



4. 共存性研究の最前線

4.4 液体金属鉛リチウム中の共存性について(構造材料と機能性材料)

4.4.1 液体金属鉛リチウム中の低放射化フェライト鋼の共存性

高橋 実, 近藤正聡¹⁾
 東京工業大学, ¹⁾核融合科学研究所
 (原稿受付: 2010年6月1日)

静止場と流動場の鉛リチウム中の鋼材の腐食はメカニズムが異なり, それにより腐食量も大きく異なる. この理由として, 前章で述べた液体金属リチウムよりも溶出型の腐食が生じやすいこと, 更にはリチウムよりも20倍近く大きい鉛リチウムの比重のためにエロージョン・コロージョンが生じやすいことがあげられる. 本節では, 過去の研究成果を交えながら, 最近の研究成果として, 低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 JLF-1 の腐食特性に関して解説する.

Keywords:

Pb-17Li, RAFM, liquid metal corrosion, oxygen-potential, erosion-corrosion.

4.4.1.1 鉛リチウム中のフェライト鋼の腐食に関するこれまでの研究成果

液体ブランケットのトリチウム増殖材として鉛リチウム合金が候補の一つとされているが, 構造材料に対する腐食が課題である. ここで対象としている Pb-Li は, Pb のモル分率83%, Li のモル分率17%の組成で, 融点は鉛リチウム合金のうちで最低の235°Cである.

鉛リチウムと鋼材との腐食に関しては, 1980年代に既に多く報告されている. この当時は, 316タイプのオーステナイト鋼が第一候補材料となっていたため, オーステナイト鋼の腐食のデータが多く, Coen 博士によりレビュー論文も書かれている[1]. しかし, この頃からフェライト鋼の腐食も調べられはじめていた. 米国オークリッジ国立研究所では, 自然対流ループと強制対流ループの両方を用いて, フェライト鋼(主に, 12Cr の HT-9)の腐食を調べている. Chopra 博士らは, 2リッターの鉛リチウムの強制流動ループを用いて, 538°Cまでの比較的低温の条件で腐食試験を実施し, 低温における温度と流速の影響を明らかにした[2, 3]. また, ヨーロッパでも, この時期に研究成果が挙がっている. Tas 博士らは, 316タイプのオーステナイト鋼の自然対流ループ(名称: LELI)にフェライト鋼(1.4914鋼: Fe-10.6Cr)を設置して, 5455時間にも及ぶ長時間試験を実施している[4]. フランスでは, Tulip 自然対流ループ(フェライト製, Pb-Li インベントリ: 1リッター程度)により, 3000時間程度の試験が実施されている[5]. これらの研究では, 試験片の腐食のほか, 物質輸送についても調

べられており, 温度差のあるループ中では, 高温部の溶出型腐食と低温部の析出が同時に生じることが明らかになっている. 1980年代の研究により, 主に鉛リチウムと鋼材の腐食反応の傾向が明らかになった. 1990年代に入ると, 鉛リチウム中の不純物などの影響が議論されており[6], さらにブラケットでは欠かすことのできない磁場の腐食に対する影響などに関する議論[7]や実験[8]も論文として報告されているが, 腐食に対する鉛リチウムの純度管理の影響が大きいこと, 磁場(流れに垂直に1.4 T)の効果は明らかにされていない. 最近では, 鉛リチウムと He のデュアルクールタイプを背景として, 700°C以上の高温条件で浸漬したフェライト鋼や, その耐食被覆の共存性に関する報告がされている[9]. また, ドイツのカーlsruエ研究所から, PICOLO という名前のループで試験したフェライト鋼の流動加速腐食に関する成果が報告される[10, 11]. また, 中国でも, Dragon という名前の自然対流ループや強制対流ループが製作され, 腐食試験の結果が報告されはじめている[12].

4.4.1.2 腐食量に影響する鉛リチウム中の鋼材構成元素の溶解度

鋼材の腐食は, その金属成分の液体金属中への溶解が一因子である. 溶解度が高いほどその成分は選択的に溶解する. Pb-Li と Pb 中の金属の溶解度を図1に示す[13]. 液体金属 Pb, Pb-Li とともに Ni の溶解度は高く, 温度依存性は小さい. 鋼材 Pb-Li 中の溶解度は, Ni, Mn, Fe, Cr, Mo

4.4 Compatibility of Materials with Liquid Metal Pb-17Li

4.4.1 Compatibility of Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel in Pb-17Li

TAKAHASHI Minoru and KONDO Masatoshi

authors' e-mail: mtakahs@nr.titech.ac.jp, kondo.masatoshi@nifs.ac.jp

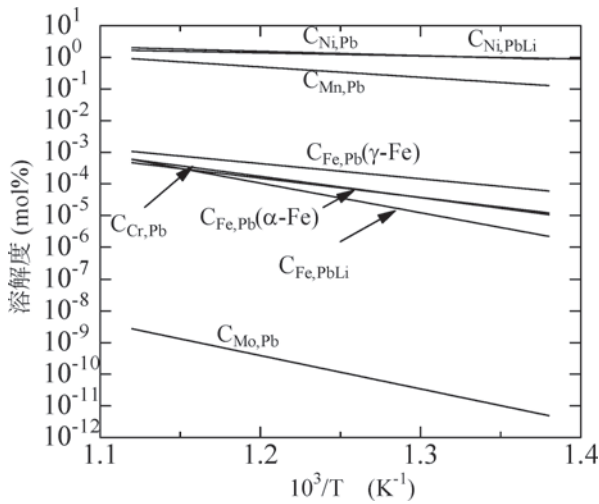


図1 液体金属 Pb および Pb-Li における金属元素の溶解度。

の順で小さくなる。鉛リチウム中において、NiはFeの10000倍程度、溶解度が高い。

図2に500℃のPb-Li中における、12Cr鋼と316鋼の重量損失を示す[13]。図1で示したように、溶解度の高いNiを多く含むSUS316の重量損失は12Cr鋼に比べて重量損失が非常に大きいことがわかる。

4.4.1.3 低放射化フェライト鋼 JLF-1の共存性

低放射化フェライト/マルテンサイト鋼は、ブランケット構造材料の有力な候補の一つである。しかし、マルテンサイト組織に析出した炭化物の挙動や、リチウム中の腐食に関して報告されているマルテンサイト組織のフェライト組織への相変態など、詳細な腐食メカニズムまで踏み込んだ議論はされてきていない。そこで、ここでは最近の研究成果を交えて、低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 JLF-1の腐食特性を紹介する。

Pb-Li中のJLF-1に対して、これまでの研究報告よりも更に高温の600℃における静止場腐食試験と攪拌流動場腐食試験(3章および、4.3節参照)に関する最新の成果を以下で紹介する。

腐食試験片は、4.2および4.3でも説明してきた低放射化

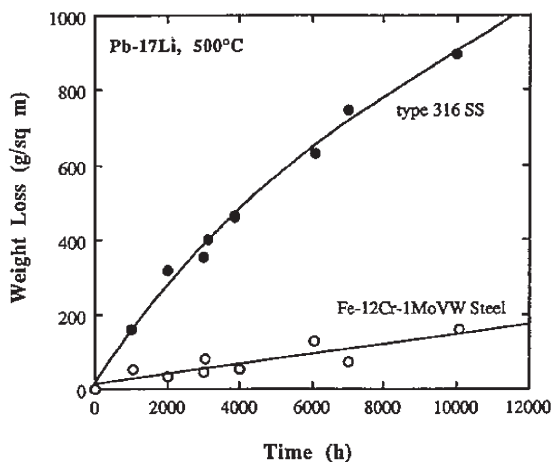


図2 従来の重量損失のデータ[3]。

フェライト・マルテンサイト鋼, JLF-1 (JOYO HEAT) を用いた。試験片の形状は長方形の平板 (15×10×1 mm³ または 20×10×1 mm³) とした。

静止場浸漬試験では、第3章で紹介してあるカプセル型の試験装置(第3章, 図2(a))を用いた。JLF-1製の円筒型坩堝中の3 cm³のPb-Liに試験片を浸漬させ、Arガスと共にステンレス鋼製カプセルに封入し、電気炉内で温度600℃に250時間、750時間または3000時間加熱した。流動場浸漬試験は、第3章の図5に示した攪拌試験装置を用いた。攪拌羽根の速度よりは試験片付近の流速は0.17 m/sと評価した。試験片は350℃のLiで6時間洗浄後、試験片の重量損失を測定した。その後、SEM/EDX分析を行った。(3.5節で解説したように鉛リチウムの比重は、非常に大きく、微量に付着しただけでも大きく誤差を生じてしまうため、熔融Liによる洗浄を慎重に実施した上、洗浄後に試験片表面に鉛リチウムの残存がないか確認した。)

図3に重量損失測定の結果を示す。静止場試験の結果から浸漬時間とともに重量損失が大きくなるがわかった。また、流動場試験では、腐食速度が大きくなるということがわかった。同条件の600℃のリチウム流動場の250時間浸漬による重量損失は、0.66 g/m²であり、2-3倍程度大きいことがわかる。

図4, 5に300時間流動場腐食試験後の試験片の表面および表層断面のSEM/EDX分析結果を示す。浸漬後の材料表面は、浸漬前になかった粒状の組織を持ち、この粒はマルテンサイトのサブグレインと思われる。断面の結果からは、表面の若干のCrの減少しか検出がされず、図3に示し

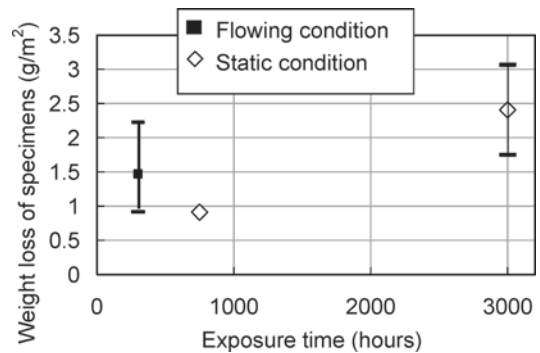


図3 鉛リチウム中のJLF-1試験片の重量損失。(流動場, 静止場, 試験温度はともに600℃, 静止場250時間の重量損失のデータなし。)

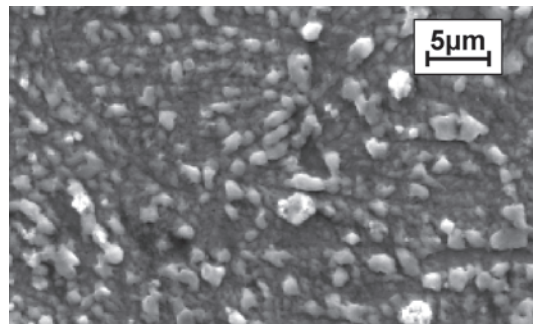


図4 流動鉛リチウム中に浸漬したJLF-1試験片の表面SEM像。

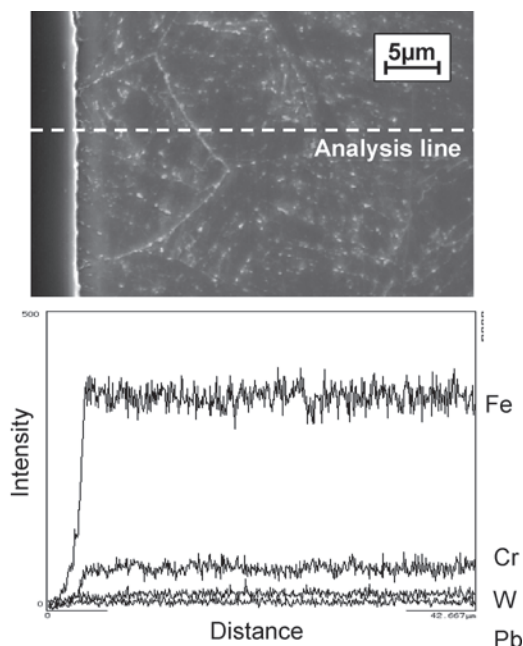


図5 流動鉛リチウム中に浸漬した JLF-1 試験片の表面断面。

た比較的大きな重量損失と整合しない。これらから、表面の腐食により粒状の組織が形成され、この粒が流れによって剥がれることによりエロージョン・コロージョンが発生すると著者らは考えている。

リチウム中で生じたマルテンサイト組織の相変態は確認されなかった。この理由としては、鉛リチウム中への炭素の溶出がリチウムほど強くなかったためと考えられる。

表 1 に、使用した静止場試験に使用した鉛リチウム中の不純物分析の結果を示す。浸漬により、Fe と Cr の鉛リチウム中の濃度が、上昇することがわかり、Cr と W は250時間浸漬後と3000時間浸漬後で変化が小さく、ほぼ飽和に達していると思われる。ちなみに3000時間試験の Fe の濃度 (10 wppm) は、図 3 の溶解度に近い値を示した。

4.4.1.4 鉛リチウム中の酸素ポテンシャルについて

液体金属中の酸素ポテンシャルにより、鋼材表面に酸化皮膜が形成される場合がある。例えば、鉛ビスマス流動場では、1000時間の浸漬により STBA26 鋼 (9Cr-1Mo-0.2Si) に図 6 のような Fe-Cr-O 系の酸化物が形成されており、この場合の腐食形態は、形成される酸化被膜が剥がれることにより損耗する酸化腐食と考えられる。鉛リチウム中に浸漬した試験片の表面からは酸化皮膜が観察されなかった。

鉛系合金中の腐食機構には酸化、浸食、溶解の3通りの可能性がある。鉛リチウムの場合、表面に酸化物は検出されず、Pb の母材への侵食は数 μm 程度と小さく、腐食層で Fe と Cr が減少している。いわゆる溶出型腐食が生じたと考えられる。これは Pb-Li 中の酸素ポテンシャルが低く抑えられるため酸化膜が形成されず、溶解腐食が起ったと考えられる。

つまり鉛リチウム中の酸素ポテンシャルは、Fe-Cr-O 系の酸化物の自由生成エネルギーのポテンシャルよりも低い

表 1 鉛リチウム中の不純物濃度 (wppm)。

	Fe	Cr	W
試験前	2.2	0.17	0.52
250時間試験 (600℃)	0.85	3.6	3.4
3000時間試験 (600℃)	10	4.5	3.9

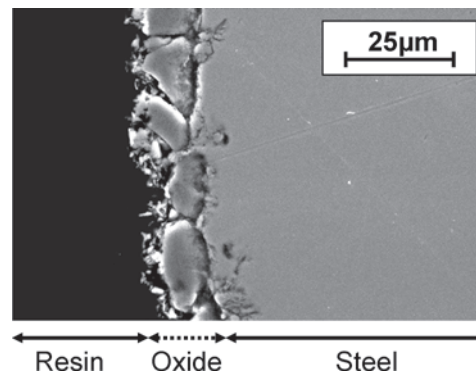


図6 鉛ビスマス中で形成された酸化被膜[15]。

位置にあると考えられる。では、どこまで低いのか。それは、絶縁被覆として検討されている酸化物の腐食に関する報告から推測することができる。ブランケットの絶縁被覆として検討されている Al_2O_3 は、450℃では化学的に安定である事が報告されている[16]。つまり、この Al_2O_3 よりも、酸化ポテンシャルが高い位置にあると考えられる。つまり、次のようなポテンシャル位置にあると考えられる。

$$\Delta G_{\text{Fe-Al}_2\text{O}_3} < \Delta G_{\text{Pb-17Li}[\text{O}]} < \Delta G_{\text{Fe-Cr-O}} \quad (1)$$

4.4.1.5 まとめ

本節では、過去に報告された溶解度などのデータを元に、低放射化フェライト鋼 JLF-1 の腐食に関する最近の研究成果について解説した。実験結果から、鉛リチウム中において JLF-1 鋼の腐食は溶出型腐食であることや、酸素ポテンシャルについても解説した。

参考文献

- [1] V. Coen and P. Fenci, Nucl. Eng. Des. **1**, 215 (1984).
- [2] O. Chopra and D. Smith, J. Nucl. Mater. **122-123**, 1219 (1984).
- [3] O. Chopra and D. Smith, J. Nucl. Mater. **155-157**, 715 (1988).
- [4] H. Tas, J. Dekeyser, F. Casteels, J. Walnier and F. De Schutter, J. Nucl. Mater. **141-143**, 571 (1986).
- [5] M. Broc, T. Flament, P. Fauvet and J. Sannier, J. Nucl. Mater. **155-157**, 710 (1988).
- [6] P. Hubberstey, J. Nucl. Mater. **247**, 208 (1997).
- [7] F. Barbier, A. Alemany and S. Martemianov, Fusion Eng. Des. **43**, 199 (1998).
- [8] A. Terlain and T. Dufrenoy, J. Nucl. Mater. **212-215**, 1504 (1994).
- [9] B.A. Pint, J.L. Moser and P.F. Tortorelli, J. Nucl. Mater. **367-370**, 1150 (2007).
- [10] H. Glasbrenner, J. Konys and Z. Vob, J. Nucl. Mater. **281**, 225 (2000).

- [11] J. Kony, W. Krauss, J. Novotny, H. Steiner, Z. Voss and O. Wedemeyer, *J. Nucl. Mater.* **386-388**, 678 (2009).
- [12] Q. Huang, S. Gao, Z. Zhu, M. Zhang, Y. Song, C. Li, Y. Chen, X. Ling and X. Zhou, *Fusion Eng. Des.* **84**, 242 (2009).
- [13] H.U.Borgstedt *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **191-194**, 988 (1992).
- [14] 周 興華：修士論文，東京工業大学原子核工学専攻 (2009).
- [15] M. Kondo, M. Takahashi, N. Sawada and K. Hata, *J. Nucl. Sci. Technol.* **43**, 2, 107 (2006).
- [16] H.U. Borgstedt, H. Glasbrenner and Z. Peric, *J. Nucl. Mater.* **212-215**, 1501 (1994).