

## 4. 共存性研究の最前線

### 4.3 純粋なリチウムに恋する候補構造材料の物語

近藤正聡, チザールバレンティン<sup>1)</sup>, 寺井隆幸<sup>2)</sup>, 鈴木晶大<sup>2)</sup>  
 核融合科学研究所, <sup>1)</sup>ウクライナ国立科学アカデミー物理機械研究所, <sup>2)</sup>東京大学  
 (原稿受付: 2010年6月1日)

液体金属リチウムと低放射化フェライト鋼, バナジウム合金およびこれらの絶縁被覆との共存性について, リチウム中の不純物濃度が共存性に与える影響に注目し, 腐食メカニズムとその対策までをまとめる.

**Keywords:**

lithium, solubility, erosion・corrosion, reduced activation ferritic steel, vanadium alloy

#### 4.3.1 はじめに

液体金属リチウム (Lithium: Li) は, 低密度 (0.344 kg/m<sup>3</sup>: 800 K), 低融点 (180°C), 高熱伝導特性 (53.7 W/mK: 800 K) をもつアルカリ金属であり, その優れた冷媒としての特性から, ナトリウムと並び冷却材としての期待が大きい. 核融合炉のブランケットにおいても, 自己冷却型のトリチウム増殖材として期待されている [1]. ただし, 候補構造材料との共存性が課題となっている [2]. さらに, 磁場下で生じる MHD 圧力損失を抑制するための絶縁被覆の共存性も同様に重要である.

筆頭著者の個人的な印象であるが, 材料と液体の共存性に関する研究は, 私達の恋愛に非常に近いと思っている. リチウムは優れた冷媒で人気があるが, その心を捕まえようとする構造材料 (低放射化フェライト鋼やバナジウム合金) の恋路には, 乗り越えるべき壁がいくつもあつた. この章では, その乗り越えるべき壁, つまり共存性向上に結びつくための課題について, 最近の研究成果を交えながらリチウムの共存性についてまとめる.

#### 4.3.2 純粋なリチウムに恋する候補構造材料

金属リチウム中において候補構造材料は, その構成元素のリチウム中への溶出を生じる. 鋼材表面での構成元素の濃度と液体金属中の濃度の差により, リチウム中を輸送され, 飽和濃度に達すると溶出しなくなると考えられており, 次の物質輸送の式で表現される [3].

$$J = h_{D,s} \rho (C_s - C) \quad (1)$$

ここで  $J$  は, その合金元素の単位表面積, 単位時間あたりの溶出量 (g/m<sup>2</sup>s) で,  $\rho$  は溶出元素を含む流体の密度,  $C_s$  は溶解度で  $C$  は流体中の濃度である.  $h_{D,s}$  は, m/s の単位を持ち, 溶出に関する係数で, 流体力学の無次元数であ

る Sh 数や Re 数などから求められる物質輸送係数により評価されることも多い [3]. (しかし, 物質伝達係数に材料表面がその元素を放出する速度を考慮して補正する必要がある.)

このとき, 液体金属中にどれだけその元素が溶解するか, それを表す飽和溶解度  $C_s$  (単位は, wt%, at%, wppm, appm が良く使われる) が鍵となる. 式 (1) から, 溶解度が大きくなればなるほど, トータルで溶出する量も多くなり, 更にもっと速く大きくなるのが予想される. 鋼材の主要な合金元素である Fe と Cr の溶解度をまとめると図 1

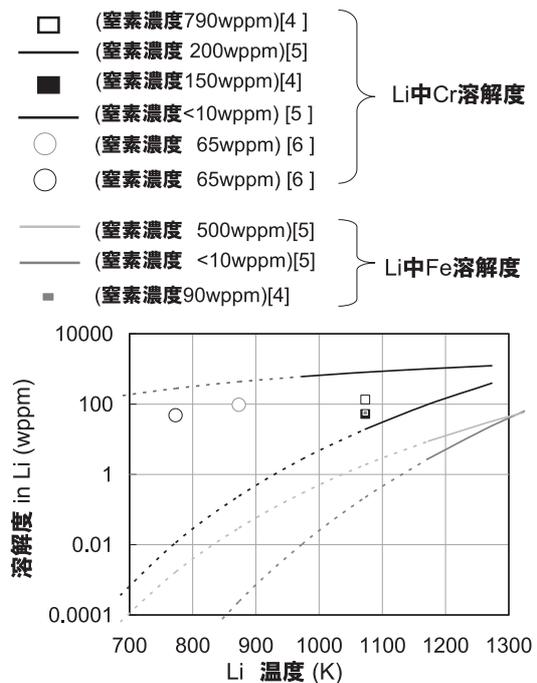


図 1 リチウム中の金属溶解度と純度の関係.

4.3 Effort on Lithium Compatibility Study toward Happy Ending

KONDO Masatoshi, TSISAR Valentyn, TERAJ Takayuki and SUZUKI Akihiro

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

のようになる[4,5]. Niは非常に高い溶解度を持つことが十分に調べられているため、ここではその議論を省く。リチウム中の窒素濃度が高いほど金属溶解度も高くなることがわかる。このメカニズムも、おおよそ議論されており、リチウムと鋼材の合金元素の反応に窒素が影響しており、それにより溶解反応が促進されることが議論されてきた。



つまり、化学反応を経て溶解するのであれば、窒素はもっとも安定なものと反応しようとする傾向があるはずで、FeとCrで比較すると、その熱力学的安定性からCrが選択的に反応することがわかっている。金属溶解度のデータは、未だに限られており、今後もその拡充は必要である。

このように構造材料と、純度の高い(純粋な)リチウムは、共存性が良くなり、両思いになる可能性がある。つまり、リチウムを、窒素や酸素などの不純物を極力含まない状態に保持する必要がある。それに対して、構造材料もリチウムから好かれる性格(Ni等を含まない材料)であることが必要である。この恋愛が成就するには、お互いの努力が必要であり、どちらか片側だけで片づく問題ではない。

### 4.3.3 潔癖症の液体金属リチウム

4.3.2で示したように、液体金属リチウム中の純度管理は、共存性を改善するためには非常に重要な内容である。液体金属リチウム中の共存性が、酸素や窒素により影響を受けることは、1960年代にすでに報告されている[7]。表1にリチウム中の金属および非金属不純物元素の測定・制御方法についてまとめる。不純物制御の基本は、コールドトラップである。これは、溶解度が温度とともに小さくなることを応用し、不純物を析出させてトラップする方法である。

溶存酸素は、ナトリウム[8]や鉛系合金[9]系では、共存性に大きく影響することがわかっている。リチウム中においても同様の影響がある可能性が高い。酸素を測定する技術が十分に確立できていないことも、研究例が限られていることの原因のように思われる。

リチウム中の窒素を測定する技術は、アンモニア抽出法(リチウム中の窒素をアンモニアとして抽出して測定する方法)として報告されている[10]。さらに、溶存窒素を低

表1 リチウム中の不純物濃度の測定方法と制御方法。

	腐食への主な影響	測定方法	制御方法
金属不純物	-	ICP-MS	コールドトラップ
酸素	-	-	コールドトラップ ケミカルトラップ(Y)
炭素	金属元素溶出(化合物形成)	-	コールドトラップ ケミカルトラップ(Mo, Nb)
水素	-	-	ケミカルトラップ(Y)
窒素	-	アンモニア抽出法[10]	ケミカルトラップ(V, Ti)

減させる方法については、ホットトラップ法[10]が編み出されている。図2に窒化物の自由生成エネルギーのグラフを示す。安定な窒化物を形成して窒素をトラップする材料としてCr, V, Tiなどの金属がトラップ材として検討されてきたが、窒素のトラップ材料内部への拡散性の良さを考慮して、将来のトラップ材料としてFe-Ti系が最有力候補である[11,12]。

リチウム中水素濃度の腐食に対する影響は、窒素の影響に比べて報告例が極端に少ないが、水素濃度が高い場合に腐食量が多くなることが最近報告されている[13]。効果としては、Fe-Cr-Ni系合金中のCrとCの溶出を促進することが報告されている。リチウム中水素濃度を測定する方法は純鉄を用いた水素透過窓[14]が検討されており、また濃度を下げるためには、金属Yを浸漬させて、吸着させる方法が検討されている[15]。

次にリチウム中の炭素の影響は、特にリチウム中炭素濃度が低い場合に、鋼材中の炭素が溶出することにあらわれる。炭素濃度は、炭素と反応した際にリチウムの炭化物(Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)よりも熱力学的に安定な炭化物を形成する金属(Mo, Nb)などのケミカルトラップを用いて制御すること

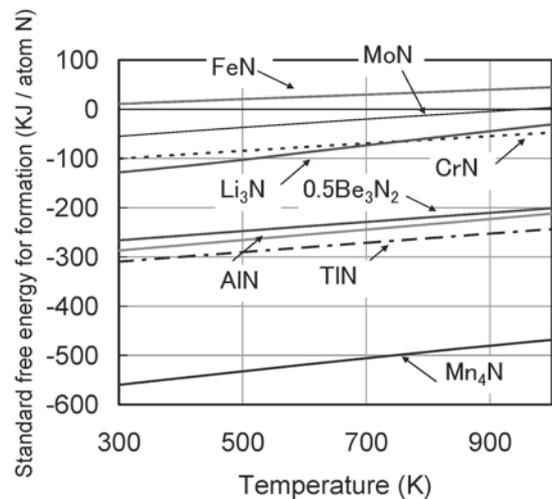


図2 窒化物の自由生成エネルギー。

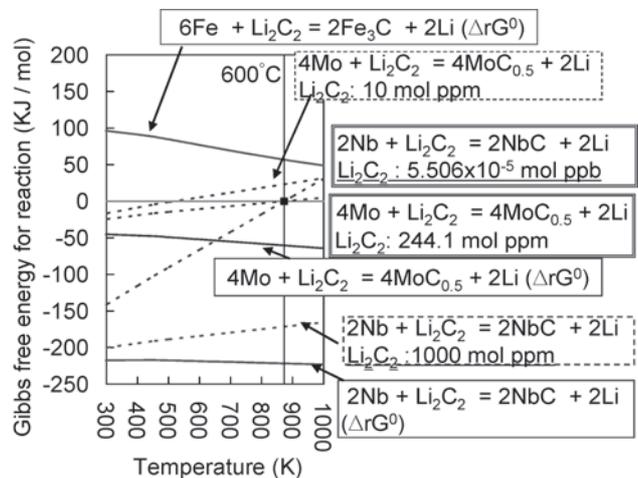


図3 金属 Mo, Nb によるリチウム中の炭素の平衡反応とそれによるトラップ。

が可能である[16]。図3に、リチウム中の炭化物生成の自由反応エネルギーを示す。特にNbとの平衡反応により非常に低い炭素濃度に制御されることがわかる。溶存炭素濃度が低くなると、鋼材中の炭素がリチウム中に溶出するようになり、それにより後述するようにマルテンサイト鋼は相変態を生じてしまう。

リチウムは潔癖症、というのは言いすぎかもしれないが、うまく付き合うには純度管理が肝である。純度管理のためには、その不純物の測定方法が必要であり、その研究が鋭意進められている。

#### 4.3.4 低放射化フェライト鋼とバナジウム合金のアピールタイム

##### a-1. 低放射化フェライト鋼の言い分

液体金属リチウムから見た場合、現時点では、低放射化フェライト鋼とバナジウム合金の二つのパートナー候補がいる。当然、どちらかに絞る必要はない上に、照射特性や高温強度なども同様に重要であるため、共存性だけの観点だけでは、どちらとの組み合わせが良いかは決められない。しかし、それぞれの材料には、共存性の観点から見た場合に長所と短所がある。

低放射化フェライトマルテンサイト鋼 JLF-1 (Fe-9Cr-2W-0.1C) は、600°C 程度のリチウム中でCrが前節の式(3)の化学反応を経ながら、溶出する[4]。また、溶存窒素濃度が高場合には、その溶出量が大きくなる。

##### a-2. リチウム中で変身(相変態)

低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 JLF-1 は、炭素が結晶構造内に侵入している BCT (Body centered tetragonal) 構造を持つ。JLF-1 は鋼材中の炭素が、リチウム中に

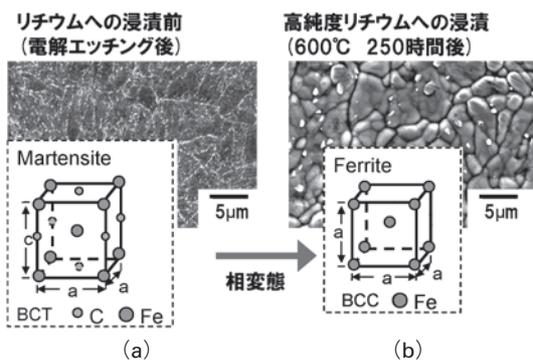


図4 (a)リチウム浸漬前のマルテンサイト組織と(b)リチウム浸漬による炭素の溶出によりフェライト組織への変態。

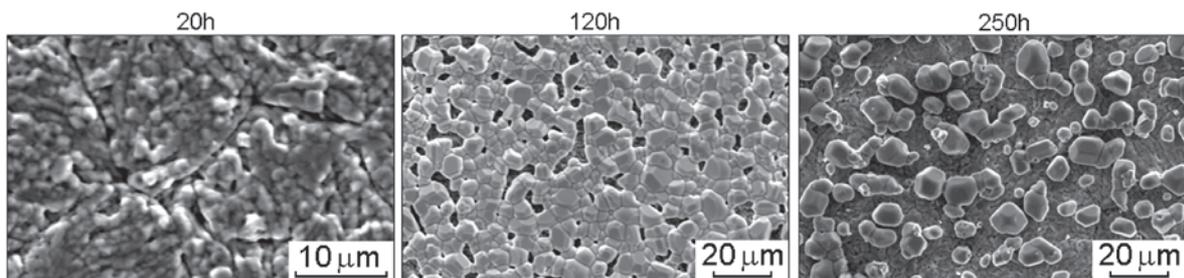


図5 窒素濃度の高い静止場リチウム中における時間経過による腐食の発展の様子。

溶出するため、せっかくBCT構造を持っていたにも関わらず、BCC (Body centered cubic) 構造になってしまい、材料表面の強度が低くなってしまふ[15]。これが、リチウム中のJLF-1鋼の変身(相変態: phase transformation)である(図4)[17]。

##### a-3. 高窒素濃度のリチウム中の腐食の発展

図5に、0.5 wt%の窒素を含むリチウム(600°C)中における時間経過による腐食の発展の様子を示す。マルテンサイト組織の様々な境界を選択的に腐食していく様子がわかる。やはり、リチウムにヘソを曲げられると、共存性は急速に悪化する。

##### a-4. 流動リチウム中におけるさらなる変身(エロージョン・コロージョン)

流動リチウムでは、低放射化フェライト鋼のエロージョン・コロージョンが生じることがわかっている。これまで鉛系合金のような大きな比重を持つ液体金属中では、報告されてきているが[18]、比重がおよそ1/20のリチウム中でも生じることが最近明らかになった。そのメカニズムを図6に示す。まず、合金元素Crの溶出が流動加速腐食(流

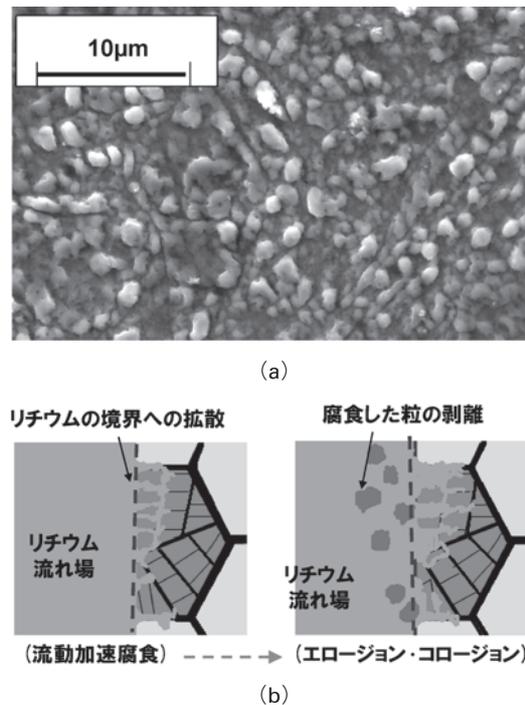


図6 (a)リチウム攪拌流動場(600°C, 250 hours)浸漬後のJLF-1試験片表面SEM像 (b)リチウム流動場のエロージョン・コロージョンのメカニズム。

れにより促進された溶出型腐食)により生じ、それと同時にマルテンサイト組織の各境界が選択的に溶出する。これは、境界に析出しているカーバイドがリチウムとの反応により分解され溶出することの寄与が大きいと考えられる。それにより、粒同士の結束が弱くなり、流れによりはがされるところとされている。

以上より、リチウムと低放射化フェライト鋼の関係がもっとも悪化するとき、高い窒素濃度の高流速場にいるときであろう。その場合の関係改善には、窒素をトラップ(表1)することが最優先である。

#### b. バナジウム合金の言い分

次にバナジウム合金だが、化学組成として、Vを主成分としてTiとCrを持つものを検討する。TiとCrの量は、延性脆性遷移温度(DBTT: Ductile brittle transition temperature)に関する調査から、合計で5-10 wt%程度が良いことがわかっている[19]。ここでは、主にNIFS-HEAT-2(V-4Cr-4Ti)を取り上げる。まず、主成分のバナジウムの高純度リチウム中の溶解度は、非常に小さく次の式で与えられる[5]。

$$\ln C (\text{at. frac}) = 5.69 - 22050/T \quad (4)$$

Crの影響は、明らかにされていない。Tiは、その合金中の濃度が高くなるとリチウム中の窒素と反応して、安定な窒化物を形成することがわかっている。

バナジウム合金では、リチウム中の窒素が材料中に拡散する。腐食量が大きくなるというよりも、機械的特性への影響がある[20]。これは図7に示すように、リチウム中に溶存している窒素が、合金中へ拡散して進入し、合金中で合金元素のTiのと反応して窒化物を形成するためである。これにより、強度は上昇し、合金の延性は低下する。延性は低下しても、構造材料としての十分な延性は有している[21]。低放射化フェライト鋼JLF-1で見られたようなエロージョン・コロージョンに関する報告例は少ないが、今後詳細な調査が必要である。バナジウム合金も、リチウム中の窒素濃度が気になるようだ。

低放射化フェライト鋼JLF-1で見られたようなエロージョン・コロージョンに関する報告例は少ないが、今後詳細な調査が必要である。

低放射化フェライト鋼もバナジウム合金も両者ともに、似た弱点を持っているようだ。

#### 4.3.5 構造材料の羽織る上着(絶縁被覆)

次に、構造材料は理由があって、上着を着ることがある。これは、リチウムのためであるのでなんとも献身的であるが、この上着(被覆)は、リチウム中で“へっちゃら”というわけではない。上着(被覆)の理由とは以下の通りである。液体金属リチウムを流動させて自己冷却型トリチウム増殖材とする場合には、磁場下のMHD圧力損失が生じる課題がある。配管を横切るように流れる電流を遮断することができれば、この現象を抑えることができる。そこで、リチウムが流れる配管の内壁を絶縁物で被覆することが検討された。

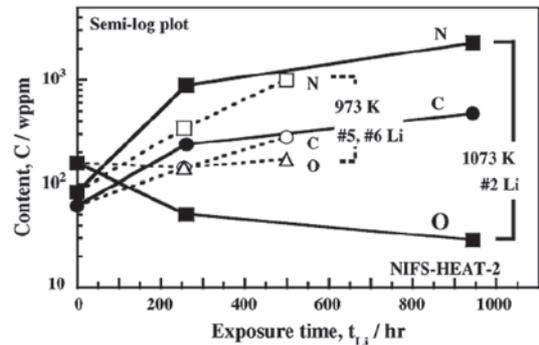


図7 バナジウム合金(NIFS-HEAT-2: V-4Cr-4Ti)をリチウム中に浸漬した場合の、バナジウム合金中の不純物濃度変化の様子[20]。

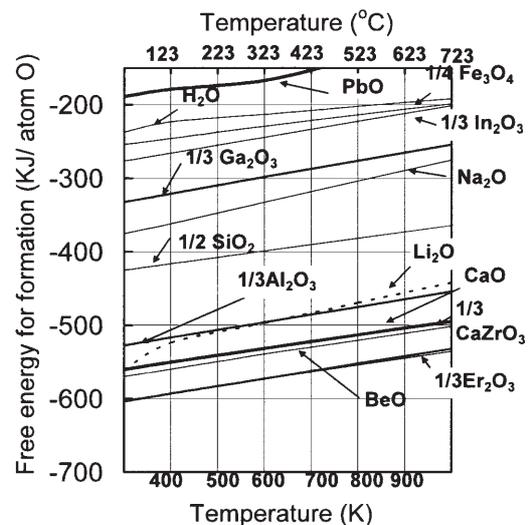


図8 酸化物の自由生成エネルギー。

この絶縁物としては、窒化物や酸化物系のセラミックスが検討された。接液するリチウムとの化学的安定性を熱力学的に検討した結果(図8)、窒化アルミ(AlN, 図2)やエルビウム酸化物(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの候補が挙げられている。

これらのコーティング方法としては、物理的蒸着法PVD(Plasma vaporized deposition)や化学的蒸着法CVD(Cheical vapor deposition)や液体金属リチウム中でのその場浸漬(In-situ coating)が検討されている[22]。

まず、これらのセラミックスに対してリチウム中の化学的安定性は、バルク試験片を用いた静止場浸漬試験や自然対流場試験により調べられた[23]。腐食生成物は、Liを巻き込んだ化合物であることがわかった[24]。酸素濃度をリチウム中へ鉄酸化物を溶かすことにより増加させると、腐食量が大きくなることがわかった。被覆内のクラックの発生による絶縁性の低下や被覆の共存性そのものを改善する為に、二重被覆が検討されている[25]。

被覆することは、絶縁のためであるが、耐食性がよければ耐食膜へと、早変わりとなるかもしれない。その場合、低放射化フェライト鋼の溶出型腐食や、バナジウムの場合のマトリックス中への不純物の拡散が抑制できる可能生がある。

これにより、構造材料はリチウムとの距離を更に縮めら

れるかもしれない。

#### 4.3.6 まとめ

リチウム中の様々な材料の共存性が、現在も鋭意調べられているが、リチウム中の不純物濃度を制御する技術の開発が急がれる。リチウム中の溶存不純物濃度の徹底管理により、共存性は今よりもさらに向上するはずである。さらに溶解度などの足りないデータは積極的に補充し、腐食試験の結果を、モデルをたてて解析することが必要である。そして腐食の予測へとつなげられれば、大変な思いをしてする長時間試験の重みが更につく。被覆は、自己修復や2重被覆などの革新技術により、より長寿命化をめざす。

これらの努力により、リチウムと構造材料の恋の物語も Happy end になるようだ。

#### 参考文献

- [ 1 ] R.F. Mattas, D.L. Smith, C.B. Reed, J.H. Park, I.R. Kirillov, Y.S. Strebkov *et al.*, Fusion Eng. Des. **39-40**, 659 (1998).
- [ 2 ] S. Malang, P. Leroy, G.P. Casini, R.F. Mattas and Y. Strebkov, Fusion Eng. Des. **16**, 95 (1991).
- [ 3 ] P.F. Tortorelli, J. Nucl. Mater. **191-194**, 965 (1992).
- [ 4 ] R.J. Pulham and P. Hubberstey, J. Nucl. Mater. **115**, 239 (1983).
- [ 5 ] I.E. Lyublinski, V.A. Evtikhin, V. Yu. Pankratov and V.P. Krasin, J. Nucl. Mater. **224**, 288 (1995).
- [ 6 ] M. Kondo, T. Muroga, T. Nagasaka, Qi Xu, V. Tsisar and T. Oshima, *ICFRM-14*, Hokkaido, Japan (2009).
- [ 7 ] E.E. Hoffman, ORNL-2924, Oak Ridge National Laboratory (1960).
- [ 8 ] E.E. Hoffman, W.D. Manly, *Proc. symp. Handling and Uses of Alkali metals*, 19, 82, American chemical society (1957).
- [ 9 ] 近藤正聡：博士論文，東京工業大学原子核工学専攻 (2006)。
- [10] R.J. Schlager, D.L. Olson and W.L. Bradley, Nucl. Technol. **27**, 439 (1975).
- [11] T. Sakurai, T. Yoneoka, S. Tanaka, A. Suzuki and T. Muroga, Fusion Eng. Des. **61-62**, 763 (2002).
- [12] S. Hirakane, T. Yoneoka and S. Tanaka, Fusion Eng. Des. **81**, 665 (2006).
- [13] A. V. Shulga, J. Nucl. Mater. **373**, 44 (2008).
- [14] J. Yagi, A. Suzuki, T. Terai, T. Muroga and S. Tanaka, Fusion Eng. Des. **84**, 1993 (2009).
- [15] Y. Edao, S. Fukada, S. Yamaguchi, Y. Wu and H. Nakamura, Fusion Eng. Des. **85**, 53 (2010).
- [16] Q. Xu, M. Kondo, T. Nagasaka, T. Muroga and O. Yeliseyeva, J. Nucl. Mater. **394**, 20 (2009).
- [17] Q. Xu, Doctorate thesis, Department of Fusion Science, The Graduate University for Advanced Studies (2008).
- [18] M. Kondo, M. Takahashi, T. Suzuki, K. Ishikawa, K. Hata, S. Qiu and H. Sekimoto, J. Nucl. Mater. **343**, 349 (2005).
- [19] B.A. Loomis and D.L. Smith, J. Nucl. Mater. **191-194**, 84 (1992).
- [20] T. Nagasaka, T. Muroga, M. Li, D.T. Hoelzer, S.J. Zinkle, M.L. Grossbeck and H. Matui, Fusion Eng. Des. **81**, 307 (2006).
- [21] M. Li, D.T. Hoelzer and M.L. Grossbeck, J. Nucl. Mater. **392**, 364-370 (2009).
- [22] T. Muroga and B.A. Pint, J. Nucl. Mater. *in press* (2010).
- [23] M. Nagura, M. Kondo, A. Suzuki, T. Muroga and T. Terai, Fusion Sci. Technol. **52**, 630 (2007).
- [24] M. Nagura, A. Suzuki, T. Muroga and T. Terai, Fusion Eng. Des. **84**, 1384 (2009).
- [25] B.A. Pint, J.L. Moser, A. Jankowski and J. Hayes, J. Nucl. Mater. **367-370**, 1165 (2007).