T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

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-溶融塩ブ ランケットの共存性-			
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一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)と中性子増媒材で 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 Fli	be と	Flinak	の物性値	(900 K	の場合)[3]
----	---------	------	--------	------	--------	---------

	密度	粘性率	熱伝導率	電気抵抗率	プラントル数
	(kg/m^3)	$(mPa \cdot s)$	$(W/m \cdot K)$	$(\mu \Omega \cdot cm)$	-
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 Oxidation in Molten Fluoride Salt

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

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

$$mF + M \longleftrightarrow MF + m$$
 (1)

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

 $\varDelta G_{\rm mf} < \varDelta G_{\rm MF} \tag{2}$



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 えても、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

$$MO + 2 HF \leftrightarrow MF + H_2O$$
 (3)

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

$$MF + \frac{1}{2}H_2 \longleftrightarrow HF + M \tag{4}$$

これら、(3)式と(4)式の間に発生したガスH₂OやHF は、バ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

析出した金属不純物



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 H₂O 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.

$$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad (Cathode) \qquad (5)$$

$$OH^{-} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + O^{2-} \qquad (Cathode) \qquad (6)$$

$$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2 e^- \qquad (Anode) \qquad (7)$$

$$OH^- \rightarrow \frac{1}{4}H_2O + \frac{1}{4}O_2 + e^-$$
 (Anode) (8)

$$\mathrm{H}^{+}+\mathrm{e}^{-} \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H}_{2} \qquad (\text{Cathode}) \qquad (9)$$

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.

$$\operatorname{NiO} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + \operatorname{Ni}^{2+} \qquad (\text{Anode}) \qquad (10)$$

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$$
 (Cathode) (11)

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.

$C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^{-}$	(Anode)	(12)
$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^{-}$	(Anode)	(13)
$C \Omega_{2} + \Omega^{2-} \rightarrow C \Omega_{2}^{2-}$	(in Flinak)	(14)

$$CO_2^{-} + 4e^- \rightarrow C + 3O^{--}$$
 (Cathode) (15)



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 ても,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る. 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



図4 Flinak の電解精製前後の写真.



5 µm

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.

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 る.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,局部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,局部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ッティング腐食跡の 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ッティング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 Er₂O₃ のほか、Y₂O₃、AIN、CrN、Al₂O₃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、AIN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はなく,



図10 Flinakの高純度化による重量損失低減の図.

反応	∆Gr (873K) [J/K.mol]	化学的安定性予測	重量変化 [g/m2] 1000 時間試験後
$AIN + 3LiF = AIF_3 + Li_3N$	-2.015	Stable	-0.0928
$Y_2O_3 + 6LiF = 2YF_3 + 3Li_2O$	+2.227	Unstable	-58.9
Er ₂ O ₃ + 6LiF = 2ErF ₃ + 3Li ₂ O	+24.365	Unstable	-8.21
aAl ₂ O ₃ +6LiF=2AlF ₃ +3Li ₂ 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、溶融塩中には、TF (HF)や酸素,水分等が溶存するが、特にTFについては、 中性子増媒材として入れた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 に枯渇すると考えられるが、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

溶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,これにより溶融 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,溶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].



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. Moto-

jima, 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).