

論文の内容の要旨

論文題目 Study of the Chemical Behavior of Erbium Oxide in Liquid Lithium for Nuclear Fusion Blanket Application

(核融合ブランケット開発のための酸化エルビウムの液体リチウム中化学挙動研究)

氏名 名倉 勝

1. 研究背景

ブランケットは核融合炉の中で重要な機器であり、数多くのブランケットシステムが提案されている。その中で液体 Li ブランケットシステムは Li 自体の高いトリチウム(T)増殖率と軽さから、有望なブランケットシステムと考えられている。このブランケットシステムでは Li の流れが外部磁場との間の相互作用により流れと反対方向に力を受ける。これは流れに対する圧力損失として働き、MHD(Magneto Hydrodynamic)圧力損失と呼ばれる。この MHD 圧力損失は Li の流れる配管内面に絶縁コーティングを施し、Li と配管を絶縁することによって軽減出来る。この絶縁コーティングは MHD コーティングと呼ばれ、重要課題として開発が進められている。

これまでにコーティング材料候補の Li 浸漬試験が行われてきたが、その中で酸化エルビウム(Er_2O_3)が高い耐食性を示しており、有望な材料とされてきた。しかし、 Er_2O_3 を高温の Li に長時間浸漬した際にどのような化学反応が起こりうるのかは明らかにされておらず、幅広い環境での化学挙動を解明しなければならない。そこで本研究では主に焼結体を用いて Er_2O_3 の Li 中の化学挙動を調べ、さらに防食方法について検討・実証を行った。研究の流れは下記のとおりである。① Er_2O_3 焼結体を Li に浸漬し、どのような反応が起こるか明らかにする。②腐食反応のメカニズムを明らかにする。③腐食反応によって MHD コーティングの絶縁性にどのような影響が生じるのか評価する。④流動および温度勾配下で腐食試験を行うための流動試験装置を設計・製作し、流動腐食試験を行う。⑤腐食メカニズムの理解に基づいた防食方法の検討を行う。これらの試験を通して Er_2O_3 の Li 中の化学挙動を明らかにし、核融合ブランケット内で用いるための化学的な条件を検討することを目的とする。

2. Er_2O_3 と高温 Li との化学反応

はじめに Er_2O_3 が高温 Li とどのように反応するのかを明らかにするため、 Er_2O_3 焼結体の静止 Li への浸漬試験を行った。試験片は一定時間浸漬した後に Li から取り出され、各種分析機器を用いた分析が行われた。試験片の XRD スペクトルを Fig.1 に示す。腐食後の試験片の XRD スペクトルには新たな物質のピークが現れていたが、既存のデータとの比較によりこのスペクトルは LiErO_2 のものだと推測された。そこで LiErO_2 を別途合成し、ピー

クパターンの比較を行ったところ、腐食試験片のピークパターンと良い一致を見せた。このことから、 LiErO_2 が Er_2O_3 上に生成していることを確かめられた。

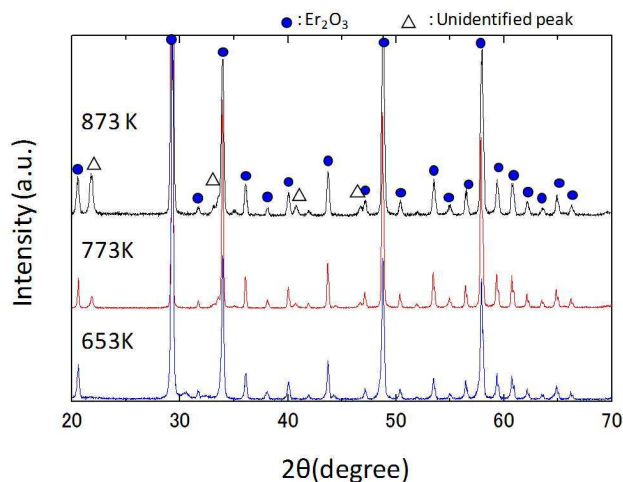


Fig.1. 腐食試験後の XRD スペクトル

3. 腐食反応メカニズムの解明

LiErO_2 が生成する反応をより詳しく調べるために静止 Li への浸漬試験を様々な条件で行った。 Li 中の O 濃度を変化させて浸漬試験を行ったところ、高い O 濃度ほど反応が進むことが確かめられた。Fig.2 に各条件で浸漬した試験片の SEM 観察像を示す。そして次に時間を変化させて Li 浸漬試験を行ったところ、腐食反応速度は Li 中の O 濃度の一次反応を仮定した式と良い一致を見せた。これらのことから、 LiErO_2 は $\text{Er}_2\text{O}_3 + 2\text{Li} + \text{O}(\text{Li}) \rightarrow 2\text{LiErO}_2$ という反応式で生成していると考えられる。

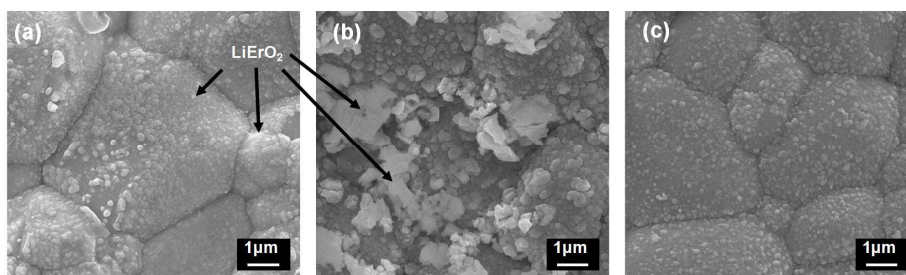


Fig.2. 各種 O 濃度における腐食試験後の試験片
(a)通常試験 (b)高 O 濃度試験 (c)低 O 濃度試験

4. LiErO_2 の合成と電気抵抗測定

Er_2O_3 は Li 中で LiErO_2 を生成することが本研究により明らかになった。しかし LiErO_2

の研究例が少ないために、その生成が MHD コーティングにどのような影響を与えるかが明らかでない。LiErO₂の物性、特に電気抵抗率が MHD コーティングの絶縁性を損なう可能性があり、LiErO₂を新たに合成して物性を確かめた。まずは報告例がある固相焼結法を用いて LiErO₂の合成を試みたが、純粋な LiErO₂を得ることが出来なかった。そこで、新たに液体金属 Li 中で合成する方法を考案して合成を試みたところ、XRD の分析においては比較的純度の良いと考えられる LiErO₂が得られた。

この LiErO₂をペレット状に成形して電気抵抗値を測定したところ、Er₂O₃よりも3桁以上小さいことが分かった。Fig.3 に他の絶縁材料との比較を示す。そのため、腐食が進み Er₂O₃が LiErO₂に変化すると電気抵抗値が著しく減少してしまうと考えられる。

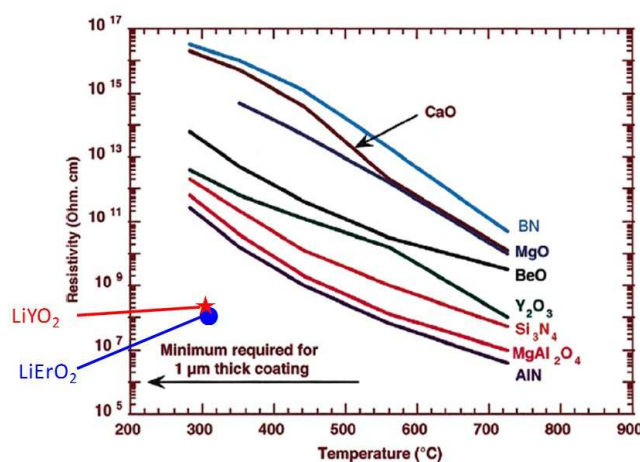


Fig.3. 今回測定された LiErO₂の電気抵抗値と他の絶縁材料との比較

5. 流動 Li 腐食試験

高速増殖炉や超臨界水プラントといった高温液体における材料腐食研究の分野では流体中の温度分布と流速が大きな影響を及ぼすことが知られている。特に、温度勾配に応じた物質移動は材料腐食の問題になることが多い。そこで、材料腐食試験用の小型 Li 循環装置を設計し、大きな温度勾配が存在する流動腐食試験を行うことで実機に近い環境での腐食挙動を確かめた。Fig.4 に今回設計・製作した Li 循環装置の設計図を示す。

2回の流動 Li 中腐食試験を行ったところ大きな質量移行は観察されず、静止 Li 中の腐食試験と同様に LiErO₂の生成が試験片に生じた主な変化であった。また、一部の試験においては生成した LiErO₂が流動によって浸食された形跡が SEM により観察された。つまり、流動環境においても LiErO₂の生成が Er₂O₃の Li 中腐食の問題となることがわかる。

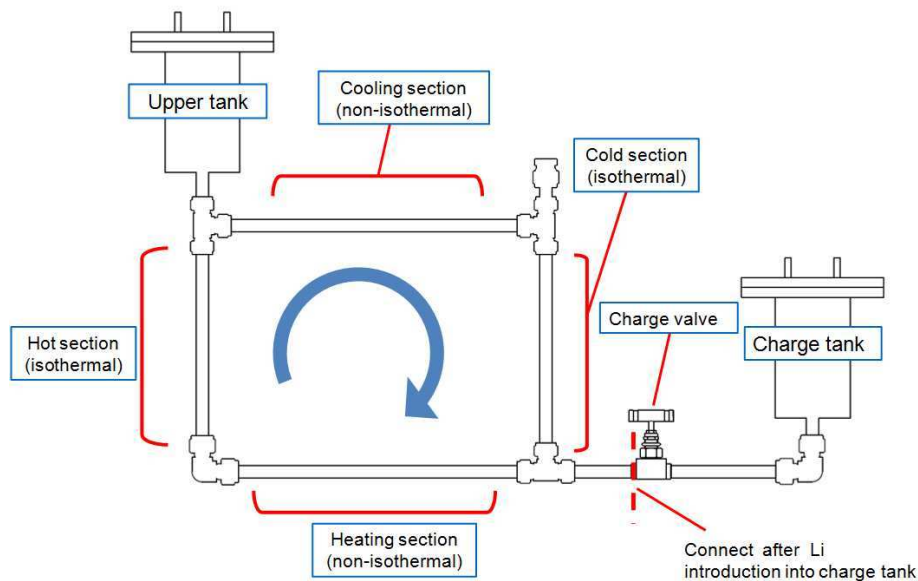


Fig.4. Li 循環装置の設計図

6. 防食方法の検討と実証

流動と温度勾配のある環境においても Er_2O_3 は LiErO_2 を生成するのが主要な化学挙動であり、 LiErO_2 の生成は電気絶縁性の減少あるいはコーティングの浸食を招く。また、 LiErO_2 の生成反応式は Li 中の O 濃度が低いほどこの反応が抑えられることを示している。そこで、Li 中の O 濃度を低減することにより、腐食が抑えられるかどうかの検討を行った。金属イットリウム(Y)を加えた Li 浸漬試験や低 O 濃度 Li への複数回の浸漬試験を行ったところ、適切な O 濃度領域であれば Er_2O_3 は化学的に安定であり、O 濃度に応じて Er から Er_2O_3 への変化、および LiErO_2 から Er_2O_3 への変化が容易に生じることがわかった。そのため、Li 中の O 濃度をコントロールすることで Er_2O_3 を安定にし、防食することが出来る。

これらの知見を踏まえて、自然対流 Li においても O を低減による Er_2O_3 の防食が可能か実証試験を行った。この試験で用いた Li 循環装置はこれまでに製作したものと同様の設計に O 回収ベッドを新たに設置したものである。取りだした試験片を分析すると腐食がある程度軽減されていた。Fig.5 に試験片の腐食量の比較を示すが、O 回収ベッドをつけることにより、腐食が抑制されていることがわかる。つまり温度勾配と流動が存在する環境においても Li 中の O を適切にコントロールすることで LiErO_2 の生成を抑えることが可能であり、 Er_2O_3 コーティングの健全性を保つことができることが示された。

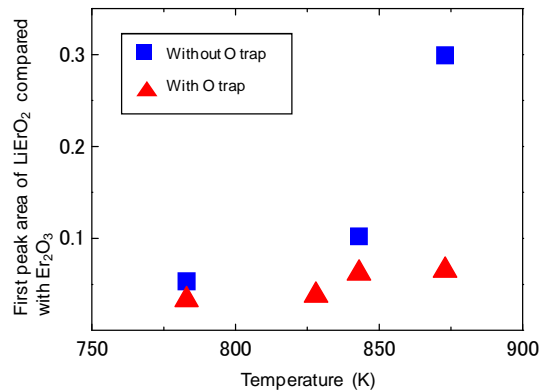


Fig.5. 流動防食試験の結果

7. 成膜とブランケットシステム実機に関する検討

最後にコーティングを用いた腐食試験を行い、成膜手法や実機における検討を行った。コーティングには腐食以外にも熱サイクルによる割れやコーティング-基板界面の腐食などが存在するため、今後の MHD コーティング研究は成膜手法や成膜条件が重要な課題となってくる。実際に V 合金に成膜した Er_2O_3 コーティングの浸漬試験を行ったところ、多量の剥離が観察された。そこで本研究で解明された Li 中の Er_2O_3 の化学挙動を踏まえ、新しい成膜手法の検討を行った。その一つとして Er を Li 中で酸化させるという新たな成膜手法に関する初等的な試験を本研究で行ったところ、 Er_2O_3 層の生成が確認され今後の開発に繋がる可能性があることがわかった。また、その一方でブランケットの運転条件や O 濃度制御方法に関する調査を行い、今後の核融合リチウムブランケットシステム開発に必要な検討を行った。

8. まとめ

本論文では核融合リチウムブランケットに用いられる MHD コーティング用の絶縁素材として、 Er_2O_3 の Li 中化学挙動の研究を行った。まず、 Er_2O_3 は高温の Li 中で LiErO_2 を生成し、その反応式の検討を行った。そして、 LiErO_2 の生成はコーティングの絶縁性能に致命的な影響を与える可能性があることが示された。これらのことから核融合リチウムブランケットで Er_2O_3 を扱う際の防食方法、成膜方法と実機での運転条件を検討して提言としてまとめた。