

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	小特集 核融合炉ブランケット燃料増殖材・冷却材中の材料の共存性 4. 共存性研究の最前線 4.2 フッ化物系溶融塩の中の酸化反応ー溶融塩ブランケットの共存性ー
Title	Compatibility of materials in fusion blanket systems, 4.2 Oxidation in Molten Fluoride Salt
著者(和文)	近藤 正聡, 鈴木 晶大, 長坂 琢也, 寺井 隆幸, 相良 明男
Authors	Masatoshi kondo, Akihiro Suzuki, Takuya Nagasaka, Takayuki Terai, Akio Sagara
出典 / Citation	プラズマ核融合学会誌, Vol. 86, No. 7, pp. 402-407
Citation(English)	The Journal of Plasma and Fusion Research, Vol. 86, No. 7, pp. 402-407
発行日 / Pub. date	2010, 7
URL	http://www.jspf.or.jp/
権利情報 / Copyright	本著作物の著作権はプラズマ・核融合学会に帰属します。 Copyright (c) 2010 Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research.



小特集 核融合炉ブランケット燃料増殖材・冷却材中の材料の共存性

4. 共存性研究の最前線

4.2 フッ化物系溶融塩の中の酸化反応—溶融塩ブランケットの共存性—

近藤正聡, 鈴木晶大¹⁾, 長坂琢也, 寺井隆幸¹⁾, 相良明男

核融合科学研究所, ¹⁾東京大学

(原稿受付: 2010年6月1日)

ここでは、フッ化物溶融塩 Flibe (LiF-BeF₂) と Flinak (LiF-NaF-KF) に関する化学純度管理, 材料の共存性とその改善策について纏める。最近の成果として高純度化した溶融塩を用いたことにより明確となった溶存非金属不純物の腐食への影響について, その手順の詳細や過去の研究成果も含めて報告する。さらに, 現行のブランケット設計に関する共存性の検討について考察する。

Keywords:

Molten salt, Flibe, Flinak, electro refining, electrochemical corrosion, oxidation, Gibbs free energy

4.2.1 はじめに

フッ化物系溶融塩は, 米国 MSRE プログラム [1] で溶融塩炉の燃料兼冷却材として検討されてきた。核融合炉では, 中性子増殖材であるリチウム (Li) と中性子増殖材であるベリリウム (Be) を, 液体中に同時に持つという特性を生かし, FFHR [2] の燃料増殖材兼冷却材として期待されている。

溶融塩 Flibe (LiF-BeF₂) については, その化学挙動なども含めて, 本誌の2009年85号に詳しく掲載されているため, 参照願いたい。もう1つの溶融塩 Flinak については, 本誌初登場のため, ここで少し詳しく説明する。Flibe と Flinak の物性値は, 表1に示すように非常に近い値を示す。そのため, Flinak は熱交換用液体のほか, Flibe のシミュラント (模擬流体) として重宝されている。また, Flibe そのものも液体増殖材として検討されている。

本節では, 溶融塩 Flibe と Flinak の精製に関する研究と, その精製した溶融塩を用いた腐食試験等に関して, 過去の研究を参照しながら最近の成果も交え解説する。それにあわせて, 現在鋭意進められているブランケットの設計における共存性対策についても後半に解説する。

表1 溶融塩 Flibe と Flinak の物性値 (900 K の場合) [3]。

	密度 (kg/m ³)	粘性率 (mPa·s)	熱伝導率 (W/m·K)	電気抵抗率 (μΩ·cm)	プラントル数 —
Flibe (66LiF-34BeF ₂)	1951	2.7	1	4.34×10 ⁵	6.4
Flinak (LiF-NaF-KF)	2073	4.1	1.2	7.09×10 ⁵	6.43

4.2.2 不純物を含まない溶融塩と材料との共存性に関する予測

溶融塩 Flibe (LiF-BeF₂), Flinak (LiF-NaF-KF) は, それらが熱力学的に安定な塩の混合物である。フッ化物の自由生成エネルギーを図1に示す。溶融塩の成分を mF, 例えば金属材料の成分 M とした場合の単純な化学反応を



とすると, その反応前後の自由エネルギーを ΔG_{mf} (左辺) と ΔG_{MF} (右辺) と表すことができ, これはほとんどの場合で

$$\Delta G_{mf} < \Delta G_{MF} \quad (2)$$

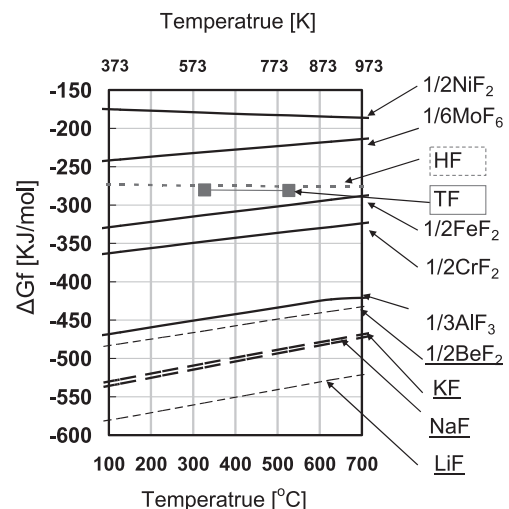


図1 フッ化物のギブス標準自由生成エネルギー。

4.2 Oxidation in Molten Fluoride Salt

KONDO Masatoshi, SUZUKI Akihiro, NAGASAKA Takuya, TERAJ Takayuki and SAGARA Akio

corresponding author's e-mail: kondo.masatoshi@nifs.ac.jp

であり、その差も大きいことを考慮すると、平衡反応を考慮しても、共存性は良好である。

しかし、中性子照射下の溶融塩は、リチウムがトリチウムに核変換されることにより生じる TF が溶存することにより、材料にとって反応性の高い非金属不純物となる可能性がある。例えば、現在有望視されている低放射化フェライト鋼（主な構成元素、Fe, Cr, W）では、Fe や Cr がフッ化される可能性がある。実際は、この他に、水分などが溶存することもわかっており[3]、フッ化物浴中で鋼材は酸化腐食も起こすことがわかっている。

4.2.3 溶融塩の高純度化

核融合科学研究所では、これら2つの溶融塩に対して溶存する水分と HF の測定方法を、美交化学株式会社との共同研究により確立し、その後の高純度化のプロセスに活用した。溶存水分に関しては、カールフィッシャー測定法を用いた[5]。これは、不活性パージガス中で粉末状にした Flibe や Flinak を 300℃ 程度まで熱して、放出される水分を滴定により調べる方法である。溶存 HF に関しては、同様に粉末状にしたものを、エタノール中に浸漬させ、溶出するフッ素量を滴定し求めた[5]。

次に高純度化のプロセスであるが、実験で用いる少量の溶融塩 Flibe の高純度化を、東京大学ではフッ化水素および水素ガス吹き込みにより実施してきた[6]。これは、溶融塩中に存在する金属酸化物を次のようにフッ化し



次に水素ガスを吹き込むことにより、このフッ化物を次のように還元し



これら、(3)式と(4)式の間に発生したガス H_2O や HF は、パージガスを通じて浴中から放出させる。金属不純物は溶融塩の温度を下げて固化させる際に、外側からゆっくりと温度を下げることにより容器のふちに析出させて、固化後のやすりで削り除去した。図2に、この方法による精製前後の溶融塩 Flibe の写真を示す。

この方法は、確実に不純物濃度を下げることができるが、固化した溶融塩を砕いて、そのかけらをひとつひとつ

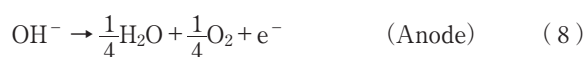


図2 還元性ガス吹き込みによる高純度化した溶融塩 Flibe（東京大学で実施）。

やすりで磨く必要があるために手間がかかる点と、放出されきれなかった HF や H_2O が残存してしまう点が課題であった。

次の方法は、電解精製と呼ばれる方法である[8]（図3）。溶融塩中に溶存する非金属不純物は、浴中に浸漬した電極表面の酸化（アノード）および還元反応（カソード）により、ガスとして析出させ、パージガスとして吹き込んでいるアルゴンガスにより回収する。

溶存している非金属不純物は、主に次の(5)式から(9)式の反応により、ガスとして電極表面で析出しパージガスを通じて回収される。



金属酸化物については、例えばニッケルの酸化物の場合は、次のように還元される。



この際、電極にカーボンを用いたが、カーボンの酸化反応が次のように生じてしまい、若干の炭素が浴中に残存する。

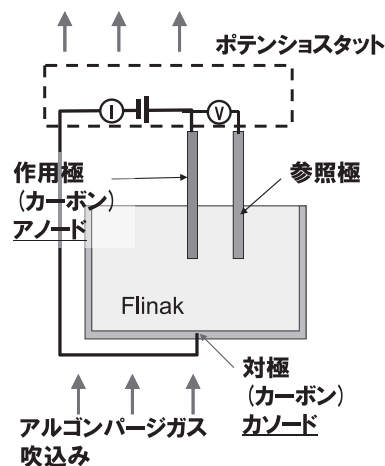


図3 Flinak の電解精製（株式会社三徳と核融合研との共同研究）。

この電解精製の結果としては、空気中で混合溶融した溶融塩 Flinak 中の水分等を除去することはできた。空気中で混合溶融することにより含んだ水分量はおよそ 16 wt% に達し、これには固化した際に表面に潮解反応により付着した付着水等も含まれていると思われるが、この電解精製により 40 wppm 程度にまで軽減することができた。また、HF 濃度に関しては、10 wppm 以下に抑えることができた。図 4 に、この方法による精製前後の溶融塩 Flinak の写真を示す。

4.2.4 非金属不純物による鋼材の腐食

これまで、不純物の種類と除去の仕方について説明してきたが、実際のその不純物がどのように腐食に作用するかについて説明する。

溶融塩 Flibe に関しては、低放射化マルテンサイト鋼 JLF-1 (Fe-9Cr-2W-0.1C) (JOYO HEAT) の腐食特性が調べられている。水分とフッ化水素と両方が溶存した場合には、酸素の影響の方が大きい可能性があることは示唆されてきた [8]。このことについては、溶融塩浴中の水分、HF ガス (TF ガスの化学的模擬) をしたガス雰囲気中の試験によって、調べられている [9]。図 5 は、550℃ のフッ化水素ガス (He-0.055H₂O-0.0016O₂-0.96HF (mol%)) 中と Flibe 中に保持した JLF-1 鋼の表面 SEM 像である (この際の洗浄方法等は、第 3 章を参照のこと)。それぞれ類似した腐食生成物が形成されていることがわかっていて、この表面の XPS 分析の結果を図 5 に示す。図 6 (a) は、550℃ の Flibe 中に 2003 時間浸漬した表面の XPS 分析結果 (SiO₂ の場合のスパッタースピード 4.87 nm/min) であり、図 6 (b) は He-0.055H₂O-0.0016O₂-0.96HF (mol%) 中のガス雰囲気 (550℃) に 2.5 時間保持したものである。これらの結果は共通し

て、表層の酸素量の富化を表している。つまり、酸素、水分濃度に比べて HF 濃度が 16 倍程度高い場合でも、腐食は酸化が支配的であることが報告されている。

この酸化腐食に関しては、Flinak に関しても報告されている [5]。前節で紹介した 16 wt% 程度の水分を含む溶融塩中に低放射化マルテンサイト鋼を、250 時間浸漬した結果、図 7 に示すような、二重の酸化皮膜が確認された。外部酸化皮膜は、鉄を主成分としており、内部酸化皮膜は、

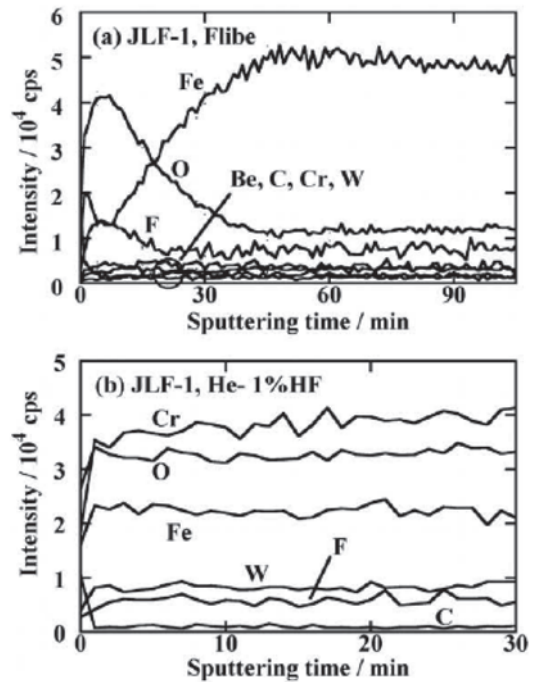
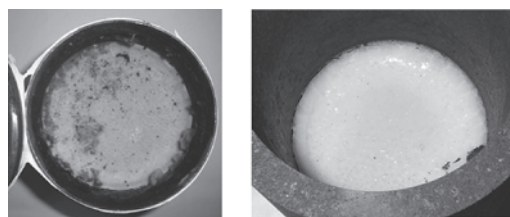


図 6 腐食試験後の表層 XPS 分析の結果
(a) Flibe へ浸漬後 (b) ガス雰囲気保持後。



電解精製前

電解精製後

図 4 Flinak の電解精製前後の写真。

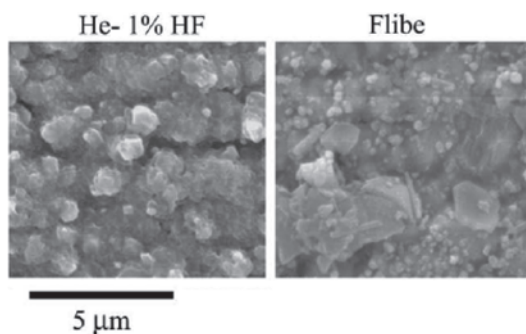


図 5 ガス雰囲気中に保持した試験片と、Flibe に浸漬した試験片の表面 SEM 像。

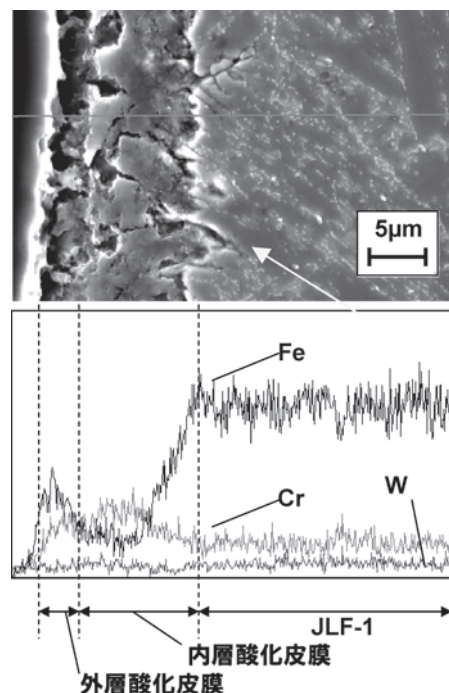


図 7 Flinak 浸漬 (600℃, 230 時間) により形成された酸化被膜 (試験片表層の断面 SEM 像)。

Crが富化されている。酸素ポテンシャルの高い、鉛および鉛ビスマス中の酸化挙動[10]に近いことがわかる。しかし、この酸化皮膜は、1000時間浸漬した試験片上には確認されず、いわゆる保護膜としての機能は持ち合わせていない可能性が高い。

4.2.5 溶融塩中の電気化学腐食

溶融塩はイオン性液体であり、液体中のイオンを解してポテンシャル差を持つような回路を組む。これは、金属結合により自由電子を豊富に含む液体金属の類と大きく異なる点である。

溶融塩中ではマクロセル腐食（Macro cell corrosion：アノードとカソードが明確に区別できるような腐食反応）が生じていることが報告されている。電気化学的に貴なポテンシャルを持つNiの坩堝に、溶融塩 Flibe と JLF-1 鋼を電気的に短絡させて保持した場合、JLF-1の表面から鉄がイオン化して溶け出しNi表面に析出することがわかっていく。また、逆に電気化学的に卑なNbを坩堝にして、Flinakでこの実験を行うと、坩堝からNbがイオン化して溶出し、JLF-1鋼表面に析出するため、JLF-1は腐食しなくなる[5]。

JLF-1で作製した坩堝にJLF-1の試験片を高純度 Flinak とともに浸漬した場合にも、局所的な電気化学腐食が生じてしまう。これは、JLF-1がもつマルテンサイト組織の表面の境界（パケット境界、ブロック境界、ラス境界）付近の組成が、そうでない箇所と異なるため、そこでポテンシャル差が生じ、局所的な回路が組まれて、境界付近が選択的に腐食する。この原因は境界中にクロムのカーバイドなどの析出物が形成する際に、組織内の金属を使用することにより組成が変化してしまうためであろうと考える。電

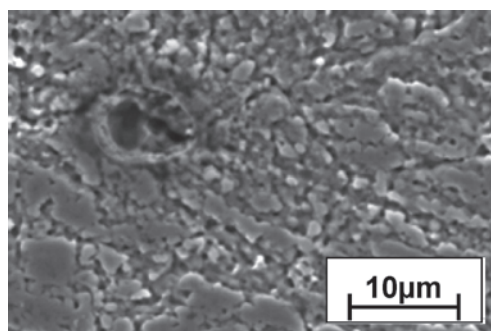


図8 高純度 Flinak に1000時間浸漬した場合に発生したピitting腐食跡のSEM像。

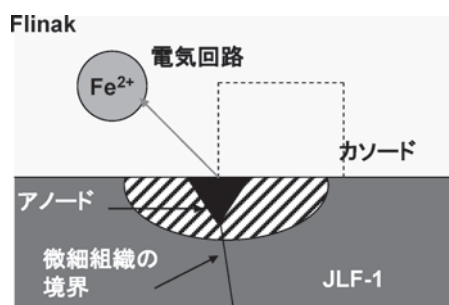


図9 Flinak 中の局部腐食のメカニズム。

子顕微鏡で観察するとピitting腐食の跡に類似した痕跡が観察される（図8）。このメカニズムは、図9のように示される。

4.2.6 非金属不純物制御による腐食の抑制[7]

非金属不純物を多く含む状態の Flinak と4.2.3節で解説した電解生成により高純度化した状態のものを用いて、600℃の腐食試験を実施した結果、水分濃度を十分に制御した高純度の Flinak 中では腐食量を非常に低く抑制することができることがわかった（図10）。さらに高純度の Flinak を用いた場合には、第3章で紹介した攪拌流動試験ポットを用いて流動場腐食試験を実施したとしても、腐食量は大きくならないことがわかった。つまり、不純物制御により共存性を改善できることが明らかになった。

4.2.7 溶融塩ブランケットにおける機能性材料の共存性

溶融塩は、トリチウムの溶解度が低く平衡分圧が高いためトリチウムは回収しやすい。溶融塩と同時に、溶融塩循環系配管からのトリチウムの透過防止抑制のためのセラミックス被覆が検討されている。これまで、リチウムブランケットの絶縁被覆としてのデータの蓄積のある Er_2O_3 のほか、 Y_2O_3 、 AlN 、 CrN 、 Al_2O_3 の静止場 Flinak 中の共存性試験が実施され、熱力学的な安定性について調べられた（図11）。その結果、 AlN の安定性が示唆されており、耐食性の詳細なメカニズムなどが鋭意調べられている[11]。また、ラジカルイオン窒化方法によりJLF-1表面に製膜したCrN膜は、2216時間という長い時間の浸漬試験に対して高い耐食性を示すことが最近の研究により明らかになった（図10）。自己修復・自己診断機能を有する被覆法として電解窒化などが検討されており、膜の電気特性や水素透過防止特性についても研究が進められている。

4.2.8 腐食対策を生かしたブランケット設計

核融合研が設計研究を進めているFFHRでは、図12に示すようにBeペブルを充填する層を持つ設計を提案している。このBeペブルは、中性子増倍材としてだけでなく、

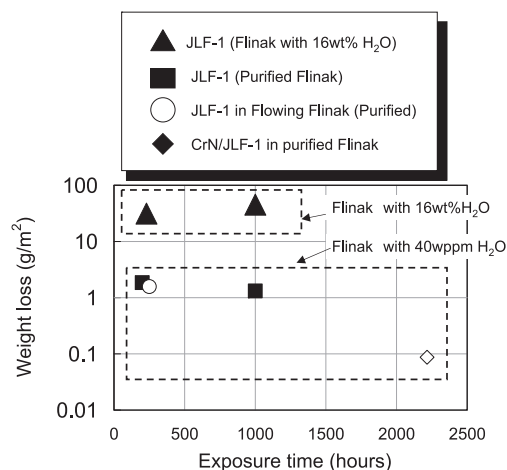


図10 Flinak の高純度化による重量損失低減の図。

反応	ΔG_r (873K) [J/K.mol]	化学的安定性予測	重量変化[g/m ²] 1000時間試験後
$\text{AlN} + 3\text{LiF} = \text{AlF}_3 + \text{Li}_3\text{N}$	-2.015	Stable	-0.0928
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} = 2\text{YF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	+2.227	Unstable	-58.9
$\text{Er}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} = 2\text{ErF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	+24.365	Unstable	-8.21
$\text{aAl}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	+23.293	Unstable	+74.0

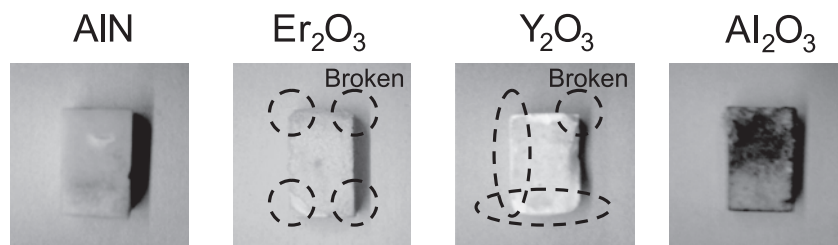


図11 機能性材料の Fliank 中の1000時間共存性試験。

構造材料として検討されている JLF-1 の共存性についても十分に考慮した重要な役割を果たす。

これまでに説明してきたように、熔融塩中には、TF (HF) や酸素、水分等が溶存するが、特に TF については、中性子増殖材として入れた Be ペブル表面の、酸化還元反応 (Redox 反応: Reduction Oxidation reaction) により制御できることが実証された[12]。また、酸素や水分等に関しては、外部から入ってくることは考えにくいので運転中に枯渇すると思われるが、熱力学的な検討から (図13)、Be の酸化物は鉄や Cr の酸化物よりも十分に安定であるため、この Be ペブルは酸素、水分の吸着材としても効果を発揮すると思われる。当然、使用する前の精製プロセスにおいて可能な限り酸素等の不純物を除去しておくことが重要なことはいうまでもない。

4.2.9 まとめ

熔融塩中の純度管理について還元ガスや電解による精製プロセスに関する研究を進めた結果、小規模精製から電解による大規模精製に見通しを得た。また、これにより熔融塩中に溶存する水分が腐食に起因することがわかった。溶存する水分は、酸化腐食に使用される。その際に形成される酸化皮膜については、緻密な保護膜として長時間機能するものではないが、電解精製等の純化プロセスにより、この酸化自体も大きく抑制できる。さらに Be 等を用いた酸化還元制御によって、腐食は十分に制御可能である。酸化物や窒化物などのトリチウム透過抑制を兼ねた耐食コーティングについても、有望なデータが得られつつある。十分な高純度化と耐食コーティング、そしてこれらを踏まえた設計により、熔融塩ブランケットの長寿命化を達成することが可能であるといえる。

参考文献

- [1] M.W. Rosenthal, P.N. Haubenreich and R.B. Breiggs, ORNL-4812 (1972).
- [2] A. Sagara *et al.*, Fus. Sci. Tech. 47, 524 (2005).
- [3] A.L. Mathews and C.F. Baes, Jr., Inorganic Chemistry 7,

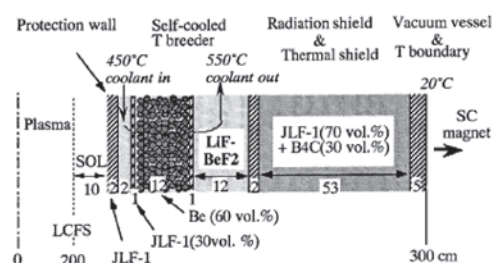


図12 FFHR のブランケットデザイン[1]。

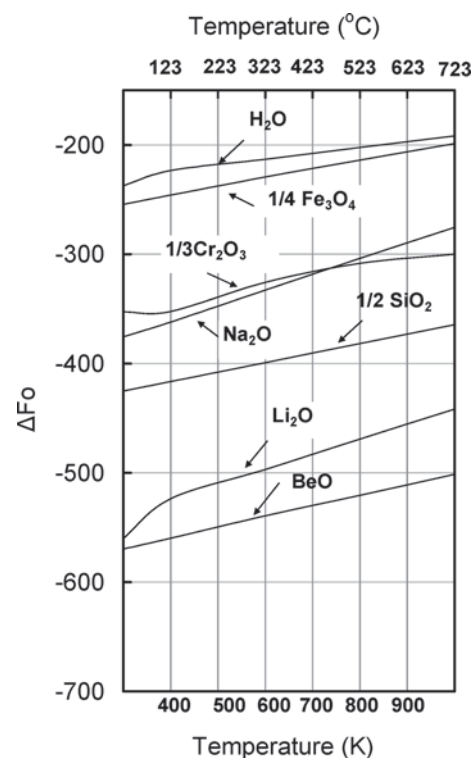


図13 酸化物の自由生成エネルギー。

- 2, 373-382 (1968).
- [4] 伝熱工学資料, 日本機械学会 (1991).
- [5] M. Kondo, T. Nagasaka, Q. Xu *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **84**, 1081 (2009).
- [6] H. Nishimura, T. Terai, M. Yamawaki, S. Tanaka, A. Sagara and O. Motojima, *J. Nucl. Mater.* **307-311**, 1355 (2002).
- [7] M. Kondo, T. Nagasaka, V. Tsisar, A. Sagara, T. Muroga, T. Watanabe, T. Oshima, Y. Yokoyama, H. Miyamoto, E. Nakamura and N. Fujii, *Fusion Eng. Des.* *in press.* (2010).
- [8] T. Terai, Y. Hosoya, S. Tanaka, A. Sagara and O. Motojima, *J. Nucl. Mater.* **258-263**, 513 (1998).
- [9] T. Nagasaka, M. Kondo, T. Muroga, N. Noda, A. Sagara, O. Motojima, A. Suzuki and T. Terai, *J. Nucl. Mater.* **386-388**, 716 (2009).
- [10] M. Kondo, M. Takahashi, N. Sawada and K. Hata, *J. Nucl. Sci. Technol.* **43**, 107 (2005).
- [11] T. Watanabe, M. Kondo, T. Nagasaka and A. Sagara, *Plasma Fusion Res.* (2010) *in press.*
- [12] 寺井隆幸, 深田 智, 波多野雄治, 大矢恭久: プラズマ・核融合学会誌 **85**, 251 (2009).