

論文の内容の要旨

論文題目

液体リチウム用ホットトラップ材における窒素および水素のトラップ挙動とモデリング

指導教員： 寺井隆幸教授 鈴木晶大准教授

学籍番号： 077174 八木重郎

1. 序言

将来のエネルギー源として期待されている D-T 核融合炉では、極めて高エネルギーの中性子が発生するため、炉材料の中性子損傷を理解する必要がある。そのため現在 IFMIF（国際核融合材料照射施設）の建設が計画されており、この中で熔融 Li は高速流となって重水素ビームのターゲットになる[1]。さらに熔融 Li は核融合炉において、トリチウム増殖と冷却を兼担する液体増殖ブランケット材料としても期待されている。

Li 中の主要な非金属不純物としては H, C, N, O があり、構造材に対する腐食抑制などを目的として、IFMIF の設計においてはこれらの不純物の濃度が何れも 10wt. ppm 以下に設定されている[1]。このうち C, O は Li の融点直上での溶解量が 10wt. ppm 以下であるため、コールドトラップによって十分低減できる一方で、H, N は同じ手法では目標より 1, 2 桁高い濃度までしか低減できず、別手法が必要となる。その手法としては、ホットトラップ法が有力であり、N については Ti, H については Y が有力な候補元素である。

現在までに Ti により N が回収できること、さらに N の拡散係数の大きい Fe を Ti と合金化することで、効率的な回収が達成できることが報告されている[2, 3]。しかし、トラップ材内部での窒素挙動に対する定量的な理解はされて

おらず、長期的な回収を行うためにも内部挙動を解明・モデル化する必要がある。

そこで本研究では、Fe-Ti 合金の内部での窒素挙動を水素トラップ材である Y とともに解明・モデル化することを目的とした。

2. イットリウム中の水素挙動

2.1 水素トラップのその場観察手法

BCC 構造の金属中では H は拡散係数が大きく、中でも Fe は拡散係数が大きいこと、Li 中や水素雰囲気中で酸化物・窒化物を生成しにくいこと、Li との共存性に優れること、といった特長をもっている。そこで、図 1 左に示す透過型水素濃度測定装置を開発した[4]。図 1 右に示す真空系に接続することで、Li に H₂、D₂ ガスを導入出来るとともに、透過した水素同位体を真空計や質量分析計を用いて定量できる。

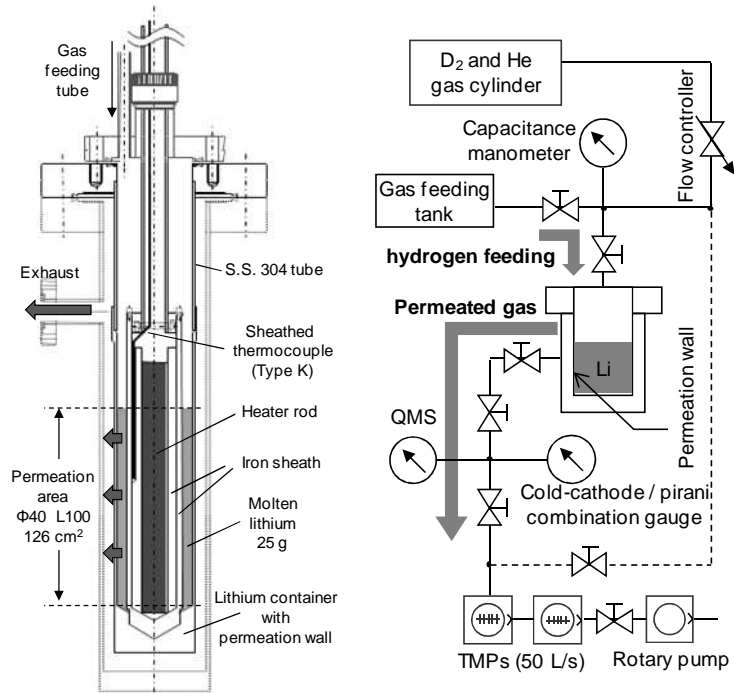


図1: 透過型リチウム中水素濃度測定装置
左: 透過壁の周辺 右: 接続の概略

この装置の Li 中に Y を浸漬することにより Y の水素トラップ、すなわち Li 中水素濃度の低下を直接観察することが可能となる。

2.2 Li 中での Y の水素回収

上記装置を利用した 873 K における Li 中での Y による水素回収経過を図 2 に示す[5]。(時間)^{1/2} に対する濃度変化は直線的であり、拡散が律速過程であることが分かる。

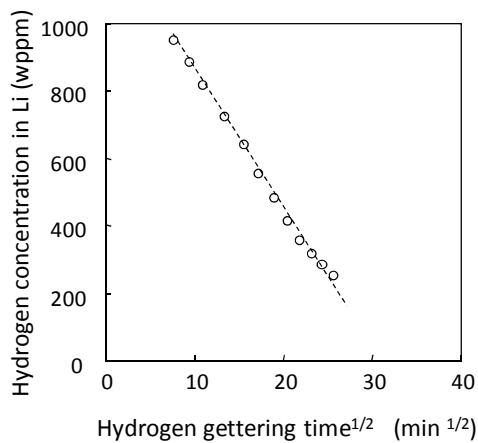


図 2: Y 浸漬による Li 中水素のホットトラップ

2.3 Y 中での水素拡散係数の推定

2.2 の結果に対して水素拡散係数と Y 表面の水素濃度を一定とする一次元拡散モデルでフィッティングを行った。表面水素濃度を YH₂ 相当、拡散係数を 2×10^{-12} m²/s とすると図 2 破線で示す濃度変化が算出され、実験結果がよく再現される。Fisher ら[6]によると Y の 873 K での水素拡散係数は 8×10^{-12} m²/s であり、算出した拡散係数と同程度といえ、Li 中での Y による水素回収はトラップ材内部での水素拡散が律速過程とわかる。

3. Fe-Ti 合金内での窒素の拡散

3.1 リチウム中での窒素吸収

Fe-Ti 合金を用いた Li 中での窒素回収は、Ar 雰囲気としたステンレスポット内に Mo ルツボもしくは純鉄製のキャプセルを設置し、その中で溶解した Li に 873 K で合金板を浸漬することで行った。一例として Ti を 7.5at%含有した

合金 (Fe-7.5Ti、以下同様に略記) を用いた窒素濃度の低減を図 3 に示す。この回収反応を(時間)^{1/2} に対して整理し、回収速度係数として算出した結果を図 4 に示す。反応速度係数は合金中 Ti 濃度が 5%強で飽和する傾向を有しており、これが Ti 固溶の α Fe 単相の組織に Fe₂Ti 相が析出する濃度と一致していることから、各相での窒素拡散が複合した結果と推測される。

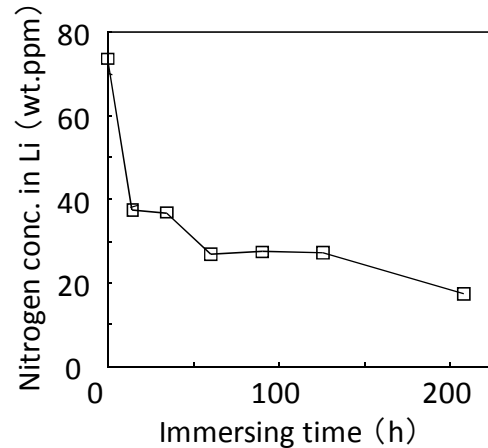


図 3: Fe-7.5Ti 合金によるリチウム中窒素のホットトラップ (Li: 25 g Fe-7.5Ti: 40x10x1 mm 3 枚)

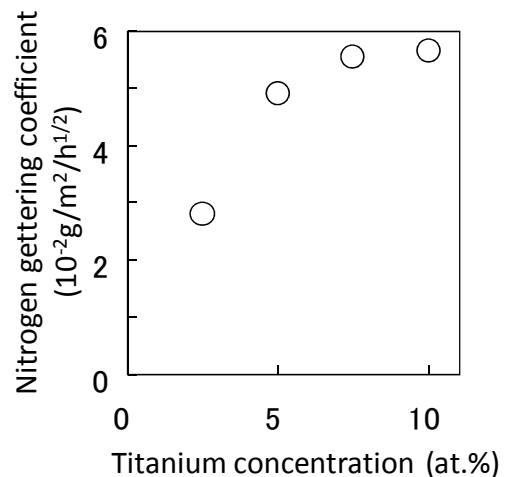


図 4: Fe-Ti 合金の窒素回収速度係数の Ti 濃度依存性

3.2 ガス中での窒素吸収

Fe-Ti 合金内部での窒素拡散挙動を解明するため、これらの合金板を NH₃/H₂ 混合ガス雰囲気 (NH₃ 濃度 18%、1 気圧) とした熱天秤内で加

熱し、窒素吸収挙動を観察した。 α Fe 単相の試料として Fe-5Ti、Fe₂Ti 単相の試料として Fe-28Ti、それらの混合組織の試料として Fe-10Ti を利用した。結果を図 5 に示す。

Fe-28Ti の質量増加速度は Fe-5Ti や Fe-10Ti と同程度ではあるが、Ti 濃度が高いことから Fe₂Ti 相の窒素拡散が低速であることが推測される。また Fe-10Ti の質量増加は短期的にはほぼ Fe-5Ti と同様である一方、最終的な質量増加量はチタン濃度に応じて大きくなっており、 α Fe 相を拡散した N が遅れて Fe₂Ti 相に侵入している結果と考えられる。

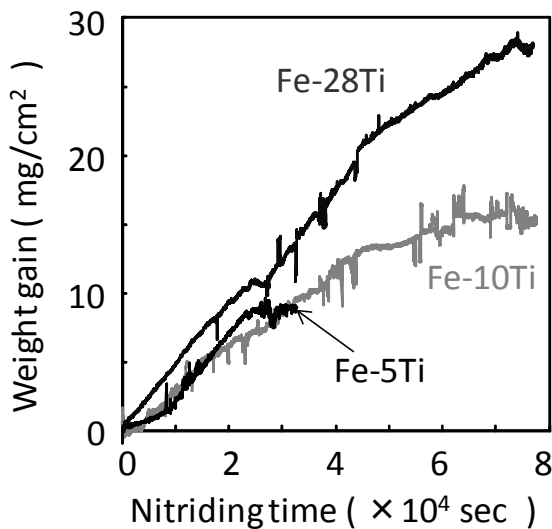


図 5： Fe-Ti 合金のガス窒化による質量変化

3.3 各組織での窒素拡散

図 5 にて示した質量変化に対してフィッティングを行った。表面濃度が 1.3×10^4 秒の時定数で飽和すること、拡散係数を N/Ti 比が 1 以上の場合に $1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、それ以下の濃度の場合 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の拡散速度係数をもつ仮定した場合、実験値とよい一致を示した。結果を実験データとともに図 6 に示す。高濃度側における窒素拡散は純鉄中の窒素の拡散係数[7]と同等の値であり、高窒素濃度においては Fe との合金化によって拡散が高速化していることが確認できる。

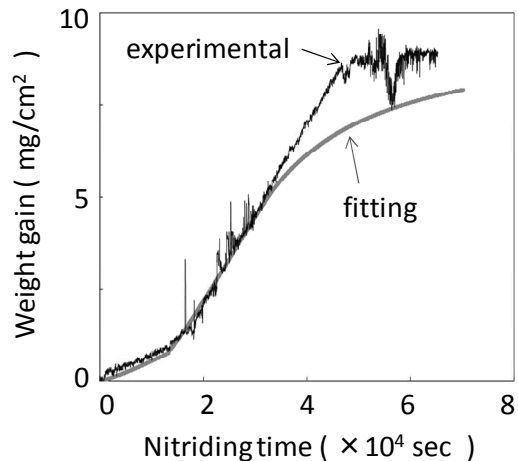


図 6： Fe-5Ti 合金のガス窒化とモデル化によるフィッティング

続いて Fe₂Ti 相での拡散に対しても表面に対して上記と同じ時定数を想定してフィッティングを行った。この場合、窒素拡散係数を $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ とするとよい一致を示した。結果を図 7 中に実測データとともに示す。純 Ti の同温での拡散係数は $5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ と報告されており[7]、合金化によって拡散が高速化していることが分かる。

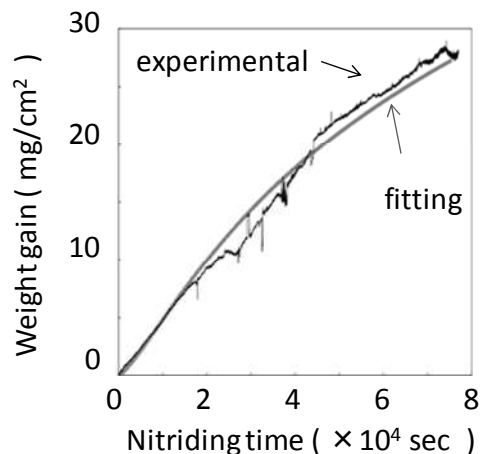


図 7： Fe-28Ti 合金のガス窒化による質量変化

3.4 二相状態での窒素拡散

Fe-10Ti 合金の窒化においては、窒素は α 鉄相を拡散侵入し、順次 Fe₂Ti 相内に侵入していく、という挙動が予想される。実際に図 5 において示した窒化挙動は内部のチタンまで比較的速やかにかつ有効に利用されていることを

示しており、合金化が有効に機能していることが分かる。

4 セルオートマトン(CA)によるモデル化

4.1 イットリウム合金中の水素拡散

Fisher らは Y と Nb の合金化し、その組織における水素拡散係数を測定した[6]。この合金は島構造を有しており、CA モデルによって拡散速度のイットリウム中との比の推定を行うと、実測値の 1.5 または 2.4 に対して 2.4~2.8 と良い一致を示した。

4.2 Fe-Ti 合金中の窒素拡散

Fe-Ti 合金のガス窒化挙動をもとに、合金内部での窒素拡散の CA モデルを構築した。複合組織である Fe-10Ti 合金のガス窒化挙動に関しても再現が可能であった。結果を図 8 に示す。

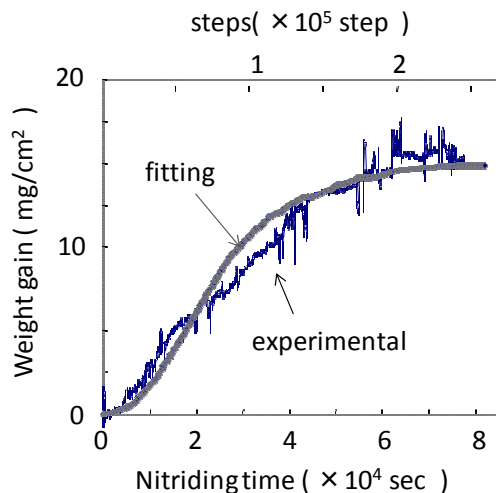


図 8 : Fe-10Ti 合金の CA 法によるフィッティング

5. 総合討論

5.1 IFMIF におけるトラップ系の試算

3.1 において得られた Li 中窒素の回収速度係数をもとに、IFMIF の 1/3 スケールのループを建設する IFMIF-EVEDA (IFMIF 工学実証設計活動) における窒素純化系の試算を行った。Li 重量 2.5 t に対して初期不純物窒素濃度を 100wppm と推定し、トラップ材を Fe-5Ti 合金粒 (粒径 200 μ m) 100 kg とすれば、初期の窒

素濃度低減にかかる時間 (<100 h) および総吸収可能量 (>1 kg) とともに要求を満たすと計算された。

5.2 透過による水素同位体濃度測定

本研究で作製した水素透過装置は質量分析計の併用により数 wppm の精度で重水素の定量が可能であり[10]、透過壁の外部を高純度 He ガスでスイープし、透過ガスを電離箱で測定することで、appb オーダーのトリチウムに対しても定量が可能である。IFMIF においては注入する D、副反応により生成する T などを対象とした水素同位体のセンサーが必要であり、長時間の安定性も有する本体系は非常に有望である。また、Y に対する O や N の汚染の影響を定量的に評価することは水素トラップの長期的な挙動を予測するためにも必要であり、本装置が Li 中水素濃度変化のその場観察を可能とすることはさらなる研究において非常に有用である[5,10]。

参考文献

- [1]H. Nakamura et al., J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 202
- [2]T. Sakurai et al., J. Nucl. Mater., 307-311 (2002) 1380
- [3]S. Hirakane et al., Fusion Eng. Des., 81 (2006) 665
- [4]J. Yagi et al., ICFRM-14 (2007)
- [5]J. Yagi et al., Japan-China Tritium Workshop (2008)
- [6]P. W. Fisher et al., J. Nucl. Mater., 122-123 (1984) 1536
- [7]日本金属学会, 金属データブック 改定 3 版, 丸善(1993)
- [8]M. Kinoshita et al., Fusion Eng. Des., 81 (2006) 567
- [9]J. Yagi et al., 核融合エネルギー連合講演会 (2008)
- [10] J. Yagi et al., Fusion Eng. Des., 84 (2009) 1993