接種処理をして、Yブロック型の砂型と直方体ブロック型へ鑄造した。

試料は、最小幅部約50mmのYブロック型形状と最小幅部約170mmの直方体ブロックの形状とした。それぞれの形状の寸法をFig. 1に示す。それぞれ作製した10個の供試材から、JIS4号シャルピー衝撃試験片を切り出した。以降、供試体の最小幅部約50mmのYブロック形状をT50、最小幅部約170mmの直方体ブロッ

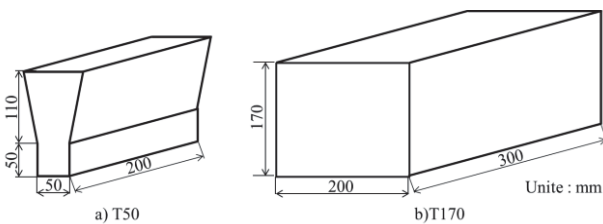


Fig. 1 鑄造形状

クの形状をT170と示す。試験片はYブロックから横方向に切出した。

2.2 接種剤及び接種方法

鑄鉄において接種とは、溶湯の鑄込み直前に合金を少量添加することで、チルの晶出の防止や黒鉛粒数の向上など、組織を改善するために行われる処理のことである。一般に広く用いられている接種剤はSi系合金である。

Siは準安定系の鉄-セメンタイト共晶温度を下げ黒鉛化を促し、溶湯中に融解、混合する過程で溶湯中の炭素と反応してSiC粒子が形成され溶湯中に分散して核生成物質として作用し、結晶を微細化させる³⁾と考えられている。そのような利点があるため、接種剤にはSiを含む合金を用いた。

本研究では通常の接種剤としてFe-Si-Bi(以下Biと表記する)とレアアースレス接種剤としてFe-Si-Ca(以下Caと表記する)を使用した。

Biの添加により、チャンキー状黒鉛を誘発し、黒鉛を微細化するなど、様々な効果が報告⁴⁾されている。

本研究では、特に黒鉛の微細化では他の接種剤よりも顕著な効果を発するとされている点を考慮し使用した。Caは球状化剤として広く用いられているMgと同族元素であり、球状化の作用を持つ報告がされている。また、近年レアメタル及びレアアースが供給不足となる恐れがあるため、レアメタル及びレアアースレスの接種剤の使用が望ましい。そこで、黒鉛球状化率の向上や微細で均一な組織化を狙い、Caを接種剤として用いた。

供試材の接種方法は、前期接種(一次接種)は炉で溶解した溶湯を取鍋に移した後に接種剤を添加する取鍋接種法を採用し、後期接種(二次接種)は溶湯を鑄型へ注湯

Table 2 球状化剤及び接種剤の化学成分 (mass%)

	Si	Mg	Ca	Bi	La	Al	RE	Fe
Spheriodizing agent	46.19	5.04	2.26	-	0.65	0.42	-	Bal.
Fe-Si-Bi	69.71	-	1.19	1.58	-	1.02	1.01	Bal.
Fe-Si-Ca	55.24	-	31.68	-	-	0.86	-	Bal.

Table 1 現行のJISに規定されている球状黒鉛鑄鉄に要求される設計基準

JIS	種類の記号	肉厚(mm)	引張強さ(N/mm ²)	0.2%耐力(N/mm ²)	伸び(%)	硬さ(HB)	靱性特性		
							試験温度(°C)	シャルピー吸収エネルギー平均値(J)	破壊靱性値(MPa√m)
G 5502	FCD350-22L	75mm以下	350以上	220以上	22以上	150以下	-40	12以上【9以上】	-
G 5502	FCD400-18L	75mm以下	400以上	250以上	18以上	130-180	-20	12以上【9以上】	-
G 5504	FCD300LT	550mm以下	300以上	200以上	12以上	-	-40	6以上【4以上】	-
G 5504	キャスト	550mm以下	300以上	200以上	12以上	-	-40	6以上【4以上】	50以上

するとき、接種剤を溶湯と同時に鑄型へ流し込み添加する方法である注湯流接種法を採用した。添加量は球状化剤を 1.3mass%、Fe-Si-Bi を計 0.15mass%、Fe-Si-Ca を計 0.3mass% とし、球状化処理及び取鍋接種は 1743K で行い、注湯流接種は 1623K で行った。使用した球状化剤及び接種剤の化学成分を Table 2 に示す。

球状化処理後に前期接種のみの供試材と、球状化処理後に前期接種及び後期接種後の 2 種の接種で製造した供試材を用いて評価を行った。以降、接種剤 Bi を用い前期接種のみとした材料を Bi 取、前期接種及び後期接種したものを Bi 取+流と示す。また、接種剤 Ca を用い前期接種のみとした材料を Ca 取、前期接種及び後期接種したものを Ca 取+流と示す。

2.3 シャルピー衝撃試験

供試材の衝撃吸収エネルギーの測定にはシャルピー衝撃試験機を用いた。

2.1 で示した JIS4 号シャルピー試験片をドライアイスとエタノールを用いて 233, 253, 273, 293K の各温度に冷却した後、シャルピー衝撃試験機にセットし、試験機のハンマーを 139.5° に持ち上げシャルピー衝撃試験を行った。そのときのハンマーの振り上がり角度と持ち上げ角度(139.5°)を測定し、次の式に当てはめて吸収エネルギーを算出した。

$$E = WD(\cos \beta - \cos \alpha)$$

W=87(N)：ハンマー質量

D=0.326(m)：ハンマーの回転軸中心線から重心までの距離

$\alpha = 139.5^\circ$ ：持ち上げ角度

β ：振り上がり角度

特定の温度での試験が行われる場合、試験片の温度を以下の条件に保ち、測定を行った。温度測定位置は、試験片を浸けている液体とした。

- (1)ドライアイスとエタノールにおける設定温度との誤差は±2K。
- (2)特定の温度に保持した後、300s 以上試験片を溝漬ける。
- (3)特定の温度に保持した後、5s 以内に試験を行う。

2.4 組織観察及び硬さ測定

シャルピー衝撃試験片から一部を切り出し、光学顕微鏡にて組織観察を行った。また、基地組織の硬さはマイクロビッカースにて荷重 9.8N にて測定した。

2.5 黒鉛球状化率及び粒径測定

黒鉛球状化率の測定は光学顕微鏡で観察した組織の画像を、画像解析ソフトを用いて測定した。観察画像の倍率は 100 倍とし、測定視野を 5 視野とした。球状化率は黒鉛の形状を I~VI のパターンに分けて、全ての

黒鉛数に対する V と VI の黒鉛数の割合を測定した。各視野のデータの平均を球状化率、粒数、粒径及び面積率とした。

2.6 フェライト結晶粒数及び粒径測定

フェライト結晶粒径の測定は光学顕微鏡観察で観察した画像から、求積法を利用して測定した。測定視野を 5 視野とし、結晶粒数及び結晶粒径を測定し、その平均をフェライト結晶粒径(公称粒径)とした。

3 試験結果及び考察

3.1 供試材の化学成分及び組織

作製した各供試材の化学組成を Table 3 に示す。鑄物の湯流れ性や溶解温度の観点から供試材の炭素当量値(CE 値)を 4.2~4.4% 近傍になるように成分を調整した。

各供試材の組織、基地組織の硬さについて、接種剤に Bi を使用した結果を Fig. 2 に、接種剤に Ca を使用した結果を Fig. 3 に示す。

各供試材の黒鉛球状化率、粒数、粒径、各供試材のフェライト結晶粒数及び結晶粒径の結果について接種剤に Bi を使用した結果を Table 4 に、接種剤に Ca を使用した結果を Table 5 に示す。

組織画像から、各供試材で黒鉛の形状や数に違いはあるものの、基地組織はほぼ全てフェライトであった。

Table 3 供試材の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Mg
Bi Led	3.60	2.27	0.15	0.021	0.005	0.042
Bi Led + Str	3.75	2.15	0.22	0.019	0.004	0.039
Ca Led	3.57	2.29	0.16	0.019	0.004	0.044
Ca Led + Str	3.50	2.02	0.16	0.020	0.004	0.046

Bi Led : Bi ladle inoculation

Bi Led + Str : Bi ladle + stream inoculation

Ca Led : Ca ladle inoculation

Ca Led + Str : Ca ladle + stream inoculation

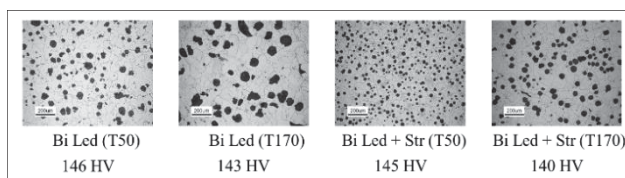


Fig. 2 ビスマス合金接種試料の組織写真とフェライト硬さ

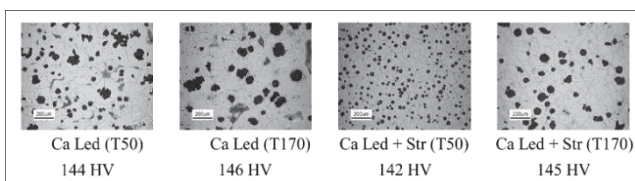


Fig. 3 カルシウム合金接種試料の組織写真とフェライト硬さ

画像解析結果から、T50の供試材と比較して、T170のような厚肉の供試材の黒鉛球状化率及び黒鉛粒数は低下していた。なお、面積率には接種条件や試験片形状によらず、10%前後であった。そして、基地のフェライト結晶にも接種条件や試験片形状の影響が見られた。取鍋接種と注湯流接種をした供試材は40 μm 以下のフェライト結晶粒を有した。また、T170の供試材はT50よりも粗大な結晶粒であった。接種処理は時間と共にその効果が薄れてくるフェーディングが起こることが知られており、これは、注湯流接種を行ったことにより、接種のフェーディングの影響が弱まり、黒鉛粒数を増加させて、結晶のデンドライト成長の障壁となり、フェライトを微細化させたと考えられる⁵⁾。また、最小幅部が170mmとなったことにより、冷却速度が小さくなり、結晶の成長する時間が増加したため、結晶粒の粗大化が起こったと考えられる。

Table 4 ビスマス合金接種試料の黒鉛とフェライト粒径の分析

	Nodularity (%)	Nodule counts (/mm ²)	Diameter (μm)	Area fraction of graphite (%)	Grain number (/mm ²)	Ferrite grain size (μm)
Bi Led (T50)	76.5	83	39.1	9.9	571	42.1
Bi Str (T170)	66.4	34	61.7	10.0	445	47.5
Bi Led + Str (T50)	85.6	217	25.6	11.1	1062	30.8
Bi Led + Str (T170)	84.9	110	35.8	11.0	717	37.9

Table 5 カルシウム合金接種試料の黒鉛とフェライト粒径の分析

	Nodularity (%)	Nodule counts (/mm ²)	Diameter (μm)	Area fraction of graphite (%)	Grain number (/mm ²)	Ferrite grain size (μm)
Ca Led (T50)	72.5	70	41.2	9.2	581	42.0
Ca Str (T170)	63.7	31	65.1	10.3	389	50.8
Ca Led + Str (T50)	90.5	140	30.7	10.4	737	36.9
Ca Led + Str (T170)	73.5	48	50.1	9.4	687	38.3

3.2 衝撃試験結果

Fig. 4 にシャルピー衝撃試験の結果を示す。Table1 に示したように、球状黒鉛鑄鉄の低温域でも靱性を確保する指標として253Kにおける衝撃値が5本平均で6J以上あることが規定されている⁶⁾。まず、Bi接種供試材に着目すると、取鍋接種と注湯流接種(以下Bi取+流)をした最小幅部50mmの供試材(Bi取+流T50)は233Kで15.3Jの吸収エネルギーを示した。また、最小幅部170mmの供試材(Bi取+流T170)でも10J以上の吸収エネルギーを示した。一方、取鍋接種(以下取)のみの供試材(Bi取)の吸収エネルギーは、273K以下になるに従って、低下している。特に、Bi取T170は273Kで10J以下になり、233Kまで温度が低下すると共に、吸収エネルギーも低下した。Bi取T50は253KまではBi取+流T50と違いはなかったが、233Kになると吸収エネルギーが急激に低下した。

次に、Ca接種供試材に着目したところ、Ca取+流供

試材はCa取のみ供試材と比較して、高い吸収エネルギーを示した。Ca取+流T50の供試材は、253Kまで吸収エネルギーの低下は見られなかったが、Ca取+流T170の供試材は273Kから急激な低下が見られ、233Kでは10Jにも満たず、ほかの取T50供試材と近い値を示した。また、Ca取のみの供試材は253Kで10Jに満たず、規格を満たさなかった。なかでも、Ca取T170の吸収エネルギーは293Kにおいて、他のCa接種供試材より低く、温度が下がるにつれて、より一層の低下が見られた。

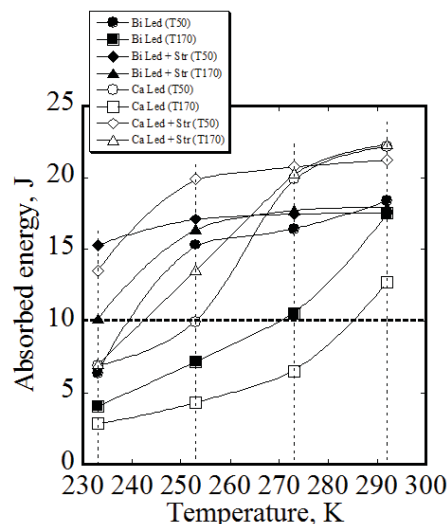


Fig. 4 シャルピー衝撃試験結果

3.3 考察

最初に、Bi接種供試材とレアアースレス接種剤であるCa接種供試材が球状黒鉛鑄鉄の靱性向上及び低温脆性の改善について、どのように影響したか着目した。まず、Bi接種供試材は253Kでも吸収エネルギーの低下が見られなかった。Biは黒鉛を微細化させる報告⁵⁾があり、更に衝撃特性においてフェライト粒界が、き裂伝ば停止能として作用するという報告がある⁷⁾。これらのことから、球状黒鉛の粒数増加とフェライト結晶粒の微細化によってき裂進展に対する抵抗が大きくなり、低温での衝撃値の改善に寄与したと推察できる。つまり、Bi接種の方が微細な組織を得られ、低温脆性を改善できると考えられる。そして、この傾向は厚肉になっても同様で、厚肉に鑄造した供試材の方が細かな組織を有した。このことから、厚肉鑄物へ接種する場合は、Bi接種剤が有効だと考えられる。次に、Ca接種供試材と比較すると、Bi接種供試材とは異なった点が見られた。253K以上で、最大の吸収エネルギーが高く、特に273K以上では取T50、取+流T170も他の供試材よりも高い値を示した。そして、233KではどのCa接種供試材も低い値を示した。また、取T170の供試材

の吸収エネルギーはどの供試材よりも低く、低温へなるほどさらに低下した。レアアースレス接種剤であるCa接種剤はBi接種剤と比べて、厚肉鋳物には適していないと考えられる。しかしながら、吸収エネルギーの最大値は他の接種剤よりも高いため、T50の厚さの鋳物の場合は有効であるといえる。

次に、接種方法の違いの影響に着目した。Bi接種T50を比較すると、233Kにおける吸収エネルギーに大きな違いが見られた。これは注湯流接種を行ったことにより微細な黒鉛が形成され、同時にフェライト結晶粒が細かくなっているため、低温域での吸収エネルギーが向上したと考えられる。また、Bi接種T170の供試材を比較しても、注湯流接種を行ったものは同形状に鋳造した供試材よりも微細な黒鉛を有していた。続いて、Ca接種についても同様の結果が見られた。T50及びT170に鋳造した供試材はともに注湯流接種を行った方が高い吸収エネルギーを示した。そして、取T170の供試材は、黒鉛球状化率が低く、黒鉛及びフェライト結晶粒は粗大化しており、その吸収エネルギーも本研究の供試材の中で最も低い値であった。そのため、Ca接種剤を厚肉鋳物に使用する場合は、製品の使用環境などによらず注湯流接種が必要だと考えられる。これらのことから、接種剤や鋳造形状によらず注湯流接種は球状黒鉛鋳鉄鋳物の靱性向上及び低温脆性の改善に有効だと推察した。

最後に、各供試材の黒鉛粒数及びフェライト結晶粒径と吸収エネルギーについて着目した。吸収エネルギーとフェライト結晶粒径及び黒鉛粒数の比較結果をFig.5に示す。結果からフェライト結晶粒径が小さく、黒鉛粒数が多い供試材ほど、高い吸収エネルギーを示す傾向が見られた。特に、233Kでは、フェライト結晶

粒径が $40\mu\text{m}$ 以下、黒鉛粒数が $100/\text{mm}^2$ 以上の組織を持つ供試材が10J以上の吸収エネルギーを示した。

4 おわりに

黒鉛粒数が多い供試材ほど、高い吸収エネルギーを示す傾向が見られた。特に、233Kでは、フェライト結晶粒径が $40\mu\text{m}$ 以下、黒鉛粒数が $100/\text{mm}^2$ 以上の組織を持つ供試材が10J以上の吸収エネルギーを示した。

本研究は接種剤をレアアースレスとした際の球状黒鉛鋳鉄の衝撃特性の評価を目的とし、実験及び解析を行った。その結果を以下に要約する。

- 1) 本研究で用いた接種剤で接種処理した供試材はCask規格の衝撃吸収エネルギーを満足したのもあり、特に、注湯流接種を施したT50の供試材は233K(-40°C)において12J以上の吸収エネルギーを示した。また、T170の供試材においても取鍋接種のみよりも注湯流接種をすることで高い吸収エネルギーを示した。このことから、注湯流接種は球状黒鉛鋳鉄の組織改善に有効な接種方法であると考えられる。
- 2) 233Kや253KでCaskの規格を満たすような球状黒鉛鋳鉄は基地組織がオールフェライトであること、黒鉛球状化率が出来る限り高いこと、黒鉛粒数が少なくとも $100/\text{mm}^2$ より多くあること、そして基地中のフェライト結晶粒径が $40\mu\text{m}$ 近傍以下であることが必要だと考えられる。

最後に、本研究は球状黒鉛鋳鉄を製造する際に種々の接種剤(レアアース, レアアースレス)を添加することで、低温環境下における球状黒鉛鋳鉄の靱性改善を狙い行われた。それらの実験結果から、接種処理は球状黒鉛鋳鉄の低温脆性を改善する手段として有効である。

文献

- 1) 井川克也, 新山英輔, 他3名: 材料プロセス工学, (朝倉書店) 第10版, (2007), p.111.
- 2) T.Sekine, K.Shimizu, Y.Takamatu and T.Tazukuri: Proc. of Asian Foundry congress(AFC-11), China, (2011), p.259.
- 3) 井川克也, 新山英輔, 他3名: 材料プロセス工学, (朝倉書店) 第10版, (2007), p.49.
- 4) R. H. McSwain and C. E. Bates: The Metallurgy of Cast Iron, ed. B. Lux et al., Georgi Publishing Company, Switzerland, (1975), p.421.
- 5) 中江秀雄: 鋳造工学, 79 (2007), p.451.
- 6) DIN規格: EN-GJS-400-18U-LT 又は JIS規格: G5502 FCD400-18AL
- 7) 塩田俊雄, 小松眞一郎: 材料, 30, (1981), p.390.

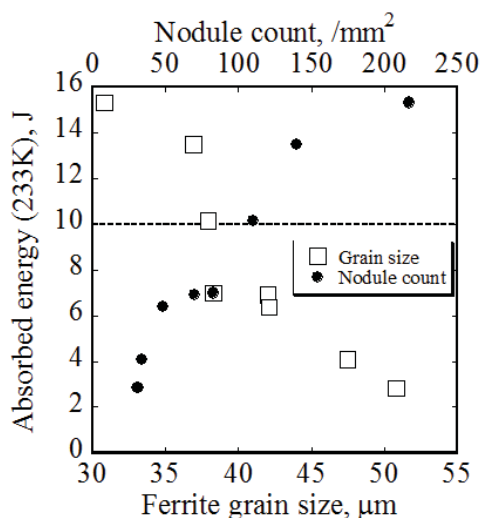


Fig. 5 衝撃吸収エネルギーとフェライト粒径