

論文題目 核融合炉ブランケット固体増殖材料の熱化学・熱物性的研究

氏名 星野 毅

1 序論

核融合炉ブランケット増殖材としてセラミックス増殖材が有望であり、トリチウムインベントリー、高温安定性などのほか、熱物性、蒸発特性も重要な特性として挙げられている。セラミックス増殖材としては、近年、 Li_2ZrO_3 と同様のトリチウム増殖性能がある Li_2TiO_3 が注目されているが、ブランケット設計のための十分な熱物性データは得られていない。特に Li_2TiO_3 は不定比性を持つ化合物に変わることにより、熱物性値、蒸発特性へ大きな影響を与えていると考えられるが、確立した報告は無い。

本研究では、雰囲気制御型高温質量分析計を用い、核融合炉セラミックス増殖材 Li_2ZrO_3 、 Li_2TiO_3 の蒸気圧測定より蒸発特性を評価すると共に、レーザーフラッシュ法、DSCにより熱物性測定を行った。また、熱天秤により Li_2TiO_3 の重量変化を調べ、 Li_2TiO_3 の非化学量論特性の確立を目的とする。

2 実験

・測定試料

試料は Li_2CO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 を出発原料とし、固相法にて合成、単軸加圧成型により円盤状(10mm ϕ)ペレットを作成し測定に使用した。(仮焼:1223K,10h、焼成:1373K,24h)

また Li_2ZrO_3 、 Li_2TiO_3 共に組成の異なる下記のサンプルを合成し、組成の違いによる蒸発特性、熱物性への影響を調べた。

Li_2ZrO_3 : 100 Li_2ZrO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2=1.00$)、95 Li_2ZrO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2=0.95$)、90 Li_2ZrO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2=0.90$)

Li_2TiO_3 : 100 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2=1.00$)、95 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2=0.95$)、90 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2=0.90$)、

80 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2=0.80$)

95,90 Li_2ZrO_3 は Li_2ZrO_3 と ZrO_2 の2相混合物になるのに対し、95,90 Li_2TiO_3 は不定比性をもつ試料になり、80 Li_2TiO_3 の組成では $\text{Li}_{1.793}\text{TiO}_{2.897}$ と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の2相混合物になる。

・重量変化測定

不定比性の重量変化はCahn-1000熱天秤(CAHN INSTRUMENTS, INC. USA)を用いて測定した。粉砕した試料はPt製容器に入れ、表面不純物LiOHを蒸発させるために測定に先立って600°C・8h真空熱処理を行った。還元は、温度：1273K(1000°C)、雰囲気：Ar80%-H₂20%($P_{\text{O}_2}=5 \times 10^{-24}$ atm)、酸化は温度：1073K(800°C)、雰囲気：Ar-O₂($P_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-5}$ atm)、O₂($P_{\text{O}_2}=1$ atm)の条件にて行った。

・蒸気圧測定

装置は雰囲気制御型高温質量分析計を用い、リチウムセラミックスの蒸気圧測定を行った。粉砕した試料はPt製容器に入れ、表面不純物LiOHを蒸発させるために測定に先立って600°C・8h真空熱処理を行った。測定温度範囲は1423K(1150°C)~1573K(1300°C)とし、真空中、D₂雰囲気中の状態で測定を行った。なお装置定数の算出には¹⁰⁷Agを標準物質として利用した。

・熱物性測定

装置は理学電機(株)製レーザーフラッシュ熱定数測定装置(LF-TCM-FA8510B)を用いた。熱拡散率(α)の解析には対数法を、またパルス幅の補正に重心法を用いた。

熱容量測定は、DSCでの測定も行った。測定には(株)パーキンエルマー社製入力補償型示差走査熱量計(Pyris1 DSC)を用い、窒素ガスフロー20ml/min、昇温速度5K/min、保持時間10minで、等温

-昇温-等温を繰り返すステップ測定を①323K~523K、②473~673K、③623~773K の温度範囲で行った。解析にはエンタルピー法を用い、標準試料は α -Al₂O₃を用いた。

熱伝導率(λ)は測定で求めた熱拡散率と熱容量値から $\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$ (ρ : 密度)の関係より算出した。

3 結果と考察

3.1 Li₂TiO₃ の非化学量論特性

・Li₂O の欠損

95Li₂TiO₃ を合成した際に得られるものは、0.916Li₂TiO₃ + 0.017Li₄Ti₅O₁₂ の mixture compound であると Roux は提案[1]しているが、我々は非化学量論的化合物、Li_{1.9}TiO_{2.95} と考えた。XRD 測定の結果、Li₄Ti₅O₁₂ のピークが現れなかったことから、Li₂TiO₃ は Li₂O が欠損しても安定な構造をとることが分かった。

・O の欠損(Ti の還元)

Li₂TiO₃ の還元時の構造は、我々と Kleykamp[2]では Ti が 4 価から 3 価に還元するという点では考え方は同じである。しかしながら、還元後の化学式は、本研究では Li_{2-x}TiO_{3-y} と提案しているのに対し、Kleykamp は Li₂TiO₃ + LiTiO₂ となることを報告している。本研究での還元後の XRD 測定結果からは LiTiO₂ の存在は認められなかった。このように異なる結果になった原因は、本研究では Li₂TiO₃ を還元しているのに対し、Kleykamp は Li₂TiO₃ + 14wt%Li₄Ti₅O₁₂ を還元しており、Li₄Ti₅O₁₂ の存在が還元後の組成に影響を与えていると考えられる。本研究にて Li₄Ti₅O₁₂ を還元し、XRD 測定を行った結果、LiTiO₂ の存在が確認された。

・O の欠損量

100~80Li₂TiO₃ を試料とし、熱天秤にて重量変化を測定した。H₂ 導入により試料が還元され Ti の価数が 4 価から 3 価に変わり、酸素欠陥による重量減少がみられた。また酸化することにより、還元時にできた酸素欠陥に酸素が入るための重量増加がみられた。この重量増加分を O 欠損量とした。

サンプル 1mol あたりの O 欠損量を算出した。この結果より、O 欠損量は TiO₂ 量の多い組成ほど大きく、80Li₂TiO₃ > 90Li₂TiO₃ > 95Li₂TiO₃ > 100Li₂TiO₃ の順となった。80Li₂TiO₃ は Li_{1.793}TiO_{2.897} と Li₄Ti₅O₁₂ の 2 相混合物を還元したことになり、計算値と実験値はよい一致を示した。

3.2 蒸発特性

Li₂ZrO₃、Li₂TiO₃ 共に、真空中より D₂ 雰囲気中の方が Li の蒸気圧が高くなる。特に Li₂TiO₃ は Li が多い組成(100Li₂TiO₃)ほど Li の蒸気圧が高くなり、測定後に試料が白色から深青色になる変化がみられた。このことから、D₂ 導入により還元反応が起こり、不定比な組成の化合物へと変化していることが推測でき、組成の違いによる Li の蒸気圧変化は不定比性の影響を受けていると考えられる。D₂ 導入により還元した Li₂TiO₃ を酸化することにより Li の蒸気圧は真空中の値より若干低くなる。還元雰囲気では Li が蒸発し、Li₂O/TiO₂ 比が測定前より小さくなるためであることが分かった。

3.3 高温熱物性

・熱拡散率

100~80Li₂TiO₃ の熱拡散率は、不定比の増大(Li₂O/TiO₂ 組成比の低下)につれて低下した。これは、95,90Li₂TiO₃ では不定比の増加によって、欠陥構造を生成しフォノン散乱が増すためであり、また 80Li₂TiO₃ では Li₄Ti₅O₁₂ の生成が、熱拡散率の低下に影響したと考えられる。100~80Li₂TiO₃ の熱拡散率の逆数の温度依存性をとると、700K 付近から明らかに勾配に屈曲がみられた。この挙動について調べるため、高温 X 線回折により構造解析と格子定数の算出を行った。700~800K において Li₂TiO₃ の β 角は急激な増加を示した。このように、700K 付近で構造に歪みが生じ、熱拡散率の温度依存性に影響したものと考えられる。

・熱容量

100Li₂TiO₃の測定値はChristensenらの値[3]やJANAFの熱化学表のデータ[4]と±1%以内で一致した。また、95Li₂TiO₃の測定値は、ほぼ同組成の試料を用いているKleykampの値[2]とよい一致を示した。

これらの不定比試料では1molあたりに含まれる原子数が異なるため、熱容量を比較するには同一の原子数に対する熱容量に直す必要がある。そこで、モル熱容量をそれぞれのモル当たりの相対原子数で割った相対モル熱容量を計算した。各試料わずかであるが熱容量に差が見られ、80Li₂TiO₃>90,95Li₂TiO₃>100Li₂TiO₃となり、不定比組成試料の方が定比の試料よりも熱容量が高くなった。この傾向は特に高温になるほど顕著であり、不定比組成による非調和性の増大によるものと解釈される。

・熱伝導率

熱伝導率(λ)、熱容量値(C_p)、密度($\rho=3.43\text{ g/cm}^3$)より、 $\lambda = \alpha C_p \rho$ の関係式から熱伝導率を算出した。300Kでの熱伝導率は、定比のLi₂TiO₃試料が $3.3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を示し、最高であった。不定比の増大により熱伝導率は減少し、80Li₂TiO₃では44%減少し、 $1.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を示した。300Kにおける熱伝導率の値を文献値と比較すると100Li₂TiO₃は同組成である斉藤らの測定値(83% T.D.)[5]と比べ14%高い値を示した。また、95Li₂TiO₃は同組成のRoux(87% T.D.)らによる測定値[6]と比べ約35%低い値を示した。この理由としては、斉藤ら、Rouxが使用したサンプルは、ホットプレス法を用いて成型したものであり、成型方法の違いが大きな影響を与えていると考えられるが、詳しい機構の解明は今後の研究の課題である。

4 結論

Li₂ZrO₃、Li₂TiO₃は核融合炉ブランケット増殖材として有望視されている。核融合炉の設計において、熱物性値、蒸発特性評価は重要であるが、確立した報告は無く、特にLi₂TiO₃については研究者間のばらつきが大きい。本研究ではLi₂TiO₃の結晶構造に着目し、XRD、熱天秤による還元、酸化の測定を行うことにより、Li₂TiO₃はLi_{2-x}TiO_{3-y}の化学式で示される非化学量論的化合物であることを初めて解明した。

また、不定比の増大につれて熱伝導率が低下する、100Li₂TiO₃のLi平衡蒸気圧は他のサンプルよりも高い値を示すなどの結果になり、現在までの研究者間の測定値のばらつきがLi₂TiO₃の非化学量論性と大きな関係があることを示すと共に、信頼性の高い値を確立した。

以上の新たに発見された構造変化に関する結果、信頼性の高い物性値を得たことは、今後の核融合炉の開発・設計において重要な情報を提供することができたと言える。

Reference

- [1] N. Roux, Proc.Sixth International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, October 22-24, 1997, Mito City, Japan (1998) 139
- [2] H.Kleykamp, Proc.10th International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, October 22-24, 2001, Karlsruhe, Germany (2001)
- [3] A.U. Christensen, K.C Conway, K.K. Kelly, Report BMRI-5565, (1960)
- [4] M.W. Chase, Jr (ed): NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th ed. (1998) 1450.
- [5] S. Saito, K. Tsuchiya, H. Kawamura, T. Terai and S. Tanaka, J. Nucl. Mater. 253 (1998) 213
- [6] N. Roux, J. Avon, A. Floreancig, J. Mougin, B. Rtasneur, S. Ravel, Proc.4th Int. Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, Kyoto, 1995.