



プロジェクトレビュー 日米科学技術協力事業 TITAN プロジェクト

3. 第一壁・ブランケットの物質熱輸送に関する研究

3. Transport of Materials and Heat In First Walls and Blankets

3.2 ブランケットトリチウム移行

3.2 Tritium Transfer in Fusion Reactor Blanket

寺井隆幸, 深田 智¹⁾, 小西哲之²⁾, 片山一成¹⁾, 山本 靖³⁾,
登尾一幸⁴⁾, 枝尾祐希⁵⁾, 近田拓未

TERAI Takayuki, FUKADA Satoshi¹⁾, KONISHI Satoshi²⁾, KATAYAMA Kazunari¹⁾,
YAMAMOTO Yasushi³⁾, NOBORIO Kazuki⁴⁾, EDAO Yuki⁵⁾ and CHIKADA Takumi

東京大学, ¹⁾九州大学, ²⁾京都大学, ³⁾関西大学, ⁴⁾富山大学, ⁵⁾原子力研究開発機構

(原稿受付: 2013年10月10日)

核融合炉液体ブランケット材として有望なリチウム鉛 (LiPb) 共晶合金の溶解度に関する過去のデータのばらつきの原因を, 主に LiPb と容器材料との相互作用の有無の観点から調べるため, 定容法による実験装置を組み上げ, 見かけの水素吸収量に及ぼす容器への残留吸着の効果, 接触材料への吸着・吸収の効果を実験により見極めながら水素平衡吸収量を求めるとともに, さらに LiPb 中のトリチウムに関する正確な溶解度と拡散係数データを, 本研究のために特別に設計された透過ポット装置を使って求める共同研究が TITAN 計画の一部として実施された. さらに本日米共同研究において, 金属壁からのトリチウム透過阻止のための酸化エルビウム (Er_2O_3) 膜の透過抑制のデータを求めた. 本章はこれら実験の内容とこれまで得られた結果について報告する.

Keywords:

tritium, blanket, LiPb, solubility, erbium, permeation

3.2.1 背景と目的

核融合炉の安全性および燃料サイクル成立性の観点から, ブランケットにおけるトリチウム挙動の把握とその制御は重要な課題である. 優れた安全性を有する燃料自己補給型核融合炉を設計し, 適切に運用するためには, ブランケットシステムでのトリチウム挙動を正しく把握することが必須の課題である. ブランケットシステムは, プラズマ対向領域・トリチウム増殖領域・トリチウム回収系で構成されているが, トリチウム移行は関連しており, 最終的には熱輸送も含めて, システム全体として通常運転時, メンテナンス時, さらに異常事象時のトリチウム挙動を予測し, これを設計に反映させなければならない. トリチウム挙動を定量的に把握する上では, 溶解度と拡散係数が重要な因子となる.

現在, 液体ブランケット候補材の中で, 日米双方の関心が高く, その使用が最も期待されている材料はリチウム鉛共晶合金 ($\text{Li}_{16}\text{Pb}_{84}$, 以下 LiPb と称する) である. しかし, LiPb における水素同位体溶解度の報告値には 4 桁もの大きなばらつきがあり, 信頼性の高いトリチウム挙動予測や精度の高いシステム設計が困難な状況である. そこでタスク 1-2 では, LiPb とその容器材料との相互作用に着目し,

いくつかの容器材料に LiPb を保持し, 水素同位体溶解度や拡散係数への影響の解明を中心に実験的検討を行った.

一方, トリチウムは高温下で容易に金属壁を透過する性質を有するが, その透過挙動の研究は主に軽水素や重水素を用いて比較的高い圧力範囲で行われていたにすぎず, 実環境のような低水素同位体分圧下での測定は皆無に近かった. そこで, 本タスクでは, キャリアフリーのトリチウムを用いて, 低水素同位体分圧下における構造材料壁の透過挙動に関する測定を行った. さらに, 配管等からのトリチウム透過漏洩を抑えるために必要とされているトリチウム透過防止膜の開発を目的として, 酸化エルビウム (Er_2O_3) コーティングを施した構造材料試料に対するトリチウム透過実験を行った.

本タスクでは, キャリアフリーのトリチウムをある程度の量を使用するため, 米国アイダホ国立研究所 (INL) 内にあり, 専用のトリチウム取扱施設である STAR (Safety and Tritium Applied Research) 実験室を使用した. 6 年間のプロジェクトの初めは京都大学で製作したポット実験装置を INL に持ち込み, その後米国側研究者との検討の結果, LiPb への接触容器材料をアルミナ, 石英, タングステンと変えながら, 静的な条件での水素同位体の溶解量を測定し

Corresponding author's address: Kyushu University, Kasuga, FUKUOKA 816-8580, Japan

Corresponding author's e-mail: sfukada@nucl.kyushu-u.ac.jp

た．後半には動的な拡散測定を九州大学の開発した装置によって行うとともに、これまで東京大学で検討されてきた酸化エルビウムの透過阻止能についてトリチウムを用いて測定した．主な成果について内容とその意義を簡単に説明する．

3.2.2 LiPb 水素同位体溶解度測定実験

(1) 定容法実験装置

京都大学で制作した LiPb-H 系等温溶解度測定装置の基本構成を図 1 に示す．試料充填部①、圧力測定部⑤、真空排気系⑦、ガス容器部⑧ - ⑩等から構成されており、材料中への水素溶解の圧力—組成—温度平衡線を定容法で測定した．まず原子比 Li:Pb=15.7:84.3 に調整した LiPb 合金を Ar 雰囲気内に設置した加熱ポットで溶融し、直接容器内に注ぎ込む直接注入法、もしくは液滴から小塊を作製しこれを充填する粒子充填法により、容器①内に LiPb 試料を充填した．実験は溶融 LiPb に密閉空間で水素ガスを一定時間接触させ、その際の隔膜式圧力計の圧力減少の読みから水素溶解量を求める吸収法と、LiPb と水素ガスを一定時間接触させたのち、LiPb からの放出水素による圧力上昇から水素溶解量を求める脱離法とを実施した．レンジの異なる圧力計を 3 つ備えており、広範囲な圧力条件での実験が可能である．脱離法では LiPb から放出されるガス成分が水素であることをガスクロマトグラフや四重極質量分析計により確認した．LiPb 試料は実験年度ごとにモリブデン、アルミナ、石英、タングステン製のつばあるいは反応管内に封入し、温度を一定かつ一様に加熱溶解した．アルミナと石英容器については抵抗加熱器を用い、タングステン製のつばは、誘導加熱により LiPb を昇温した．みかけの水素溶解量は、装置の構成材料への溶解や反応前後の容積変化の効果を含んでいる．さらに反応器と圧力測定部との温度が異なるので、この影響も正確に定量する必要がある．例えば、アルミナ容器上部には、金属配管と接続するためのコパール部があり、この部分への捕捉水素や、またアルミナ自体に吸着された水素もわずかながら影響する．したがって、

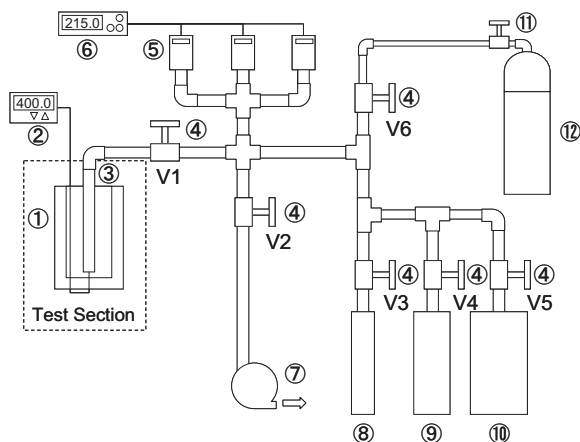


図 1 京都大学グループ製作の LiPb-H 系等温溶解度測定装置 (①試料充填部、②温度制御器、③加熱器、④バルブ、⑤圧力測定部、⑥計測部、⑦真空排気系、⑧⑨⑩ガス容器、⑪圧力調整器、⑫ H₂ ガスボンベ)。

ブランク試験が実験精度を決める重要な因子になるので、各反応容器を使ってブランクテストを繰り返し、この効果を LiPb 試料がある場合の結果から差し引いて求めることになる．測定温度は 300℃ から 650℃ までの範囲、また圧力は 1 Pa から 100 kPa の範囲である．

(2) アルミナ容器の場合

アルミナ容器を用いた場合の LiPb 水素溶解量の圧力依存性を図 2 に示す．溶解度 C が水素圧力 P_{H_2} の 1/2 乗に比例する関係 $C = KP_{H_2}$ よりわずかに異なっている．これは、低圧側でガス放出の影響と考えられるが概ね Sieverts 則に従っている．

このようにして求めた溶解度測定結果を他の研究者らの報告値と比較して図 3 に示す．2009 年と 2011 年では加熱体系がやや異なるものの同様な手法での実験であるが、試料の充填には 2009 年は直接注入法、2011 年度は粒子充填法を用いた．いずれの場合も十分真空排気を行った後、試料の溶融を始めたものの、空気との接触面積が大きな粒子充填法の方が相対的に多くの不純物を取り込んだ可能性がある．結果を見ると、2009 年に得た値は 300℃ ~ 500℃ において Reiter の値 [1] とほぼ等しいが、600℃ では Wu, Aiello らの値に近い．2011 年に得た値は 2009 年に比べて一桁高く、Katsuta, Aiello らの値 [2] に近い．2009 年の 600℃ の値

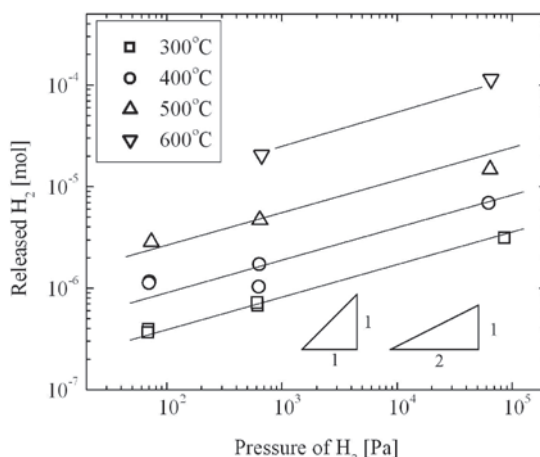


図 2 LiPb 水素溶解量の圧力依存性 (図中の三角形は、圧力依存性の傾きが 1 あるいは 0.5 を示す)。

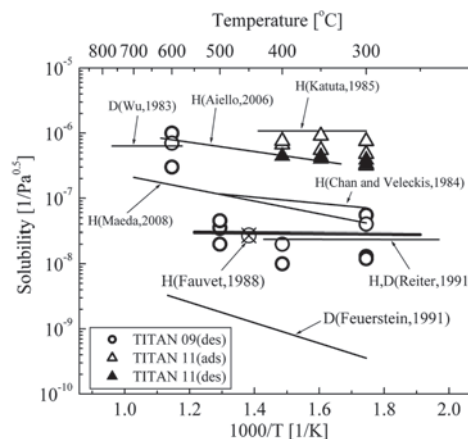


図 3 LiPb 水素溶解度測定結果のまとめ．

はアルミナ (Al_2O_3) 容器と LiPb とが化学反応を起こした結果、LiPb 中の不純物が増加し、溶解度が大きくなったと考えられる。

(3) 石英反応容器の場合

600℃の高温で、 Al_2O_3 するつぼと LiPb の間に反応が考えられることから、石英反応容器を用いた実験を実施した。まずバックグラウンド試験を同様に実施した後、石英管内に LiPb を注ぎ込み、所定の温度で水素溶解度を測定した。

その結果、石英容器を用いた場合300℃加熱保持の16時間後にクラックが生じた。LiPb と SiO_2 との化学反応によるものと考えられる。LiPb の場合、石英管は使用できないことが確認された。図4はその際の反応管の状態を示した写真であり300℃でもクラックが発生した。

(4) タングステンるつぼの場合

タングステンるつぼを使ったトリチウム溶解度実験装置を INL の STAR 実験室内に組み上げ、誘導過熱法、LiPb 容器健全性、測定分析手法を検討し、引き続いて、真真空度試験、誘導加熱法昇温試験によりトリチウム実験装置の最適化を進めた。トリチウム溶解度実験装置は、アルゴン (Ar) 置換型グローブボックス内に設置されており、LiPb は石英容器内のタングステン製るつぼに充填され、誘導加熱コイルを用いて加熱される。600℃以上の高温まで加熱される石英容器はトリチウムを透過させずタングステンはトリチウム溶解度が非常に小さく LiPb との共存性もよい。誘導加熱を行うことにより断熱材を用いる必要はなくトリチウム捕捉量を低減できる点、石英容器のシール部分が室温に保たれており、加熱中も気密が保たれる点、るつぼ温度が一定値で安定する点を確認した。バルブ操作や昇温制御をグローブボックス外から行うための PC コントロールプログラムの更新作業を進めた。実験システムが完成し、軽水素を用いた試験を行った後、効率的にトリチウム実験を行うための、操作条件を検討し、効果的なブランケット LiPb からのトリチウム回収について考察した。

タングステンるつぼを用いた場合500℃での昇温試験時に試料の一部が蒸発し、黒色の付着物によって石英内壁が覆われ温度制御が困難となった。タングステンるつぼと石英容器との大きな温度勾配、比較的大きな LiPb 自由表面が

Li の蒸発を促進したものと考えられる。実用上微量の不純物制御は難しいため、溶解度は $10^{-8} \sim 10^{-6}$ [atomic fr/Pa^{0.5}] の範囲と考えて安全側に立って、核融合炉内の LiPb とタングステンが接する場所ではトリチウム挙動把握に注意することが必要であると考えている。

3.2.3 LiPb トリチウム透過実験

LiPb 中のトリチウム透過試験を最終年度に実施した。透過部分については九州大学透過ポット構造[3]を応用し、 T_2 ガスおよびパージガスのフローシステムについては、INL の Tritium Heat Exchange (THX) 装置の仕組みを応用した。透過ポットの概要を図5に示す。ポット内部は厚さ1mmのフェライトの α -鉄板で2つに仕切られており、鉄板の上部に溶融 LiPb を設置させる。板の下部空間(透過一次側)に T_2/He ガスを供給し、鉄板および LiPb を透過した T_2 が上部空間(透過二次側)に達する。He 中の T_2 分圧は 10^{-3} , 0.15, 2.4 Pa である。透過二次側を別の He によって連続パージすることで、透過 T_2 を測定系に輸送する。装置の大部分はグローブボックス内に設置されるものの、高濃度 T_2 が定常的に供給される透過一次側ステンレス鋼からのトリチウム透過によりグローブボックス内部が強く汚染されるのを避けるため、透過ポット全体を石英管内に収めた。供給ガス中に水蒸気が存在するとトリチウム挙動へのシステム効果が大きいので、透過一次側経路および二次側経路には吸着塔 (MS: モレキュラーシーブ) を設け、 T_2 ガスおよび He 中の不純物水蒸気を除去する。一次側、二次側共に透過ポットを通過したガスは電離箱を通してトリチウム回収系へ輸送される。軽・重水素での予備実験の際には、電離箱通過後のガスの一部がリークバルブを通じて質量分析計に導入される。バルブは遠隔操作可能な空気圧式バルブとした。トリチウムリークを極力低減するため、接続コネクタにはほぼすべてスウェーデン製 VCR コネクタを用い、配管と接続コネクタとは溶接接合した。

T_2/He 混合ガスを使った600℃での透過実験の結果の一例を図6に示す。 α -Fe のみに比べて、LiPb 存在下(図では

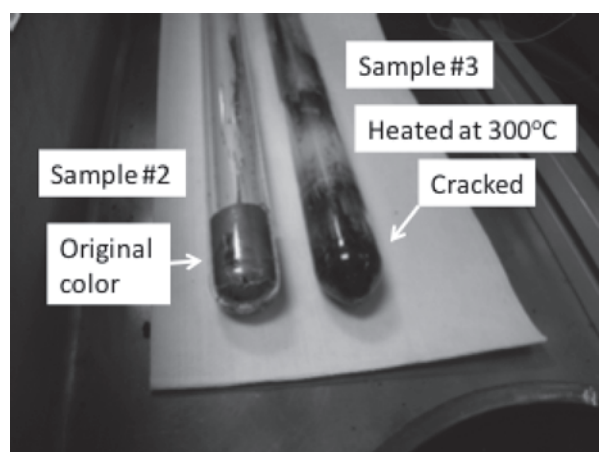


図4 実験前後の石英反応管。

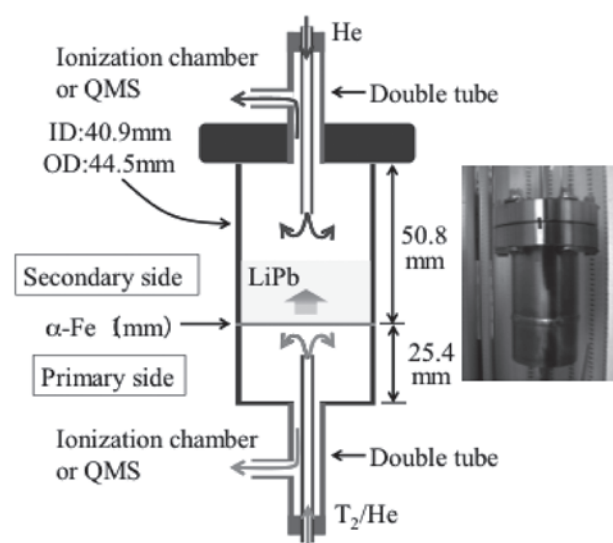


図5 LiPb のトリチウム透過試験装置。

LLE で示す) で定常および非定常透過率に違いがあり, この非定常透過時の濃度変化より, LiPb の溶解度と拡散係数が求められる. 濃度変化計算は, TMAP コードで解析している. 本試験より先に行った α -Fe のみにおける比較的高い水素圧力での透過予備試験では, 図 6 の結果に比べて高い水素透過率が得られており, α -Fe のみの試験ではトリチウム分圧が小さく鉄の表面でのトリチウム解離反応が透過に影響を及ぼしている可能性が高い. 本報告を執筆の段階で最終結果をとりまとめ中であり [4], 近く成果が公表される.

3.2.4 Er_2O_3 透過阻止膜

本課題では, 実環境に近いブランケット条件下におけるトリチウム移行挙動を解明するために, 管材を用いた試験体系, また 100 ppm 未満の低トリチウム濃度下における核融合材料中のトリチウム透過速度を測定した. さらに, 近年優れたトリチウム透過防止性能が示されている酸化エルビウム (Er_2O_3) 薄膜によるトリチウム透過抑制を検証した. 以上を通して, 核融合炉環境における構造材料からのトリチウム透過予測に貢献するのみならず, これまで平板における作製が主であった Er_2O_3 薄膜が管材においてもトリチウム透過防止性能を付与できることを実証し, ブランケットにおけるトリチウム制御技術の確立に資することとした.

核融合炉材料として低放射化フェライト鋼 F82H 管材を用い, 管型トリチウム透過装置で試験を実施した. 試料は両端を溶接することで試験体に加工し, 石英管の内部に設置し試料の内側と外側で一次系と二次系の循環路を隔てている. T_2 含有 He 混合ガスを一次系に循環させ, 誘導加熱によって加熱された試料部分から透過したトリチウムを, 二次系に導入された純 He で回収し, 電離箱で透過量を測定した. 試料温度は, 650℃ 以上においては赤外線カメラで二次元分布として測定し, 赤外線カメラの測定下限である 650℃ 以下においてはパイロメーターを用いて位置と温度を観測し, 温度分布を求めた. Er_2O_3 薄膜は平板試料での実績がある有機金属分解法を用い [5], ディップコーティングによって F82H 管材に塗布, 乾燥, 熱処理を経て成膜した.

図 7 に未被覆 F82H 管材のトリチウム透過係数の温度依存性を示す. 平均温度 400℃ 以下での試験では, 二次系の透過した T_2 濃度は試験時間中に定常に達していなかったため, 指数関数でフィッティングして定常値を求めた. 定常値に達するまで長い時間を要する原因として, 管材の厚さが 1.5 mm と過去の研究より大きいこと, また T_2 分圧が低いため, 試料表面および金属中のトリチウム固溶量が飽和せず, 拡散時間が長くなるためと考えられる. 透過係数は過去の研究結果 (純重水素使用, 分圧 $10^4 - 10^5 \text{ Pa}$ [6]) と比べて 1 桁弱小さい値を示した.

ここで特筆すべきことは, トリチウム濃度が 1.2 ppm から 40 ppm に増加したとき, 同じ試験温度にかかわらず透過係数が上昇していることである. これは, T_2 分圧が低いほど吸着等の表面反応の寄与が大きくなるためと考えられ

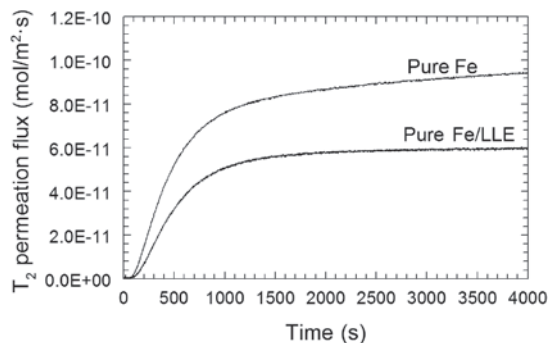


図 6 α -Fe と LiPb 層の T_2 透過曲線の比較.

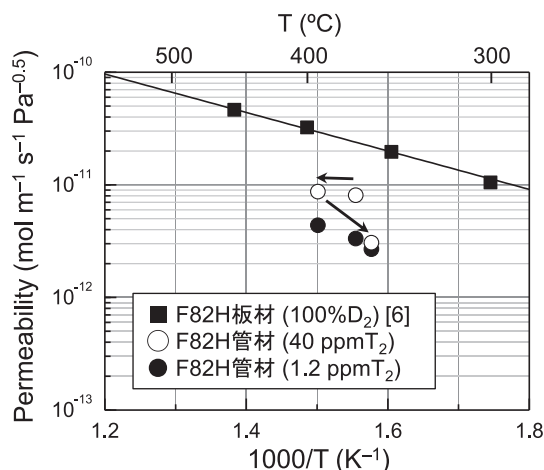


図 7 F82H 板材および管材のトリチウム透過係数温度変化.

る. また, 透過速度の T_2 分圧依存性を調べたところ, 分圧の指数が拡散律速である 0.5 より高かったことから (0.77), 表面反応の寄与が存在していると考えられる. したがって, トリチウム濃度をさらに増加させていけば, 表面反応の寄与は小さくなり, より文献値に近い透過係数となることが想定され, この結果は透過試験中に試料の酸化が起こっていないことを示唆している. しかしながら, 40 ppm のトリチウムを使用した場合, 350, 390℃ において透過係数が減少しており, 透過係数の温度依存性が乱れている様子がわかる. 試験は 370, 390, 350℃ の順に実施したことから, 390℃ の試験において酸化が起こった可能性がある.

次に, Er_2O_3 薄膜を施した試料の透過試験を実施した. 試験は 500~750℃ で実施したが, 600℃ 以下では実験時間内に明確な透過は確認できなかった. これは未被覆試料の場合と同様に, 表面効果の寄与が大きく, 透過が定常に達するまで数日以上を要する時間が必要であると考えられる. 650℃ および 700℃ においては透過が確認されたが, 通常トリチウム透過測定に用いる試料近傍に設置された電離箱では, 一度定常に達しかけた後に, トリチウム濃度が上昇し続けるメモリー効果と見られる挙動があらわれた. この挙動は再現性が高く, また未被覆の試料ではみられないものであったことから, Er_2O_3 薄膜表面に由来するものと考えられる. メモリー効果は HTO が電離箱内に吸着されることによって顕著に発現するため, 試料表面で T_2 が HTO に変化し, 一次, 二次側両方においてメモ

リー効果を生じた可能性がある。一方で、ヒュームフードに設置した電離箱では定常値に達している様子が見られた。高温、長時間保持後の定常状態において、トリチウム濃度はグローブボックスおよびヒュームフード内では一定になるため、薄膜試料にかぎり、ヒュームフード内の電離箱出力を用いて透過量の解析を行った。図8にF82H基板および Er_2O_3 薄膜試料について、過去に調べられた板材と今回得られた管材の結果を比較したものを示す。 Er_2O_3 薄膜試料は過去に平板に成膜した試料と同等の性能を示した。一方で同じトリチウム濃度で比較すると、未被覆の基板に対して1/100程度となった。これは、未被覆試料では低トリチウム濃度における表面効果の寄与が大きく透過係数が比較的小さかったため、トリチウム透過防止膜による低減の割合が小さくなったためと判断できる。

3.2.5 まとめ

本研究では、ブランケット中のトリチウム移行に関して、以下の研究を行った。

- (1) LiPb 共晶合金に対して、水素溶解度測定を行ったところ、容器材料やつば材料との反応により、測定値は大きな影響を受けた。得られた結果を総合すると、現時点では、LiPb への水素同位体の溶解度は $10^{-8} \sim 10^{-6} [\text{atomic fr}/\text{Pa}^{0.5}]$ の範囲と考えると、安全側に立って設計に用いることが妥当であると考えられる。
- (2) LiPb 中のトリチウム溶解度と拡散係数を同時に測定するために、装置を作製し、トリチウム拡散透過実験を実施し、LiPb 中のトリチウム透過率を求めることができた。
- (3) 核融合炉材料および透過防止膜中のトリチウム透過挙動を調べた結果、未被覆試料では、低濃度トリチウムに

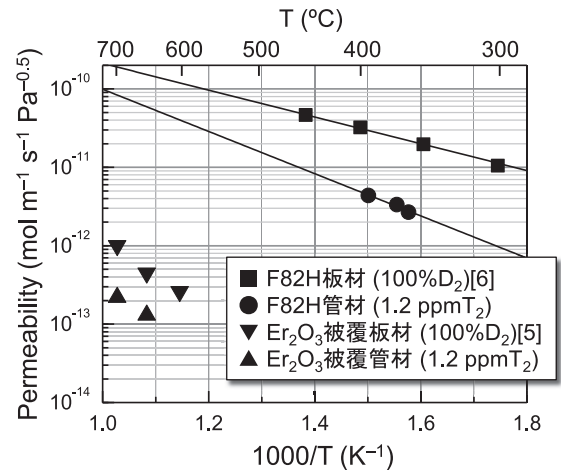


図8 F82H基板および Er_2O_3 薄膜試料の透過試験結果と過去の報告との比較。

よる表面反応の寄与が確認された。ディップコーティングで作製した Er_2O_3 薄膜を施した管材試料では、過去の研究と同等の透過防止性能を示すことが明らかになった。また、未被覆試料ではみられなかったメモリー効果から、薄膜表面においてトリチウムがHTOへ変化した可能性が示された。

参考文献

- [1] F. Reiter, Fusion Eng. Des. 14, 207 (1991).
- [2] A. Aiello *et al.*, Fusion Eng. Des., 81, 639 (2006).
- [3] Y. Edao *et al.*, Fusion Sci. Technol. 60, 994 (2011).
- [4] R. Pawelko *et al.*, Fusion Sci. Technol. in contribution.
- [5] T. Chikada *et al.*, J. Nucl. Mater. 442, 533 (2013).
- [6] T. Chikada *et al.*, Nucl. Fusion, 51, 063023 (2011).