

JAERI - M
92-217

核融合炉材料としてのベリリウムの
高温化学共存性

1993年2月

吉田 浩・岡本 真実*・小田原 修*・寺井 隆幸**

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 (株)原子力資料サービス

核融合炉材料としてのベリリウムの高温化学共存性

日本原子力研究所那珂研究所 ITER 開発室

吉田 浩・岡本 真実*・小田原 修*

寺井 隆幸**

(1992年12月17日受理)

国際熱核融合実験炉 (ITER) 計画では第一壁、ダイバータ等のプラズマ対向面にベリリウムを使用する可能性が検討されている。これはプラズマ中の主要な不純物となる酸素に対するベリリウム (低Z材) のゲッターリング効果が極めて大きく、しかもプラズマ運転中のベリリウム原子の再付着 (redeposition) に伴うトリチウムのトラッピングがグラファイトのように著しくないことによる。また、リチウムセラミックをトリチウム増殖材とする固体増殖ブランケットでは、ベリリウムを中性子増倍材 (閾値 2.7 MeV の (n, 2n) 反応) とする方式が主流となっている。これらにおけるベリリウムの温度環境は、一般産業や原子力分野におけるベリリウムの使用環境 (常温 ~ 100 °C) に比べて遥かに過酷 (~ 500 ~ 1000 °C) であり、ベリリウムの熱的、機械的な安定性とともに関気ガスや他の構成材料との化学的な共存性が問題となる。

核融合炉開発におけるベリリウム研究は緒に就いたばかりであり、プラズマ対向機器やブランケットの設計、LOCA (冷却水漏洩事故) 時及び LOVA (真空破壊事故) 時の安全性解析・評価のための信頼性のあるデータは極めて少ない。ベリリウムの高温反応性に関してまとめられた資料も見当たらない。

本報告書では以下の課題について文献データを広く収集し、さらに核融合炉開発に関連して進められた原研及び諸外国の最近の研究の概要を紹介した。

- (i) 核融合炉環境において想定される関気ガスとの高温共存性
- (ii) 核融合炉環境において使用の考えられる金属材料との高温共存性
- (iii) 酸化物系セラミック材料との高温共存性
- (iv) トリチウム増殖材との高温共存性
- (v) ベリリウム-リチウムセラミックス系の相平衡図

High Temperature Chemical Compatibility of Beryllium
for Fusion Reactor Material

Hiroshi YOSHIDA, Makoto OKAMOTO*, Osamu ODAWARA*
and Takayuki TERAI**

Department of ITER Project
Naka Fusion Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Naka-machi, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 17, 1992)

International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) project plans to utilize beryllium as a plasma facing material, because of its prominent advantages such as low Z, substantial oxygen gettering effect and low tritium trapping in the process of redeposition. Beryllium would also be essential as the neutron multiplier to achieve tritium breeding ratio higher than unity of solid breeder blanket.

High temperature chemical compatibility of beryllium with various gases, metals and ceramics is the major concerns in the design of first wall, divertor and blanket as well as safety analysis in case of accidents such as LOCA and LOVA.

The present paper reviews the following subjects from viewpoint of thermodynamic database and chemical engineering of beryllium;

- (i) High temperature compatibility with gases
- (ii) High temperature compatibility with metals
- (iii) High temperature compatibility with oxide ceramics
- (iv) High temperature compatibility with lithium ceramics
- (v) Multi-component phase diagrams of beryllium-lithium ceramic systems

* Tokyo Institute of Technology

** University of Tokyo

Keywords: ITER, Plasma Facing Materials, Neutron Multiplier, Beryllium, High Temperature Compatibility, Gases, Metal Oxides, Lithium Ceramics, Tritium Breeders

目 次

1. はじめに	1
2. ベリリウムとガスとの高温共存性	5
2.1 ヘリウム	5
2.2 水 素	6
2.3 酸 素	7
2.4 空 気	8
2.5 窒 素	9
2.6 高温水蒸気	9
2.7 一酸化炭素	9
2.8 二酸化炭素	10
3. ベリリウムと金属材料との高温共存性	20
3.1 単体金属との共存性	20
3.2 ステンレス鋼との共存性	24
4. ベリリウムとセラミックスとの高温共存性	32
4.1 酸化物との高温共存性	32
4.2 トリチウム増殖材との共存性	33
4.3 トリチウム増殖材-ベリリウムの相平衡図	37
5. ま と め	50
謝 辞	50
参考文献	52

Contents

1. Introduction	1
2. High Temperature Compatibility in Beryllium-Gas Systems	5
2.1 Helium	5
2.2 Hydrogen	6
2.3 Oxygen	7
2.4 Air	8
2.5 Nitrogen	9
2.6 High Temperature Water Vapor	9
2.7 Carbon Monoxide	9
2.8 Carbon Dioxide	10
3. High Temperature Compatibility in Beryllium-Metal Systems	20
3.1 Compatibility with Pure Metals	20
3.2 Compatibility with Stainless Steels	24
4. High Temperature Compatibility in Beryllium-Ceramic Systems	32
4.1 Compatibility with Oxides	32
4.2 Compatibility with Tritium Breeders	33
4.3 Phase Diagrams in Beryllium-Tritium Breeder Systems	37
5. Summary	50
Acknowledgements	50
References	52

1. はじめに

国際熱核融合実験炉 (ITER) 計画では第一壁、ダイバータ等のプラズマ対向面にベリリウムを使用する可能性が検討されている。これはプラズマ雰囲気中の酸素に対するベリリウム (低Z材) のゲッターリング効果が極めて大きく、しかもプラズマ運転中のベリリウム原子の再付着 (redeposition) に伴うトリチウムのトラッピングがグラファイトのように著しくないことによる (Fig. 1.1¹⁾ 参照)。また、リチウムセラミックをトリチウム増殖材とする固体増殖ブランケットでは、ベリリウムを中性子増倍材 (閾値 2.7 MeV の $(n, 2n)$ 反応) とする方式が主流となっている。

核融合炉におけるベリリウムの環境は水素プラズマ, He, 中性子等の高エネルギー粒子による大量照射場であり、使用温度は $\sim 500 \sim 1000$ °C と一般産業や原子力分野における温度 (常温 ~ 100 °C) に比べて遥かに過酷となる。

核融合炉にベリリウムを適用する場合に考慮しなければならない問題は、次のように整理できる；

- (i) プラズマ対向機器及びブランケットの設計の観点
 - (a) 高温、高温度勾配、高熱衝撃頻度に対するベリリウムの機械的及び構造的安定性
 - (b) 他の材料 (構造材, 接合材, トリチウム増殖材等のセラミックス) 及び雰囲気ガス (水素プラズマ等) との高温共存性
 - (c) 中性子核反応 ($(n, 2n)$, (n, α)) に基づくベリリウム損傷 (スエリング, He 脆化) ならびに DPA 損傷による形状変化, 機械強度劣化, 熱伝導率低下等
 - (d) 水素プラズマや He の照射によるプリスター, バブルの生成等
- (ii) 核融合炉の安全性評価の観点
 - (a) 真空容器内の冷却水漏洩事故時の高温水蒸気との反応ならびにグラファイト-水蒸気反応による CO, CO₂ との反応
 - (b) 真空容器の真空破壊事故時の空気, 水分との反応ならびにグラファイトの燃焼ガス CO, CO₂ との反応
 - (c) ブランケット内部の冷却水小漏洩事故時の高温水蒸気反応

核融合炉開発におけるベリリウム研究は、ITER-CDA (1988～1990年) 以降各国で開始されつつあり、以上の問題に対応するための必要データは逐次整備されるものと思われる (Figs. 1.2¹⁾, 1.3²⁾ 参照)。

本報告書では、上記 (i) の (b), (d), 及び (ii) の (a) - (c) に関わる課題について既存の熱力学的データを広くレビューするとともに核融合炉開発に関連して進められた筆者ら及び諸外国の最近の研究の概要を紹介した。内容は、次のとおりである。

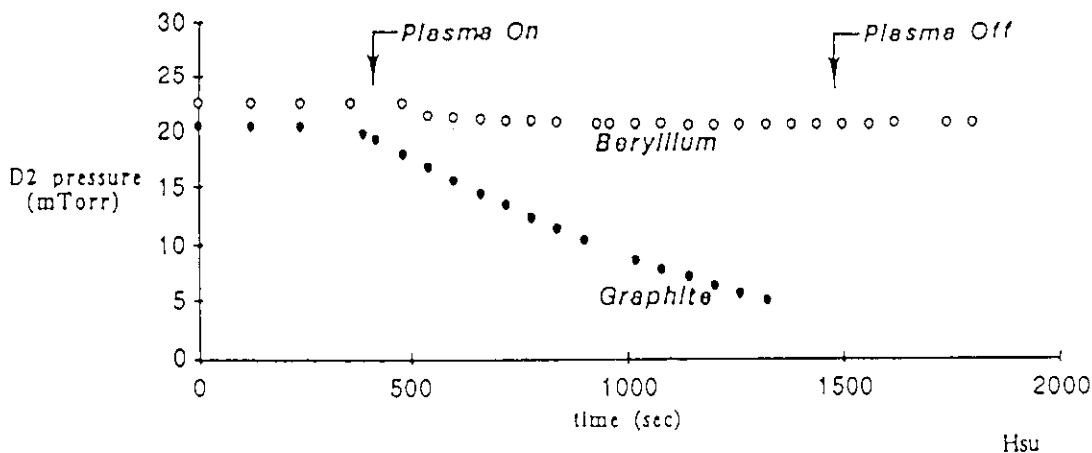
- (i) 核融合炉環境において想定される雰囲気ガスとの高温共存性
- (ii) 核融合炉環境において使用の考えられる金属材料との高温共存性
- (iii) 酸化物系セラミック材料との高温共存性

(iv) トリチウム増殖材の高温共存性

(v) ベリリウム-リチウムセラミック系の相平衡図

なお、本稿は日本原子力学会『ベリリウム技術研究特別専門委員会（1989-1991）』の活動を通じて指摘された核融合炉材料としてのベリリウムの問題のうち、高温化学反応に係わるものについて調査、整理したものである。

Unlike Graphite, Redeeposited Beryllium Does Not Co-Deposit with Tritium



This observation has important implications for both fuel recycling and in-vessel tritium inventory

Fig. 1.1 D₂プラズマに対するベリリウム、グラファイトのトラッピング効果の比較 (INEL資料; ダイバータ, 第一壁に関するITERワークショップ, 1992年6月) (1)

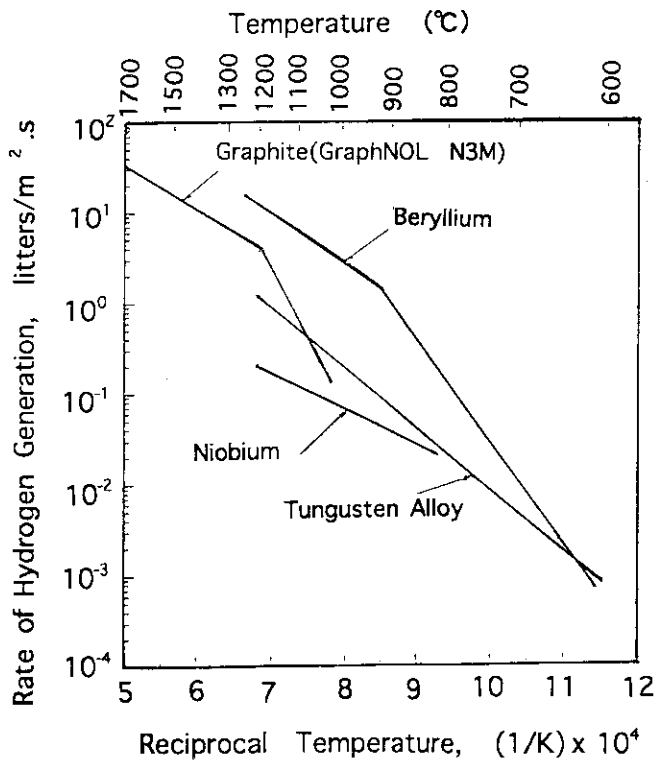
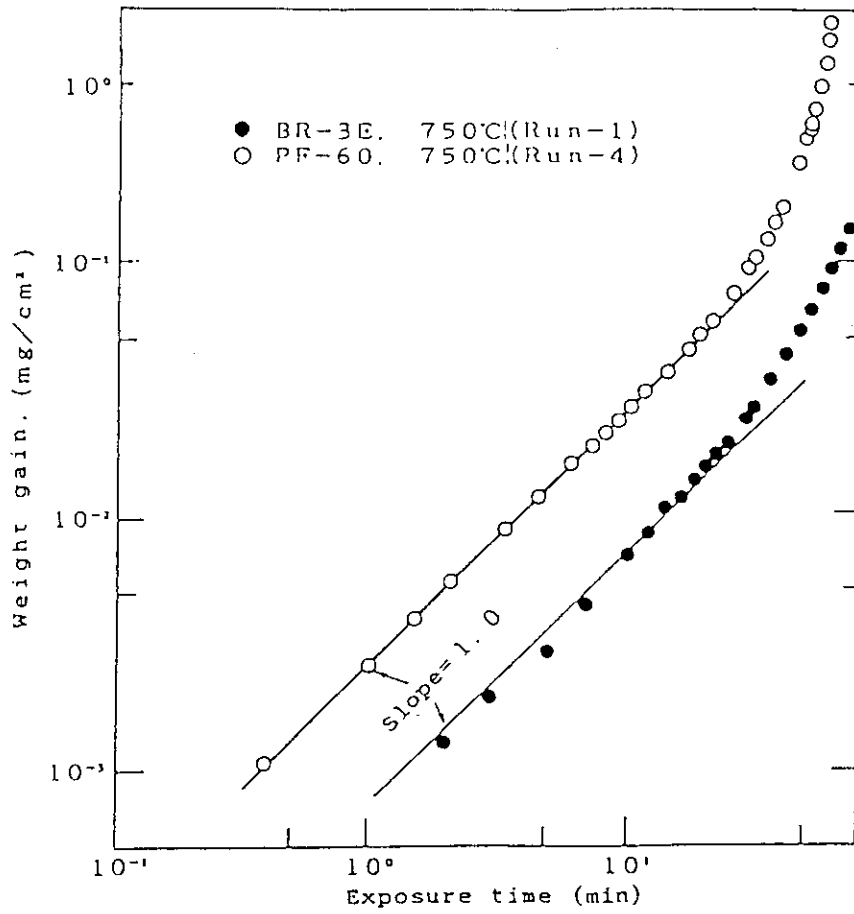


Fig. 1.2 各種PFC材料の水蒸気還元反応速度の比較 (INEL資料; ダイバータ, 第一壁に関するITERワークショップ, 1992年6月) (1)



Examples of linear reaction, which dominated derivative period for breakaway reaction

Fig. 1.3 Be-水蒸気系のブレイクアウエイ反応に至るメカニズムの研究
(H. Yoshida et al.)⁽²⁾

2. ベリリウムとガスとの高温共存性

核融合炉のダイバーク、第一壁等のプラズマ対向面では水素同位体、He、水分、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素等のガス成分に由来するイオンや原子あるいは分子が存在し、ブランケットではスイープガス中のトリチウム、添加水素、不純物（水分、炭化水素等）等のガス分子が含まれる。高温のベリリウムはこれらのガス成分に対して高い活性を有していると考えられる。また、トラス真空容器内部の冷却水漏洩事故や真空破壊事故の際にはグラファイトと空気、水蒸気との反応（CO、CO₂を生成する）に加えてベリリウムとの反応が問題となる。ここでは、ベリリウムの化学反応に関する文献を広く概括するとともにベリリウム-高温水蒸気系に関する筆者らの実験結果の一例を紹介する。

なお、ベリリウムの金属表面は極めて活性が高いため、酸化（腐食）挙動は様々な要因（金属の純度、製造履歴、表面処理履歴、実験雰囲気の不純物、反応時間等）の影響を受け易い。このため、以下に見られるようにベリリウムの反応性に関する多くのデータにおいて、再現性や信頼性が問題となることがあるのでデータの利用に際して注意を要する。

2.1 ヘリウム

(1) イオン注入されたHeの挙動

5 keVのHeイオンをBe焼結体に照射したLangleyの実験（フラックス $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度 25 °C、真空度 $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ）⁽³⁻⁵⁾ や、15～300 keVの⁴He⁺をBe（真空鑄造-熱間圧延材、焼結体、焼結-熱間圧延材）に照射したDasらの実験（フラックス； $5 \times 10^{13} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、温度；室温、600 °C）^(6,7) などが知られている。

Langleyの実験では、Heは始め100%トラップされるが照射量が $2 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ になるとブリスタが発生し、トラッピング率は減少する。ブリスタの直径は 10^{18} He/cm^2 、 $3 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ でそれぞれ0.8 μm、5.5 μmである。Beは照射の間ゲッターとして働き、H₂O、CO、CO₂、O₂により酸化される。BeO層の厚みは時間とともに直線的に増加し、酸素濃度は $3 \times 10^{18} \text{ He/cm}^2$ の照射量のとき約 $2.5 \times 10^{17} \text{ O/cm}^2$ に達する⁽³⁻⁵⁾。一方、Dasらは、室温でもHeブリスタが生成し（サイズ；5～35 mm）その一部は剥離すること、600 °Cでの照射では激しい剥離が起こること、それらの様相はBeサンプルにより違いのあることを報告している^(6,7)。

(2) Heの拡散係数

ベリリウム中のHeの拡散係数は、H₂のそれよりもかなり小さいと推定されているが、あまり確かなデータは無いようである。1959年のBarnesらのデータ⁽⁸⁾を基に次のような計算値が示されている。

T (°C)	600	700	800	900
D × 10 ¹⁵ (cm ² /s)	4.2	108	1035	8550

拡散係数の温度依存性を表わすものとしては次のような式がある⁽⁹⁾。

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = (3.1_{-1.5}^{+2.8}) \times 10^{-2} \exp(-51300 \pm 1300)/RT$$

2.2 水 素

(1) 吸着, 化学吸収

水素分子との吸着, 吸収については, 次のような研究結果が報告されている。

- (イ) Hurd らは, ガラス板に蒸着した Be 箔や Be 単結晶の (0001) 面が H₂ に対して吸着性を示さないことを見い出している⁽¹⁰⁾。
- (ロ) Blanchard らは, ポアを有する Be 焼結体を 500 ~ 750 °C の範囲で H₂ (300 ~ 760 Torr) に保持して求めた水素吸収量が 0.06 ~ 0.3 ml (NTP)/100 g - Be であることを報告している⁽¹¹⁾。
- (ハ) Cotterill らは, 単位表面積あたりの吸着量が約 0.007 ml/cm² という値を報告している⁽¹²⁾。
- (ニ) Be 表面は H₂ を強く反発するという Garcia-Prieto らの理論計算モデル⁽¹³⁾ と Be の (100) 面に化学吸収される H₂ の結合エネルギーは 2.3 eV ないし 3 eV であるとする Laverly らの理論⁽¹⁴⁾ が提案されている。

(2) 透過係数, 拡散係数, 溶解度, イオン注入

以下は 1979 年までのデータである。しかし, 水素の透過係数, 拡散係数, 溶解度に関するベリリウムの信頼性のあるデータは現在でも極めて少ない。

- (イ) Al'tovskii らは, 板厚 0.5 mm の Be チューブ (熱間押し出し材, 純度 98.4 wt%, 密度 1.86 g/cm³) の水素透過係数を測定し (H₂ 300 Torr, 温度 500 ~ 650 °C), 透過係数 $\log P \text{ (cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{h)} = -2.9 \sim -2.3$, 及び活性化エネルギー $E_A = 10.6 \text{ kcal/mol}$ を得ている⁽¹⁵⁾。水素 1 気圧, 温度 500 ~ 700 °C における H₂ 透過係数は, Fe, ステンレス鋼よりも 1 ~ 2 桁小さく (Mo よりもはるかに小さい), W や SiO₂ よりも大きい。Al と同程度である。ホットプレス材 (円盤, 密度 1.85 g/cm³) の透過係数と活性化エネルギーはこれらの値よりも大きい。
- (ロ) Jones らは, トリチウムを用いた測定によりアーク鑄造 Be 材 (円盤) における拡散係数 D 及び溶解度 S と温度 T (200 ~ 950 °C) との相関を次のように求めている^(16,17) ;

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = 3.0 \times 10^{-7} \exp(-4430/RT),$$

$$S \text{ (ml (NTP) } \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1/2}) = 7.9 \times 10^{-3} \exp[(0.44 \pm 0.97)/RT],$$
 活性化エネルギー (拡散) = 4.4 ± 0.5 kcal/mol
- (ハ) Pemsler らは, ビーム注入 (7.5 MeV) した水素のアニーリング測定により以下の拡散係数を求めている⁽¹⁸⁾ ;

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = 9 \times 10^{-10}, \text{ [800 ~ 900 °C]},$$

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = 3 \times 10^{-7}, \text{ [850 ~ 900 °C]},$$
 また, Pemsler らは水素の結晶格子中での拡散は粒界拡散よりも遅いと推定してい

る⁽¹⁹⁾。

- (二) トリチウムの溶解度, 拡散係数に関する現時点のデータベースを Fig. 2.1, Fig. 2.2 に示す⁽¹⁾。溶解度は, 上記の Jones らのデータを含めてわずかに3件のデータが知られているのみであり, 温度に対する依存性はまだ不明であると言える。拡散係数についてはさらにデータが少ないことが分かる(図示された2件の文献値には約2桁の違いがある)。

2.3 酸 素

(1) 吸着, 溶解度

- (イ) Hurd らの蒸着 Be 箔を用いた実験⁽¹⁰⁾により, 室温における O₂ の表面被覆率と初期ステッキンギ確率がそれぞれ 8.4×10^{14} 分子/cm², 0.4 と求められている。酸素分子は単分子膜を形成するものと考えられる。
- (ロ) Lange らは, Be の酸素吸着に対する化学的親和性を他の金属と比較している⁽²⁰⁾。Be 中の酸素の溶解度は 20 ~ 200 ppm の範囲と考えられているが, 酸素の拡散係数, 溶解度データは報告されていない。

(2) 乾燥酸素との反応

多くの研究がなされているが, ここでは酸化反応の初期過程, 温度依存性, 酸素圧力依存性, 及び水蒸気の効果に関する代表的な研究を紹介する。

- (イ) Fowler らの初期反応過程に関する実験^(21,22)では, 酸化膜の厚みが BeO 分子約 10 層程度までの初期反応過程を調べ (Be 単結晶, 酸素圧力 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-8}$ Torr, 温度 300 ~ 770 K), バルク状の BeO 核が非常に早い階段(酸素の被覆率 < 1 分子層)で生成することが明らかにされている。
- (ロ) Gulbransen らの短時間高温酸化実験⁽²³⁾では, 表面研磨した Be 板の酸化による重量変化を測定(温度 350 ~ 950 °C, 酸素 3.8 ~ 7.6 Torr, 反応時間 2 h)し, すべての温度で放物線則が成り立ち表面反応層が保護膜として働くこと, 活性化エネルギーは 8.5 kcal/mol (350 ~ 625 °C) 及び 50 kcal/mol (625 ~ 950 °C) であること, 単純な酸素圧力依存性は見い出せないこと等が明らかにされている。
- (ハ) Ervin らの長時間高温酸化実験⁽²⁴⁻²⁶⁾では, 種々の Be について数日間にわたる酸化重量変化を測定(500 ~ 760 °C, 酸素 0.06 ~ 76 Torr)し, 反応の初期は保護的酸化膜が形成される放物線速度則が成り立つこと, 酸化重量変化が臨界反応量(0.05 ~ 0.1 mg/cm²)を超えると破局的酸化(catastrophic oxidation)過程となること, 保護的酸化過程の金属表面には多数のピットが生成されることを見い出している。放物線則の成り立つ初期過程の時間は次のように温度が高いほど短い。

温度	700 ~ 750 °C	800 ~ 850 °C	900 ~ 950 °C
表面研磨 Be* ¹	150 h	70 h	30 h
Be粉末* ²	30 h	3 h	0 h

*1 ホットプレス材, 真空鑄造材

*2 比表面積: 3000 ~ 5000 cm²/g

なお、750 °C における速度定数は酸素圧力 P の $1/4.6$ 乗に比例しており、圧力に対する依存性は小さいようである。

(ニ) Aylmore らの同様の実験 (500 ~ 750 °C, 酸素 100 Torr, 300 時間) では⁽²⁷⁾, Fig. 2.3 に示すように 650 °C 以下では保護的酸化が起こり反応速度が時間とともに減少すること、750 °C では保護的效果がまったく無い breakaway 反応が早い時点から起こることを示している。

(ホ) Blumenthal らによる Be の融点前後の温度における酸化実験の効果を Fig. 2.4 に示す^(28, 29)。1320 K 以上の温度では、破局的酸化が 5 ~ 10 分以内 (酸素 536 ~ 693 Torr の時) に起こること、融点 (1560 K) 以上では反応速度定数が酸素圧力の 0.44 ~ 0.48 に比例することが分かる。

(3) 湿った酸素との反応

水蒸気の影響を調べた研究としては、Ervin ら (温度 600 ~ 800 °C, 全圧 76 Torr, 水蒸気分圧 20 Torr)⁽²⁵⁾ Aylmore ら (500 ~ 750 °C, 全圧 100 Torr, 水蒸気分圧 12 Torr)⁽³⁰⁾, Draycott ら (650 ~ 750 °C, O_2 - latm, H_2O 約 2 vol %) ⁽³¹⁾ の実験が代表的なものである。いずれも水蒸気が Be - O_2 反応を加速し、breakaway 反応温度の低下や反応開始時間の短縮が起こることを報告している (例えば Fig. 2.5)。この系の反応過程は、後に示す Be - 水蒸気系の反応に非常に類似している。

2.4 空 気

Be の微粉は常温でも空気中で着火、燃焼することが知られている⁽³²⁾。一方、空気中や水中に保持されたブロック状、板状の Be は極めて安定でありほとんど腐食を受けない。これは、Be の表面に緻密な薄い保護膜が速やか形成される (約 2 h で厚み ~ 100 Å の BeO 層) ことによる。しかしながら、核融合炉環境で想定されるような ~ 500 °C 以上の反応では以下に示すように保護膜の効果は見られなくなる。

(イ) Krylowa の空気中加熱実験 (Be 板, 室温 ~ 500 °C)⁽³³⁾ では、酸化膜の厚みの成長は放物線則に従うこと、その速度定数は温度に対して指数関数的に増加することが見いだされている。

(ロ) Ivanov らの Be 粉末 (粒径 60 μm , 純度 99.4 %) を用いた空気中 (相対湿度 30 %) の高温酸化実験 (856 ~ 1200 °C)⁽³⁴⁾ では、初期の保護的酸化過程 (数分 ~ 数時間) の後直線的な反応となること (Fig. 2.6 参照), 速度定数は乾燥 O_2 中の速度定数と同程度ないしやや大きいことを見出ししている。速度定数は、865 °C, 915 °C, 965 °C 及び 1200 °C に対してそれぞれ 0.47, 0.56, 2.24 及び 18 $\mu g/cm^2 \cdot s$, 活性化エネルギーは約 46 kcal/mol である。

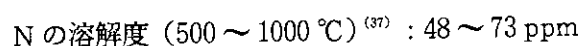
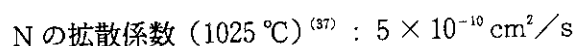
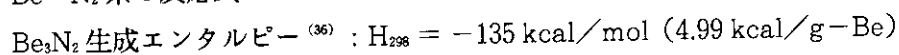
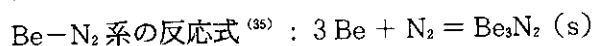
2.5 窒 素

高温の N_2 ガス雰囲気におけるベリリウムの代表的な酸化挙動を Fig. 2.7⁽²⁴⁾ と Fig. 2.8⁽²⁹⁾ に示す。Gulbransen⁽²³⁾ らは、 N_2 圧力 76 Torr, 温度 650 ~ 850 °C (2 時間以内) の時, Be 板 (焼結体) の反応は保護的酸化過程であること, 900 °C 及び 925 °C では 60 分以内に放物線則に従わなくなることを見出ししている。Blumenthal らの実験 (棒状の原子炉級 Be)⁽²⁹⁾ では, 反応速度と N_2 圧力 P (0.5 ~ 500 Torr) との相関 kP^n を調べ, $P = 0.5 \sim 12$ Torr の範囲で以下の結果を得ている;

1220 °C	$n = 0.58$
1350 °C	0.76
1430 °C	0.83
1500 °C	0.88

1500 °C 以下の温度では, バルク状の Be は 1 気圧の N_2 中においても着火することはない⁽²⁹⁾。

その他のデータ:



2.6 高温水蒸気

Fig. 2.9 に示すように高温水蒸気は, 酸素や一酸化炭素よりも激しくベリリウムを酸化することが知られている^(30,38)。Fig. 2.10 及び Fig. 2.11 は, 筆者らが最近実施した Be-水蒸気系における酸化実験 (ホットプレス/熱間圧延 Be, 温度 550 ~ 750 °C, H_2O 分圧 0.7 及び 7.6 Torr) の結果である⁽²⁾。550 °C 以上の温度では一定の誘導期間を経て加速度的酸化が起ること, 誘導期間は材料の表面状態に余り依存せず 750 °C, 650 °C, 600 °C でそれぞれ 0.3 ~ 5 h, 10 ~ 20 h, 40 ~ 70 h であること, 初期過程は一次反応である場合が多いことが分かった。反応表面及び断面の微細組織観察により, 酸化膜全面におけるプリスタと BeO 微細粒子の生成が酸化膜の粗雑化, 脆弱化の原因⁽³⁹⁾ となっていること, 分子容 (分子容 $8.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Be : $4.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) の大きい BeO の急激な生成により金属表面の破砕が生じていること, そしてこれらが breakaway 反応を引き起こす原因となっていることが分かった。

2.7 一酸化炭素

(1) 反応の同定

Gregg らは, Be 板 (表面化学研磨) を用いた実験 (500 ~ 750 °C, CO 100 Torr) のおいて BeO , Be_2C 及び C を同定したことから, 次のような反応を提案している⁽⁴⁰⁾;





なお、 $3\text{Be} + \text{CO} = \text{BeO} + \text{Be}_2\text{C}$ のような反応も考えられるが、上記の反応より起こりにくいと考えられる⁽⁴⁰⁾。

Gregg らは、さらに CO-Be 系は CO₂-Be の反応速度よりもはるかに大きいこと⁽⁴¹⁾、水蒸気を含む CO-Be 系の反応 (600 ~ 700 °C, 水蒸気 12 Torr, 全圧 100 Torr) は H₂O-Be 系の反応とほとんど同じであることを報告している⁽⁴²⁾。

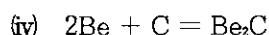
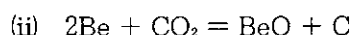
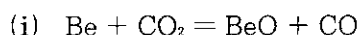
(2) 反応速度

Fig. 2.12 は、上記の Gregg らの実験結果の一例である⁽⁴⁰⁾。初期重量増加はすべての温度で顕著であること、500 °C での反応は保護膜の形成により進行が止まるが 500 °C 以上では保護的効果は認められないことが分かる。Fig. 2.13 は、より高温 (1000 ~ 1500 °C) における酸化の時間変化を示す⁽²⁹⁾。1350 以下の温度での反応生成物は、BeO と Be₂C の黄白色混合物である内側反応層と黒色の外側反応層 (炭素層) からなるが、1500 °C では混合物層のみとなる。

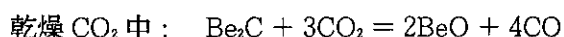
2.8 二酸化炭素

(1) 反応の同定

Be-CO₂ 系の反応については多くの研究がなされている。乾燥 CO₂ 中での反応は次のように考えられている^(43,44)。



Khorenko ら⁽⁴⁵⁾ は、流れのある乾燥 CO₂ 中の反応 (300 ~ 800 °C) を調べ、反応の初期段階に Be₂C が急速に生成すること、反応 (ii) が (i) よりも早く起こること、反応の後期には反応 (i) が支配的となり Be₂C が消滅することを見出ししている。Be₂C が消滅するメカニズムとしては次の反応を示している；



(2) 反応速度

Fig. 2.14 は、乾燥 CO₂ と湿り CO₂ に対する Be (押し出し材) の反応性を対比したものである^(46,47)。乾燥 CO₂ の場合、500 °C 及び 600 °C における腐食速度定数 *k* は時間とともに減少し、重量変化の速度式はほぼ放物線則に従う。これは Be の反応表面が酸化物 BeO に覆われるためである。しかし、650 °C, 700 °C では Be₂C の生成が支配的になるため表面生成物は保護的な効果が失われ、加速度的な酸化が起こる。

また、少量 (2 wt %) の水蒸気が含まれた場合には、breakaway の始まる温度が 600 °C に低下すること、反応速度が著しく増大することが分かる。Jepson ら⁽³⁸⁾ は、H₂O 分圧 15 Torr, 全圧 76 Torr, 温度 700 °C における実験により、breakaway の前段階の表面酸化膜に多数の

ブリスタとクラックが生成する事を見い出している。Gregg ら⁽⁴²⁾は、Be に対する H_2O と CO_2 の反応比率は約 4 : 1、反応 (i) と反応 (ii) との比率は約 6 : 1 である事を示している。

(3) 熱力学的平衡データ

以上の概説では、Be-ガス系における反応速度及び反応メカニズムに関する研究を紹介した。Be-ガス系の熱力学的平衡データとしては、Fig. 2.15 に示す反応の自由エネルギーと温度の関係が知られている⁽⁴⁸⁾。図中、下位の反応ほどベリリウムとの親和性が高い反応であり、その反応生成物が安定であることを意味している。例えば、 $\text{Be} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{BeO}$ は $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ よりも優先的に起り、水蒸気による酸化反応 ($\text{Be} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BeO} + \text{H}_2$) は、 C 、 O_2 (<1400 K)、 N_2 及び C との反応に優先する。

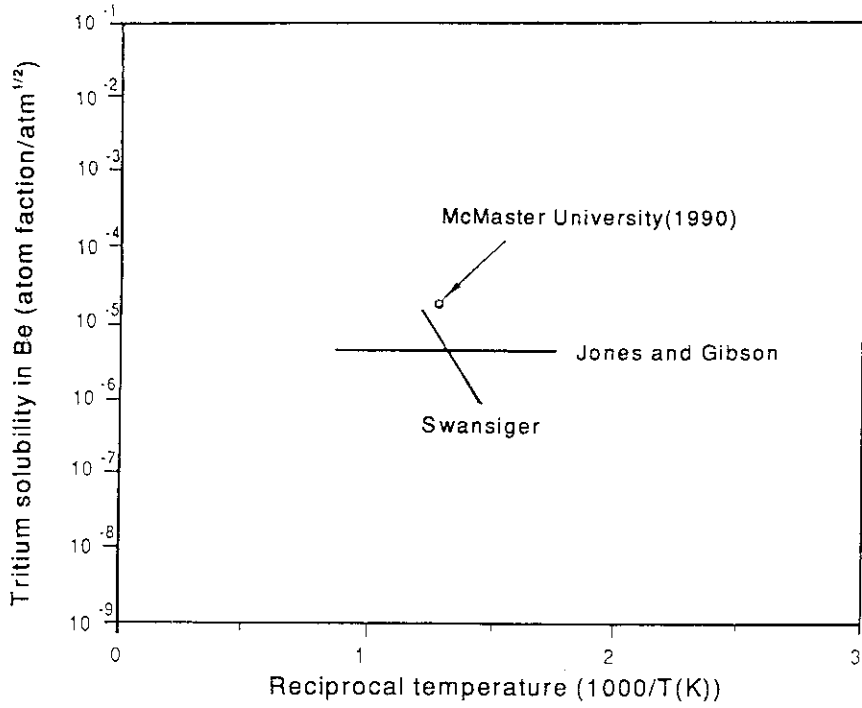


Fig. 2.1 現在知られているベリリウム中トリチウムの溶解度データ
(ダイバータ, 第一壁に関する ITER ワークショップ資料, 1992年6月) ⁽¹⁾

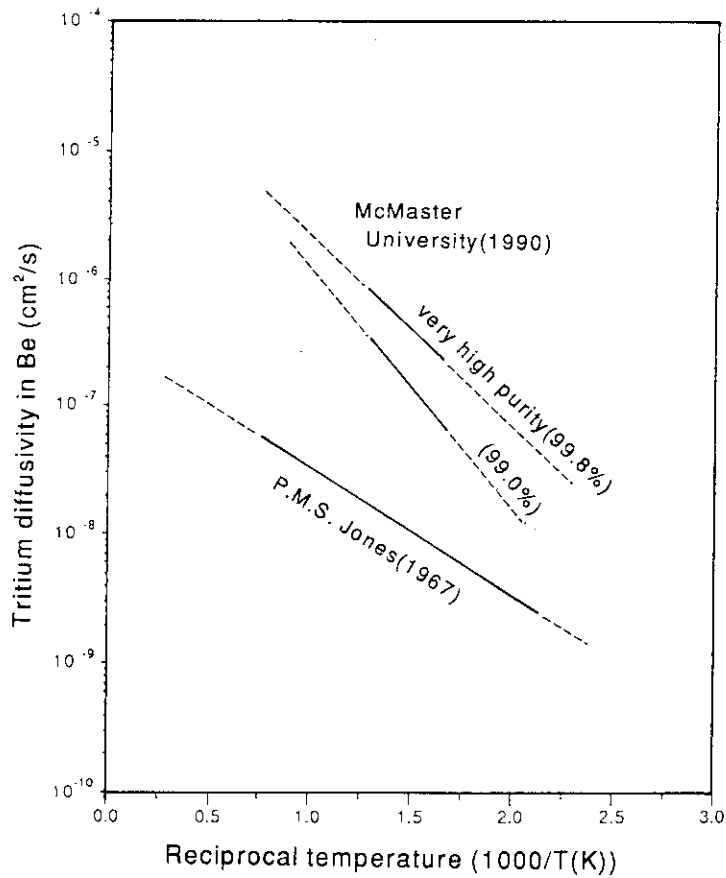
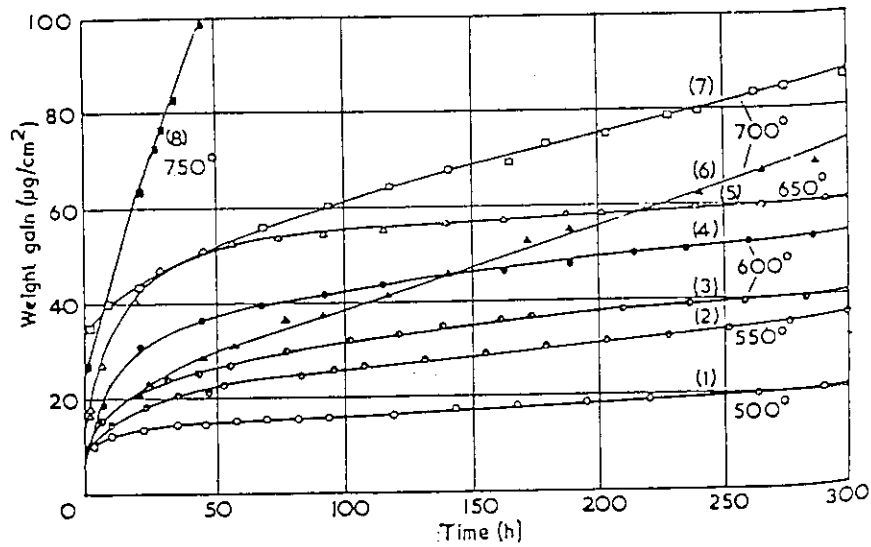
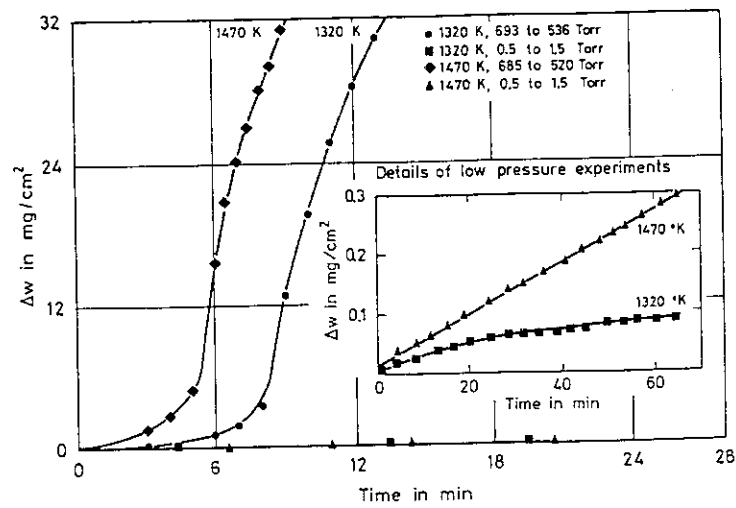


Fig. 2.2 現在知られているベリリウム中トリチウムの拡散計数データ
(ダイバータ, 第一壁に関する ITER ワークショップ資料, 1992年6月) ⁽¹⁾

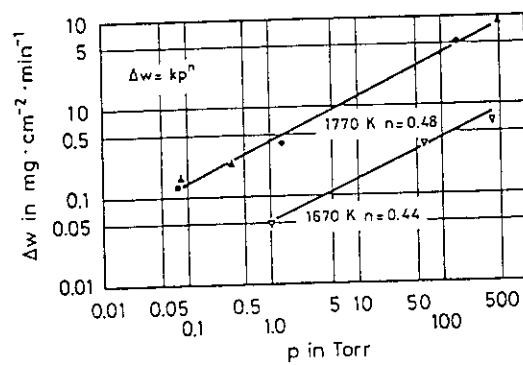


Oxidation of beryllium at temperatures in the range 500-750° C.

Fig. 2.3 Be-O₂系の反応と温度の相関 (D.W.Aylmore et al.) (27)

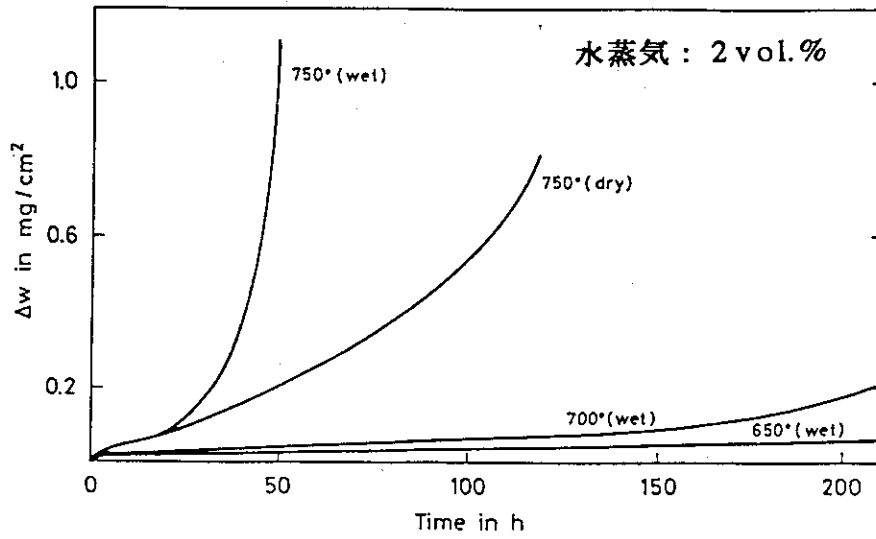


(A) Effect of pressure on the Be-O₂ reaction at 1320 and 1470 K.



(B) Effect of pressure on the Be-O₂ reaction at 1670 and 1770 K.

Fig. 2.4 Be-O₂系の高圧酸化反応 (J.L.Blumenthal et al.) (28, 29)



Weight gain Δw vs. time of Be in dry and wet O_2 at atmospheric pressure and various temperatures.

Fig. 2.5 Be- O_2 系の反応度速度に及ぼす水蒸気の影響 (A. Draycott et al.)⁽³¹⁾

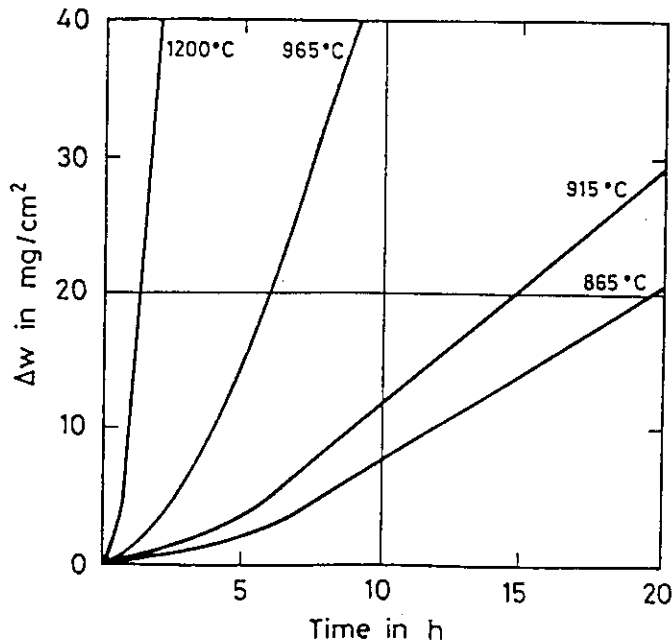


Fig. 2.6 Be粉末の高温空気酸化 (相対湿度30%) (B. E. Ivanov et al.)⁽³⁴⁾

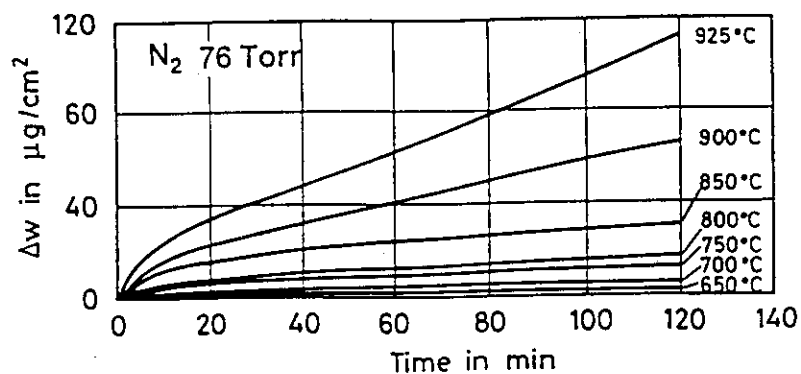


Fig. 2.7 $\text{Be}-\text{N}_2$ 系反応の温度依存性 (E.A.Gulbrausen et al.)⁽²³⁾

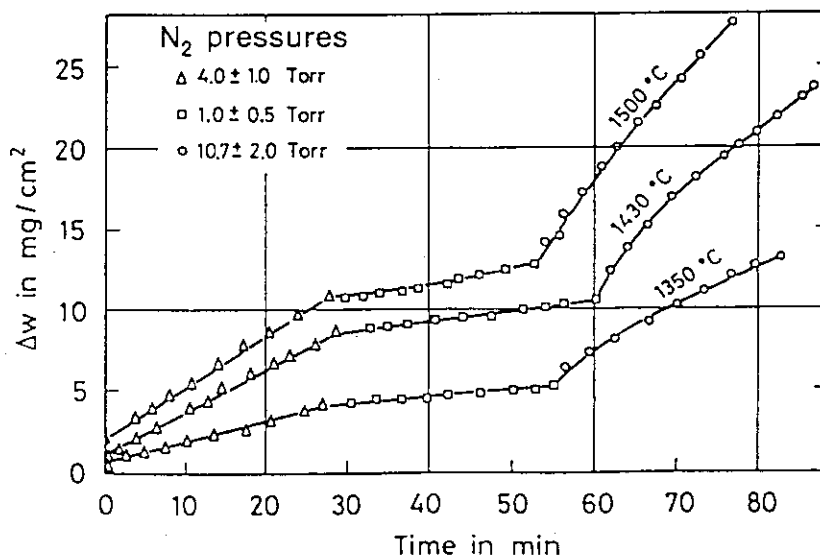


Fig. 2.8 $\text{Be}-\text{N}_2$ 系の高温度反応速度の及ぼす N_2 圧力の影響 (J.L.Blumenthal et al.)^(28, 29)

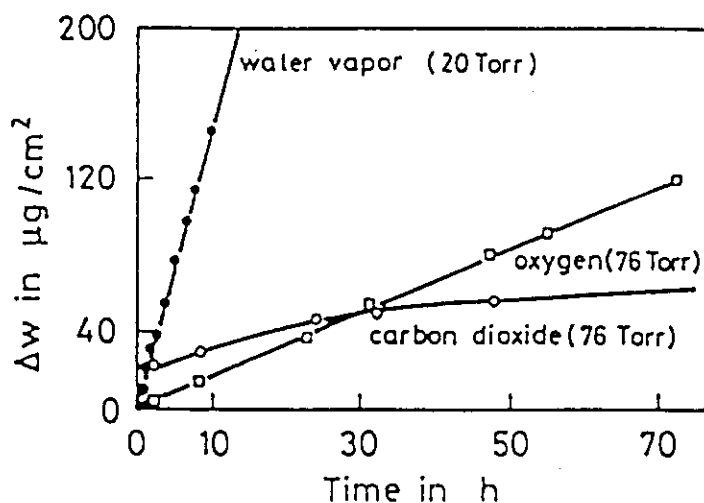


Fig. 2.9 水蒸気 (20Torr), O_2 (76Torr) 及び CO_2 (76Torr) の700°C におけるベリリウム酸化速度の比較(W. B. Jepson et al.)⁽⁸⁸⁾

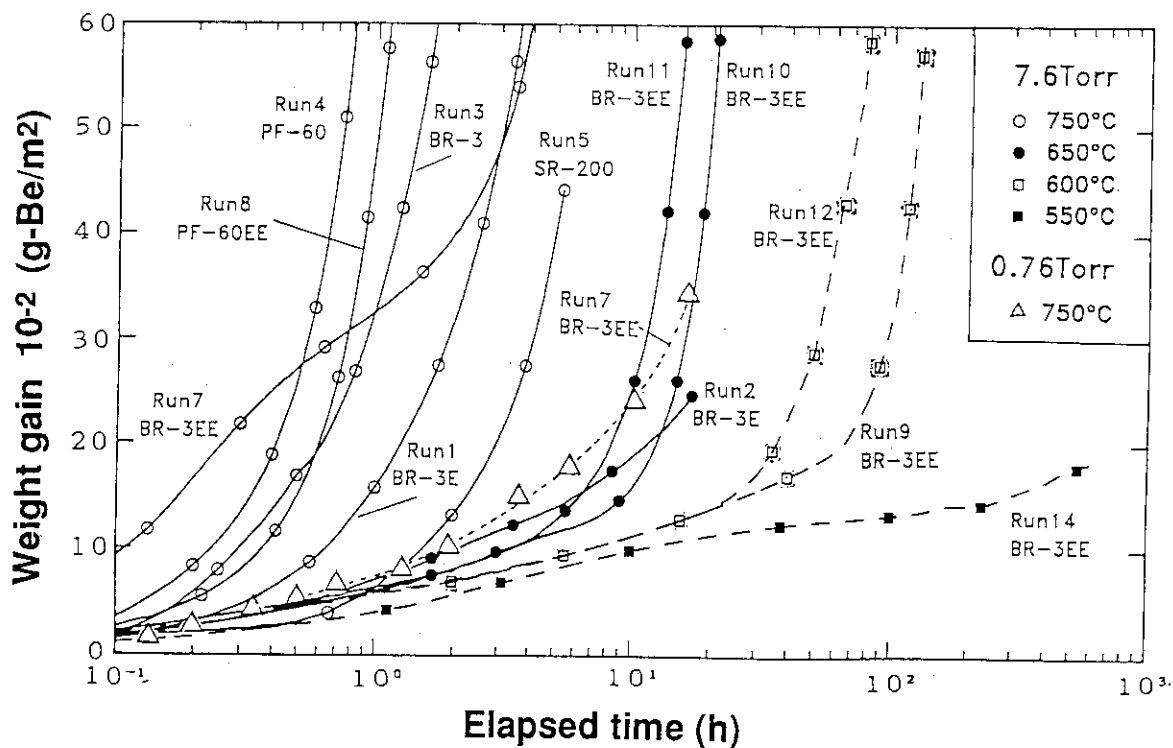
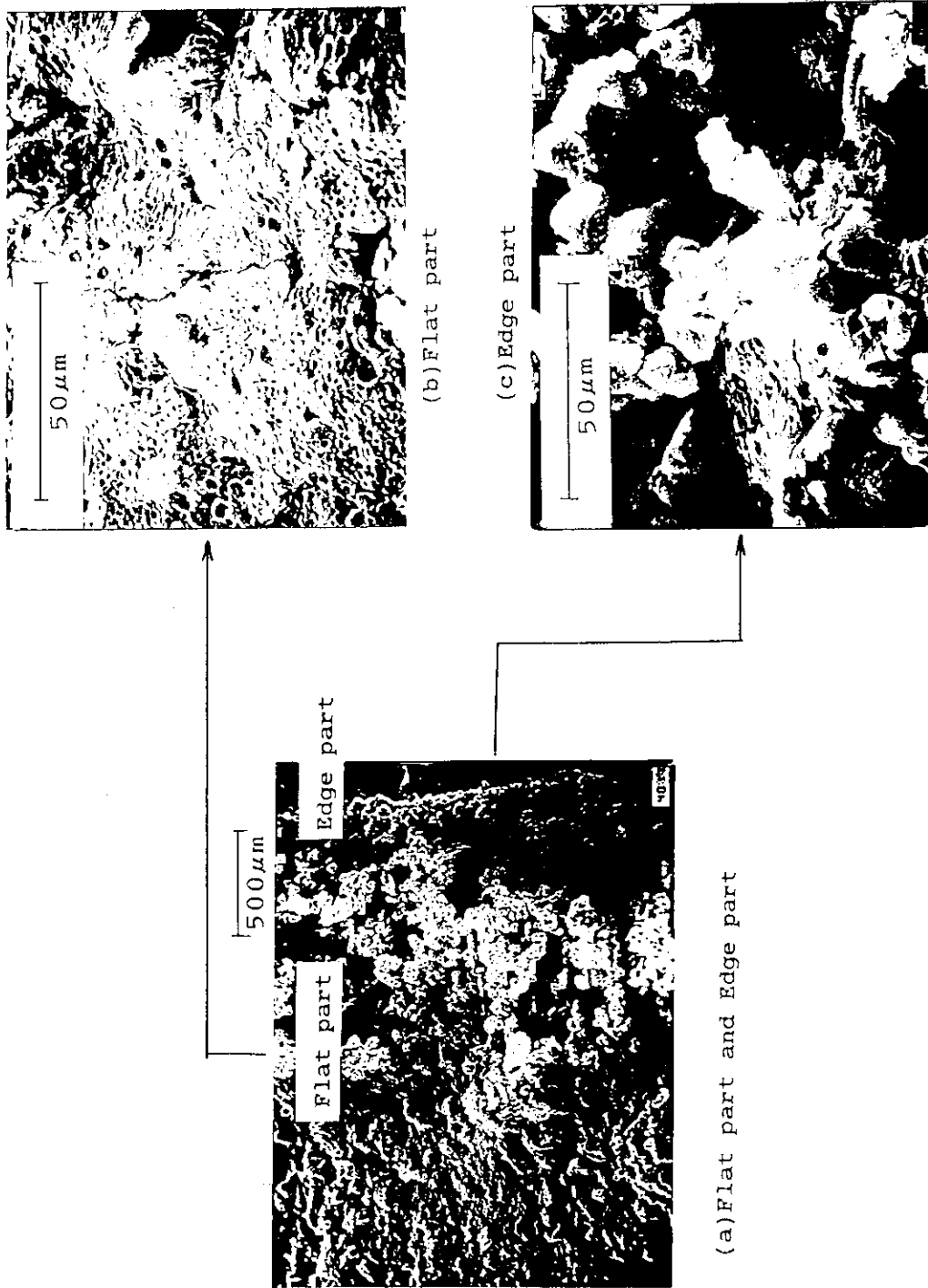


Fig. 2.10 Be-水蒸気系のブレイクアウェイ反応の温度依存性 (H. Yoshida et al.)⁽²⁾



Microscopic surface structure after breakaway reaction
(Run-1: BR-3, 750 °C, 7.6 Torr, 9.9 h)

Fig. 2.11 Be-水蒸気系のブレイクアウェイ反応後の表面反応生成物の
微細構造 (H. Yoshida et al.)⁽²⁾

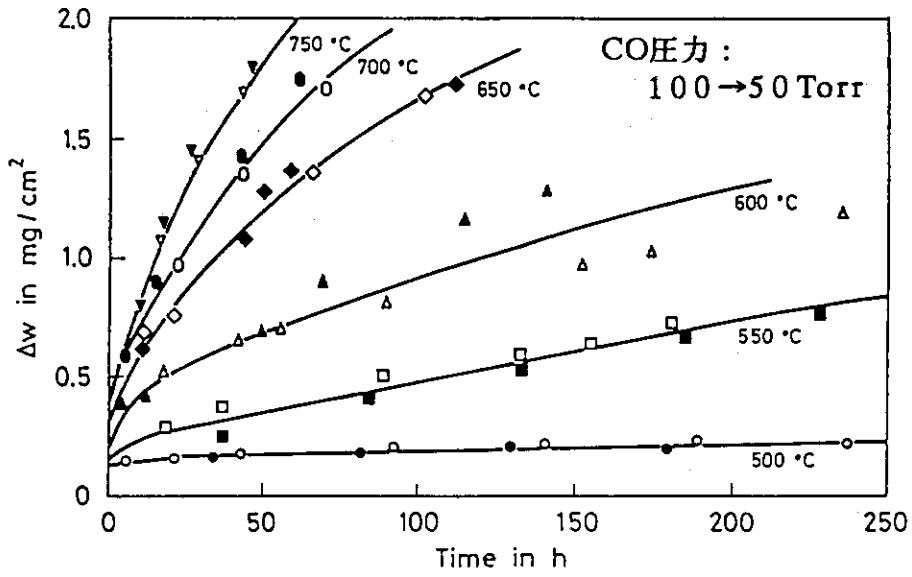


Fig. 2.12 Be-CO系の反応の時間変化 (S. J. Gregg et al.)⁽⁴⁰⁻⁴²⁾

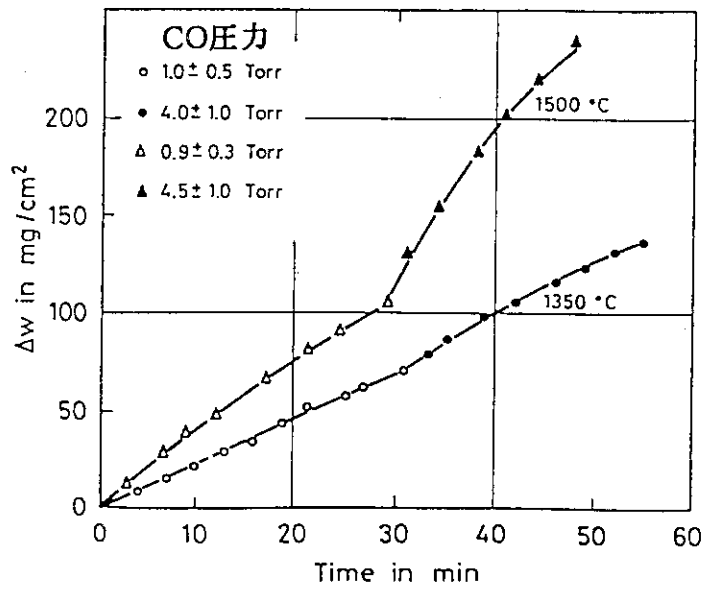


Fig. 2.13 Be-CO系の高温反応の時間変化 (J. L. Blumenthal et al.)^(28, 29)

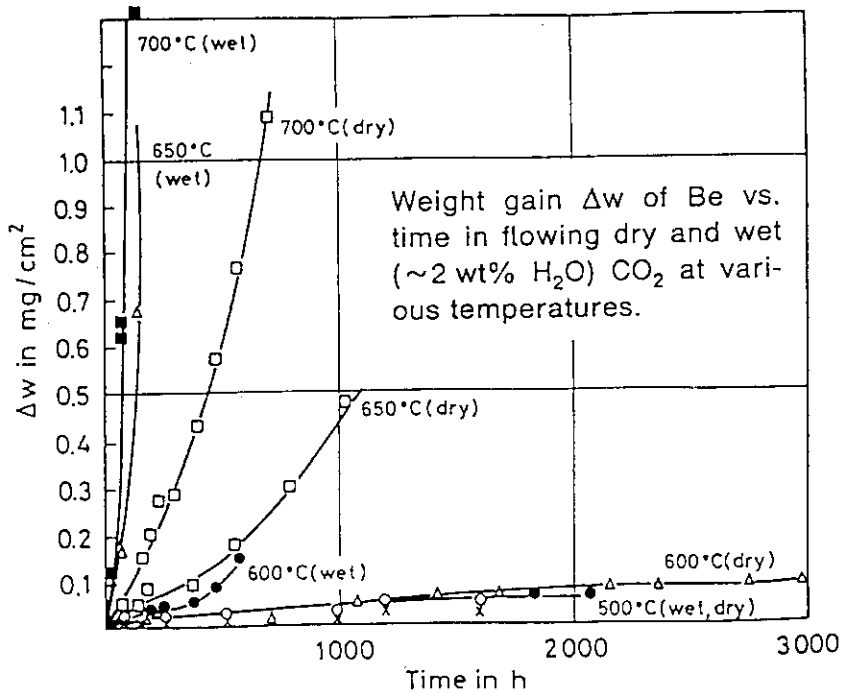


Fig. 2.14 Be-CO系の反応に及ぼす水蒸気の影響
(W. Munro, D. T. Livery) (48, 47)

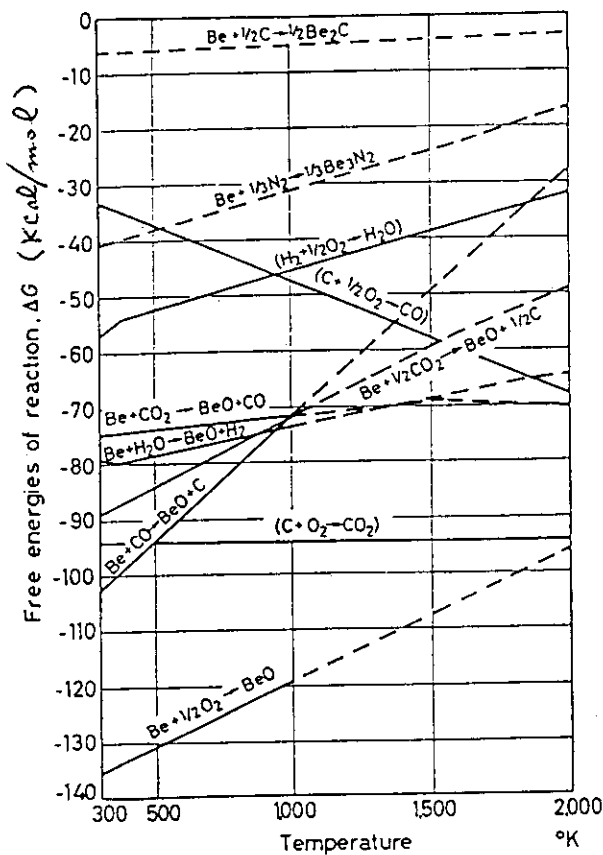


Fig. 2.15 ベリリウムとガスの反応の自由エネルギー (48)

3. ベリリウムと金属材料との高温共存性

ベリリウムと金属材料との共存性は、核融合炉のプラズマ対向機器およびブランケットの重要な設計パラメータである。本節では、核融合炉において使用の考えられる幾つかの金属単体とベリリウムの反応性に関する既往の研究を概括し、次いでブランケット開発の一環として進められたステンレス鋼とベリリウムの共存性に関する筆者らの実験及び海外の研究の概要を紹介する。

3.1 単体金属との共存性

(1) Be-Ni系

この系では2つの金属間化合物 (NiBe , $\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$) が知られているが、1000～1300℃のBe蒸気中でNi箔をアニールすると $\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$ と $\text{Ni}_4\text{Be}_{22}$ が生成することも確認されている⁽⁴⁹⁾。Niと熱間圧延Beを用いたKnaptonらの実験(500, 600, 700℃)では、次のような共存性データが求められている⁽⁵⁰⁾。

反応時間 (日)	7	14	28	56	112
温度 (℃)	反応層厚み (μm)				
500	64	120	208	210	180
600	44	60	88	124	280
700	256	350	802	1120	1260

一方、KittelのBe-Ni拡散対を用いた実験(温度500, 600, 650, 700℃, 時間6～48日)では⁽⁵¹⁾, 2つの反応層が生成すること、Be側の反応層の厚みが遥かに大きいこと、600℃ではしばしば析出物が生ずることが見い出されている。また、700℃において生成したBe側の厚い反応層は、反応界面に垂直な柱状粒子であることも明らかにされている。なお、600℃及び700℃における反応層の成長速度は、それぞれ9 $\mu\text{m}/\text{日}$, 34 $\mu\text{m}/\text{日}$ である。

Grigorevらの ^7Be アイソトープを用いた実験では^(52,53), 拡散係数に関する以下の実験式を求められている。

Ni中のBeの拡散係数

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 0.019 \exp(-4622/RT), \quad 1020 - 1400^\circ\text{C}$$

Be中のNiの拡散係数

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = (0.20 \pm 0.12) \exp(-58000/RT), \quad 900^\circ\text{C}$$

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = (0.202 \pm 0.33) \exp(-56000/RT), \quad 1200^\circ\text{C}$$

(2) Be-Co系

多くの金属間化合物と固溶体が知られている。Gladkovらの ^{57}Co アイソトープを用いた実

験⁽⁵⁴⁾では、Be（鍛造多結晶体）中のCoの拡散係数として次の式が得られている；

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = [27 + 25(\text{or}, -13)] \exp(-68600 \pm 1800/RT), \quad 1253 - 1483\text{K}.$$

(3) Be-Fe系

金属間化合物として FeBe_{12} , FeBe_5 , FeBe_2 が知られており⁽⁵⁵⁾、溶解度、拡散係数、共存性に関する研究も多い。単結晶Be中のFeの溶解度Sとして次のデータが報告されている⁽⁵⁶⁾。

$$S(\text{at}\%) = 14.0 \exp(-5246/T), \quad 773 - 1123\text{K}$$

あるいは、

温度 (°C)	500	600	700	800	850
S (%at)	0.017	0.032	0.062	0.11	0.16

拡散係数Dについても以下のように幾つかのデータが報告されている。

(i) Be中のFeの拡散

Naikらの⁵⁹Feアイソトープを用いた実験では⁽⁵⁷⁾、次のデータが得られている。

温度 (°C)	$10^{10} D(\text{cm}^2/\text{s})$
700	0.0106
750	0.0593
800	0.145
836	0.361
900	1.12
950	2.58
1026	12.5
1076	20.3

アレニウスの式の形では、 $D(\text{cm}^2/\text{s}) = (0.53 \pm 0.20) \exp(-51800 \pm 1100)/RT$ となる。

(ii) Fe中のBeの拡散

Brigorevらは、⁷Beアイソトープを用いた実験により以下の結果を報告している^(52,58)。

$$\text{fcc 相} : D(\text{cm}^2/\text{s}) = 0.1 \exp(-57600/RT), \quad 1100 - 1350^\circ\text{C}$$

$$\text{bcc 相} : D(\text{cm}^2/\text{s}) = 5.34 \exp(-52100/RT), \quad 1100 - 1350^\circ\text{C}$$

(iii) BeとFeとの共存性に関するデータを以下に示す。

(a) Beachらの鉄を張り付けたBeロッドの真空加熱実験⁽⁵⁸⁾では、500、600及び800°CではFe及びBeの拡散が観察された（400、500°Cでは認められなかった）ことが報告されている。

(b) 熱間圧延 Be と Fe との反応相の厚みを測定した Knapton の実験結果を次に示す⁽⁵⁰⁾。

反応時間 (日)	7	14	28	56	112
反応層厚み (μm)					
500 °C	non	8	12	24	24
600 °C	10	10	30	40	80
700 °C	48	80	228	240	312

(c) Kittel の拡散対実験では⁽⁵¹⁾, 反応層は厚みの異なる 2 つの層から構成されること, 反応層は Be 側に形成されること, その成長速度は 650, 700 °C でそれぞれ $6.6 \mu\text{m}/\text{d}$, $10.2 \mu\text{m}/\text{d}$ であること, ならびに活性化エネルギーは約 $12 \text{ Kcal}/\text{mol}$ であることが報告されている。

(d) Vickers は, 軟鉄と Be との反応 (600 °C, 500 h) で形成された $15 \mu\text{m}/\text{d}$ の反応層を X 線回折測定し, 生成物が FeBe_{12} であることを同定している⁽⁶⁰⁾。

(e) Shatinskii らの鋼と Be の共存性実験 (900 °C, 10 h) では, 約 $80 \sim 100 \mu\text{m}$ の Be 拡散層が形成されていること, その微細組織を見ると柱状結晶が反応界面に垂直に成長していること, 結晶の成分は FeBe_2 層と Fe 中の Be の α 固溶体からなっていることが明らかにされている⁽⁶⁹⁾。

(4) Be-Cu 系

この系では 3 つの中間相 (CuBe_3 , CuBe_2 からなる δ 相, Be が約 48 at % の β' 相及び約 31 at % の β 相) と α 相 (Cu 側), ϵ 側 (Be 側) が知られている⁽⁵⁵⁾。Be 中の Cu の溶解度としては Mayer らが次の実験式を求めている⁽⁵⁶⁾。

$$S (\text{at \% Cu}) = 12.6 \exp(-842/T), \quad 593-1373 \text{ K}$$

Be と Cu との共存性は, 600 °C 以上の温度では次の Vickers の実験結果⁽⁶⁰⁾に見られるように良くない。

$$500 \text{ °C} - 696 \text{ h} : 18 \mu\text{m}$$

$$600 \text{ °C} - 500 \text{ h} : 104 \mu\text{m}$$

$$600 \text{ °C} - 1000 \text{ h} : 139 \mu\text{m}$$

$$600 \text{ °C} - 2000 \text{ h} : 279 \mu\text{m}$$

拡散係数については, Reimbach らの Be-Cu 拡散対実験⁽⁶¹⁾が代表的である。この研究では, 相図に含まれるすべての化合物が反応相 (相互拡散領域) に生成すること, 反応相の成長速度は反応時間の $1/2$ 乗に比例することを明らかにしている。実験結果の一部を次に示す。

$$D_{\text{Be}} (\beta) = 7.2 \times 10^{-8} (840 \text{ °C}), 4.9 \times 10^{-9} (650 \text{ °C}), D_0 = 3.5 \times 10^{-2},$$

$$E_A = 29 \text{ Kcal}/\text{mol}$$

$$D_{\text{Cu}} (\beta) = 5.8 \times 10^{-8} (840 \text{ °C}), 5.7 \times 10^{-9} (650 \text{ °C}), D_0 = 4.5 \times 10^{-2},$$

$$E_A = 25 \text{ Kcal}/\text{mol}$$

$$D_{\text{Be}}, D_{\text{Cu}}, D_0 \text{ の単位 ; } \text{cm}^2/\text{s}$$

	α 相	β 相	β' 相	δ 相	ϵ 相
$D(\text{cm}^2/\text{s}, 840^\circ\text{C})$	1.5×10^{-9}	6.7×10^{-8}	4.7×10^{-8}	4.5×10^{-10}	5.1×10^{-10}
$D(\text{cm}^2/\text{s}, 750^\circ\text{C})$	2.8×10^{-10}	2.3×10^{-8}	1.4×10^{-8}	1.2×10^{-10}	—
$D(\text{cm}^2/\text{s}, 650^\circ\text{C})$	2.9×10^{-11}	5.1×10^{-9}	1.9×10^{-9}	1.9×10^{-11}	—
$D(\text{cm}^2/\text{s}, 550^\circ\text{C})$	3.2×10^{-12}	—	3.7×10^{-10}	2.6×10^{-12}	—
$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	0.19	0.084	0.054	0.0012	—
$E_A(\text{kcal/mol})$	41.5	27.5	31	33	—

(5) Be-Cr 系

本系では少なくとも2つの化合物 (CrBe_2 , CrBe_{12}) が知られている^(62,63)。溶解度については次の Edwards らのデータがある⁽⁶⁴⁾。

Cr 中の Be の溶解度: 1.5 at % (900 °C), 9.2 at % (1500 °C)

Be 中の Cr の溶解度: 0.076 at % (1220 °C)

このデータから予想できるように低温における溶解度はともに非常に小さく、500 °C (28 日), 600 °C (14 日) において良い共存性を示す。一方, Vasina は, 700 °C 以上の高温では CrBe_2 層及び CrBe_{12} 層からなる反応層が形成され, それぞれ以下のような時間変化をすることを報告している⁽⁶⁶⁾。

温度 (°C)	時間 (h)	CrBe_2 層の厚み (μm)	CrBe_{12} 層の厚み (μm)
700	500	7	—
700	1000	20	—
800	100	10	—
800	1000	270	10
900	50	90	47
900	500	200	100
1000	10	77	40
1000	500	273	106
1200	10	200	50
1200	50	380	76

(6) Be-Mo 系

少なくとも3つの化合物 (MoBe_{22} , MoBe_{12} , MoBe_2) が知られている⁽⁶²⁾。この系の共存性は良好であると言われており, 600 °C 真空下で 2000 時間加熱しても Be は反応しなかったことが報告されている⁽⁶⁰⁾。

(7) Be-W 系

少なくとも3つの化合物 (WBe_{22} , WBe_{12} , WBe_2) が知られている⁽⁶⁶⁾。W への Be の溶解-

度は、1000～1300℃で約3at%，共晶体温度（～2100℃）において5at%であり、かなり高温においても共存性が良いものと考えられている⁽⁶⁷⁾。

(8) Be-V系

2つの化合物が報告されている⁽⁶²⁾。Efimovは、800～1200℃ではVBe₂層とVBe₁₂層からなる反応層が生成することを見い出し、それぞれの厚みの時間変化を詳細に測定している⁽⁶⁸⁾。900℃における測定結果を次に示す。

時間 (h)	VBe ₂ 層の厚み(μm)	VBe ₁₂ 層の厚み(μm)
250	60	54
350	80	75
500	108	96
1000	224	130

(9) Be-Nb系

この系ではNbBe₁₂, Nb₂Be₁₇, NbBe₃, NbBe₂, Nb₃Be₂及びNbBe₅の5種類の化合物が知られている⁽⁶²⁾。KittelのNe-Be拡散対実験（還元雰囲気での加熱）では⁽⁶¹⁾、650℃で厚みの異なる2つの反応層が生成すること、700℃では単一層が生成しその成長速度は2.66μmであることを見出している。Pugachevらは、Be粉末中でNb板を真空加熱（6時間）した場合の反応層の組成を次のように報告している⁽⁶⁹⁾。

1050～1200℃： NbBe₁₂, Nb₂Be₁₇, NbBe₃, NbBe₂, Nb₃Be₂, NbBe₅

1000℃： NbBe₃, NbBe₂

反応層の成長速度についてはAltovskiiらの報告が詳しい⁽⁶⁵⁾。データの一例をTable 3.1に示す。

(10) Be-Ta系

この系の相図は知られていないが、Be-Nb系と同様の5つの化合物があると考えられている⁽⁶²⁾。650℃におけるKittelの拡散対実験では、1つの反応層が認められ、その成長速度は3.1μm/dである⁽⁶¹⁾。Be粉末中でTa板を加熱した場合（1000～1200℃，1～3h）の生成物としてTaBe₁₂, Ta₂Be₁₇, TaBe₃, Ta₃Be₂が報告されている⁽⁶⁹⁾。

3.2 ステンレス鋼との共存性

ブランケット内のベリリウム温度は、設計により異なるが400～700℃の範囲になると考えられている。したがって、クラディング材であるステンレス鋼とベリリウムの共存限界温度がブランケットの内部構造を左右することになる。両材料間の共存性に関する研究は極めて少なく、今後のブランケット開発の重要課題の一つとなっている。ここでは、各国で現在までに行われた代表的な実験研究の概要を紹介する。

(1) Terlain, Flamentら（フランス）の研究

オーステナイト鋼（AISI316L），マルテンサイト鋼（1.4914及びHT9）とベリリウムとの

拡散対共存性に関するデータを1988年に発表した^(70,71)。これは、核融合ブランケット条件を想定した初めての実験（非中性子照射下、温度550～700℃、時間500～3000h）である。316L鋼の場合にはFig. 3.1に示すように2層（Be拡散層、金属間化合物）からなる反応層がステンレス鋼側に形成されること、マルテンサイト鋼の場合には700℃ - 500hのとき反応層が生じたが600℃ - 1500hでは反応しなかったことを報告している。本実験結果の概要をTable 3.2にまとめた。

(2) Hofmannら（ドイツ）の研究

オーステナイト鋼（AISI316L）とベリリウムとの拡散対共存性をより高温まで測定し（600～900℃、100～1000h）、反応層の成長速度が時間の1/2乗に比例すること（Fig. 3.2）、及び反応層はFig. 3.3に示すようにNi減損層とBeNi化合物が柱状に偏析した層からなることを見い出している（1988年発表⁽⁷²⁾）。

(3) SIBELIUS実験

これは、中性子照射下におけるBe/Li-セラミック、Be/ステンレス鋼の共存性をSILOE炉（フランス）を用いて調べることを目的としたECと米国の共同研究である。主な試験条件を以下に示す。

ステンレス鋼： 316L, 1.4914
 温度： 450, 550℃
 熱中性子束： 1.1×10^{14} n/cm²・s
 高速中性子束： 1.4×10^{14} n/cm²・s (>1 MeV)
 照射時間： 80日

詳細な試験条件と結果の最初の報告は、それぞれICFRM-4⁽⁷³⁾、ICFRM-5⁽⁷⁴⁾を参照されたい。

(4) 吉田（原研）、小野（東芝）らの研究

この研究は、(i) 反応層の成長速度測定、反応メカニズムの解明、及び実験系における微量水分の影響測定⁽⁷⁵⁾、(ii) ITERブランケット日本案（ペブル充填型）の中性子増倍材領域の温度、雰囲気ガス条件を模擬した実験に大別される^(75,76)。(i)では円盤状とBe板とブロック状のステンレス鋼を用いた。主な実験パラメータは次の通りである。

温度(℃)： 400, 500, 600, 700
 時間(h)： 274, 627, 1625, 3032, 6000
 ステンレス鋼： SUS316, SUS316L

実験(i)の代表的な結果として反応層断面の微細構造（Fig. 3.4）、反応層のFe, Cr, Ni分布（Fig. 3.5）、反応層厚みの時間依存性（Fig. 3.6）、及び反応層成長速度の温度依存性（Fig. 3.7）を示す。

実験(ii)では、平均直径1mmのBeペブルの充填層とステンレス鋼ブロックの共存性を以下の条件で調べた。

スイープガス： 乾燥He, 200 vpm H₂O-He, 200 vpm H₂-He
 スイープガス流量： 30 SCM
 温度(℃)： 700

時間 (h) : 600, 1500

ステンレス鋼 : SUS316L

本実験の代表的な結果として、スイープガスが 200 vpm $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ 、反応時間 1500 h の時の反応界面の微細組織を Fig. 3.8 に示す。写真の上部が Be 球であり、表面が水蒸気により激しく酸化されている様子が分かる。両材料の界面では、Fig 3.4 に見られたものと同様に、結晶粒がまったく認められない領域と反応界面に垂直に発達した柱状晶が形成されている。スイープガス中の水蒸気や水素がこのような反応を促進する可能性も考えられるので今後の研究が重要であろう。

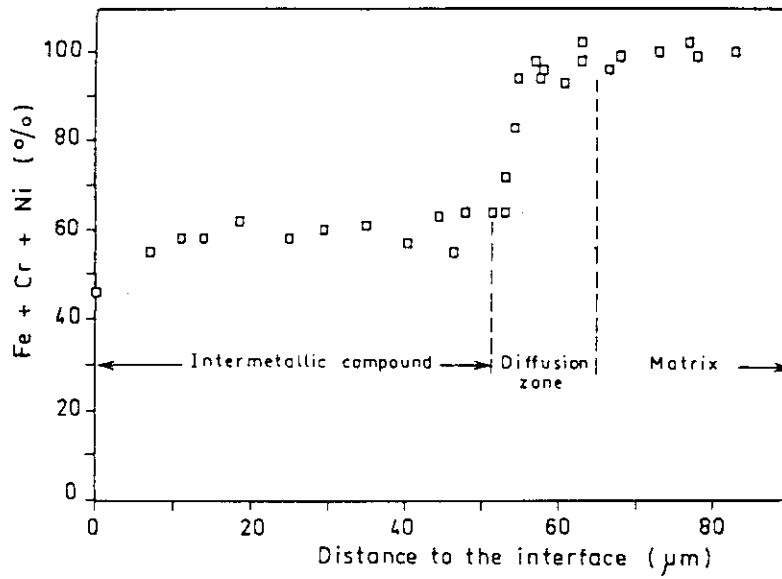
Table 3.1 Be-Nb系における反応層成長速度と生成物⁽⁶⁵⁾

t in °C	time in h	layer thickness in μm				t in °C	time in h	layer thickness in μm				
		Nb ₃ Be ₂	NbBe ₃	NbBe ₅ (a) Nb ₂ Be ₁₇ (b)	NbBe ₁₂			Nb ₃ Be ₂	NbBe ₃	NbBe ₅ (a) Nb ₂ Be ₁₇ (b)	NbBe ₁₂	
700	100	7	—	—	—	1050	10	40	4	—	56	
	200	12	—	—	—		25	52	4	14(b)	84	
	300	13	—	—	—		50	80	2	9(a)	110	
800	50	8	—	—	—	200	160	7	20(b)	245		
	100	12	7	15(b)	15		1100	8	40	6	7(a)	88
	200	23	2	—	20			10	50	2	10(a)	110
900	300	30	3	—	35	1150	20	55	2	14(a)	96	
	25	5	—	—	—		8	42	7	—	99	
	50	15	1	—	27		10	60	5	—	110	
	100	27	3	—	63	20	73	13	15(a)	140		
1000	300	49	2	25(b)	112	1200	2	25	7	—	80	
	500	100	5	17(b)	160		5	42	7	—	85	
	25	10	1	26(b)	24		8	44	8	2(a)	130	
	50	21	2	25(b)	84		15	70	15	10(a)	150	
1000	100	44	2	10(a)	168							
	150	67	3	10(b)	98							
	200	70	3	10(b)	190							
	200	94	3	15(b)	200							
	300	105	3	20(a)	210							
	500	150	2	24(b)	270							

Table 3.2 TerlainらのBe-ステンレス鋼共存性実験の条件と結果⁽⁷⁰⁾

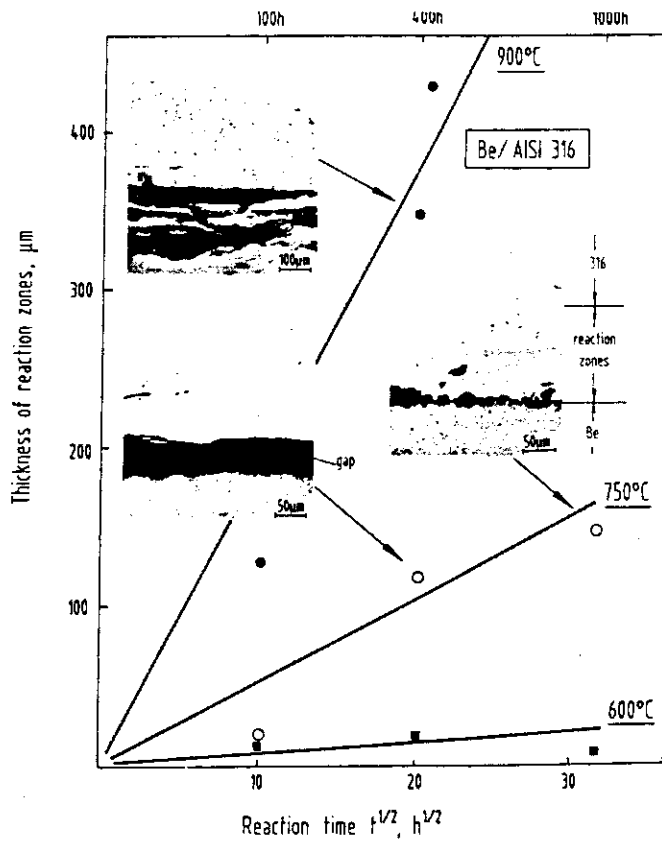
Interaction	Temps (°C)	Duration (h)	Material	Observed phenomenon	Thickness (μm)
316L/Be	550	3300	Be 316L	No interaction No interaction	
	580	500	Be 316L	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-25 0-10
	600	1500	Be 316L	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-100 0-40
	650	1500	Be 316L	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-100
	700	500	Be 316L	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-200 0-100
	700	500	Be Ca 316L	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-65
1.4914 / Be	550	3000	Be 1.4914	No interaction No interaction	
	600	1500	Be 1.4914	No interaction No interaction	
	650	1500	Be 1.4914	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-20
	700	500	Be 1.4914	Holes at the surface (1) Discontinuous zones of Be diffusion	0-20 0-30
	700	500	Be Ca 1.4914	Indented surface Discontinuous zones of Be diffusion	0-12

(1) Not directly related to affected parts of steel surface



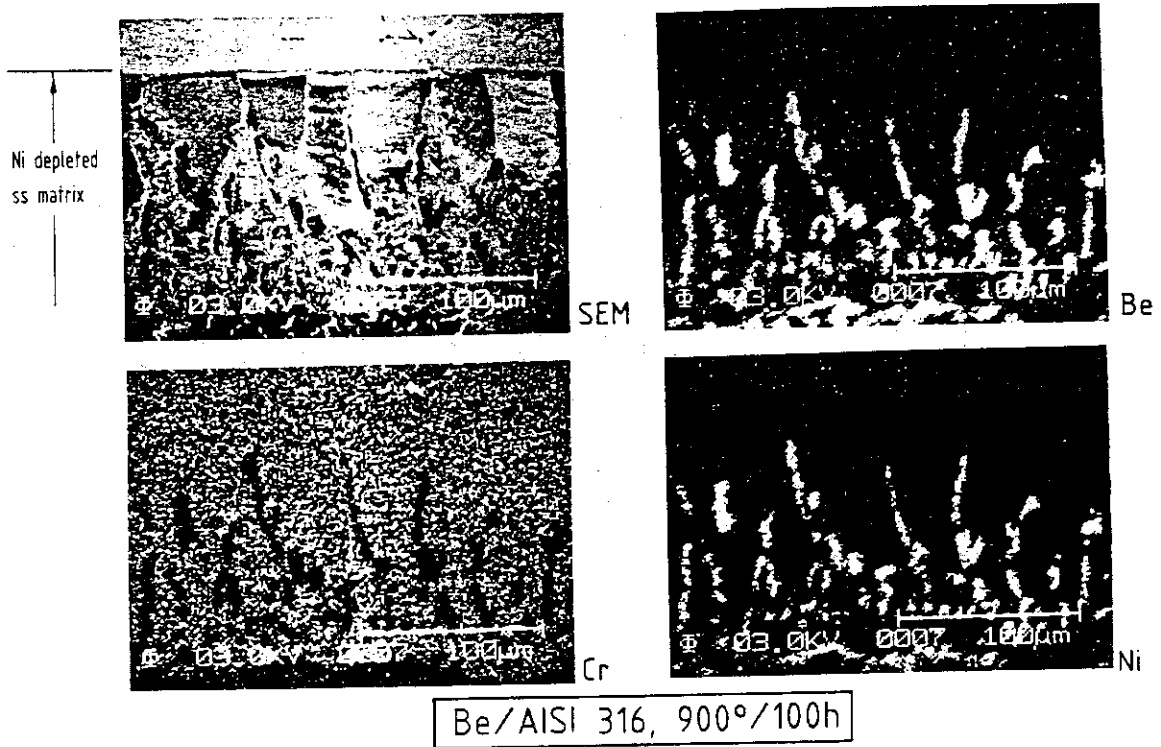
Sum of the elements detected by EDX versus the distance to the steel-beryllium interface at 700 °C. Difference to 100% is an approach of the beryllium concentration.

Fig. 3.1 ベリリウムステンレス鋼の反応界面の成分分布 (A. Terlain et al.) (70, 71)



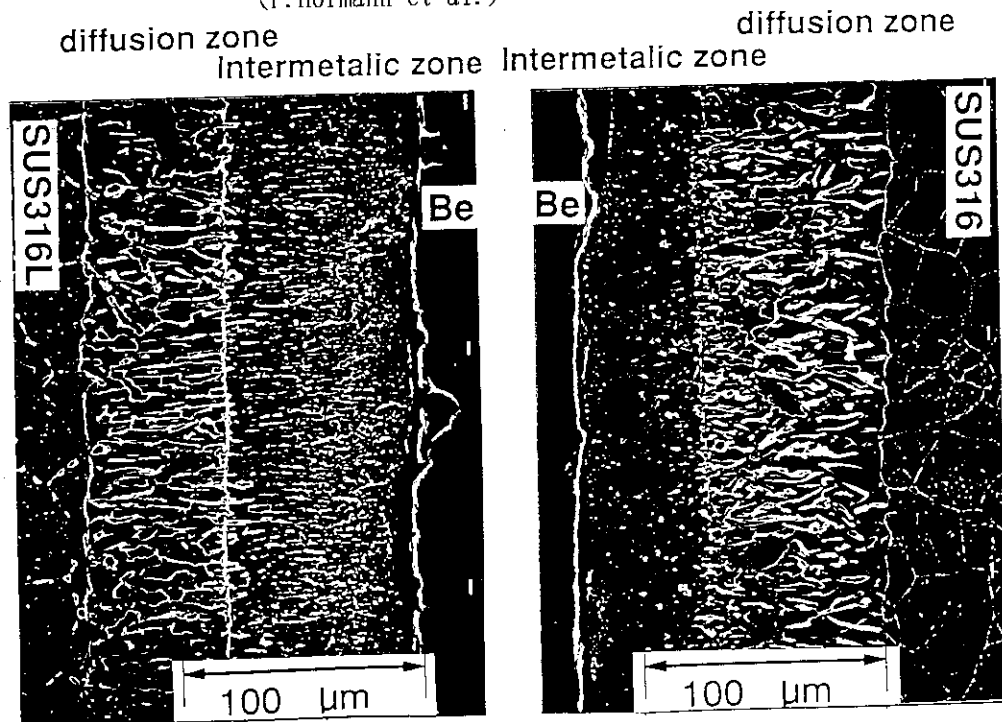
Chemical interactions between Be and AISI 316.

Fig. 3.2 ベリリウムステンレス鋼の反応層厚みの時間変化 (P. Hofmann et al.) (72, 82)



Chemical interactions between Be and AISI 316 after 100 h at 900°C. Auger electron spectroscopy analysis of the reaction zone indicates the formation of a BeNi compound.

Fig. 3.3 ベリリウム-ステンレス鋼の反応界面の微細構造
(P.Hofmann et al.)⁽⁷²⁾



SEM Photographs of Reaction Zone
After 700°C-6000h Test

Fig. 3.4 ベリリウム-ステンレス鋼 (SUS316, 316L) の反応界面の微細構造
(H.Yoshida et al.)⁽⁷⁵⁾

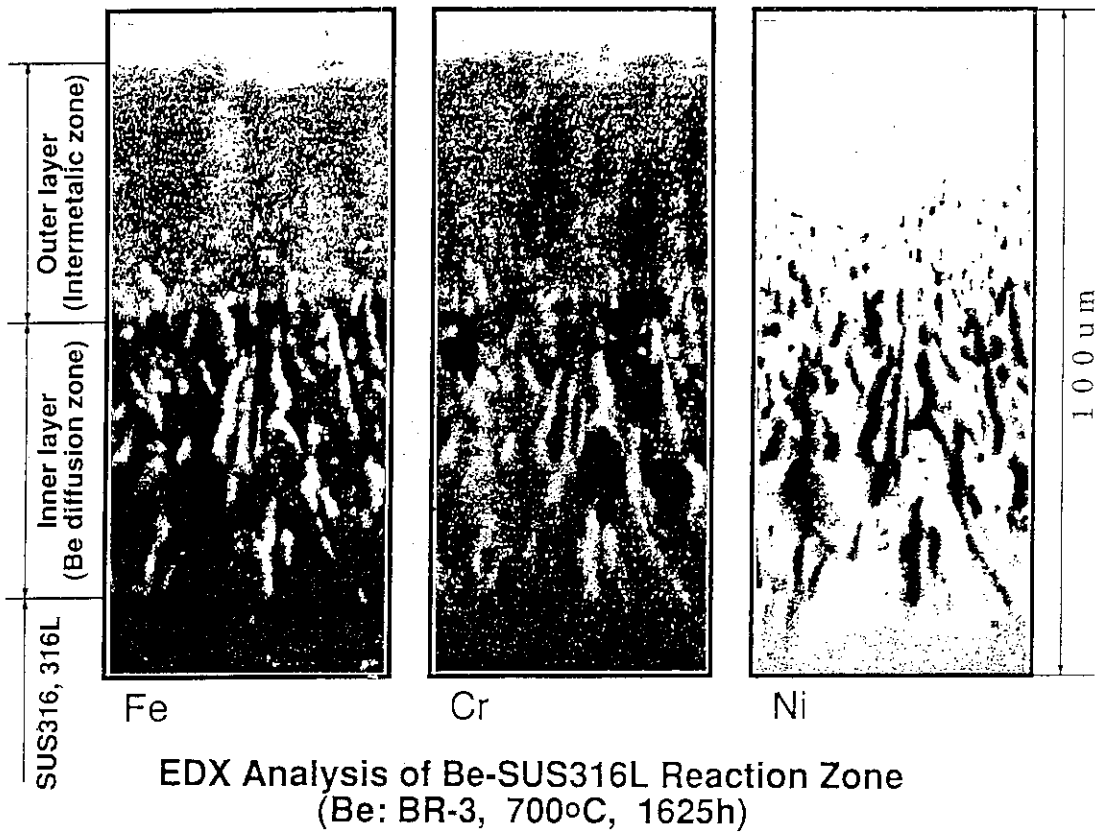


Fig. 3.5 Be-SUS316L 反応界面の成分分布 (Yoshida et al.)⁽⁷⁵⁾

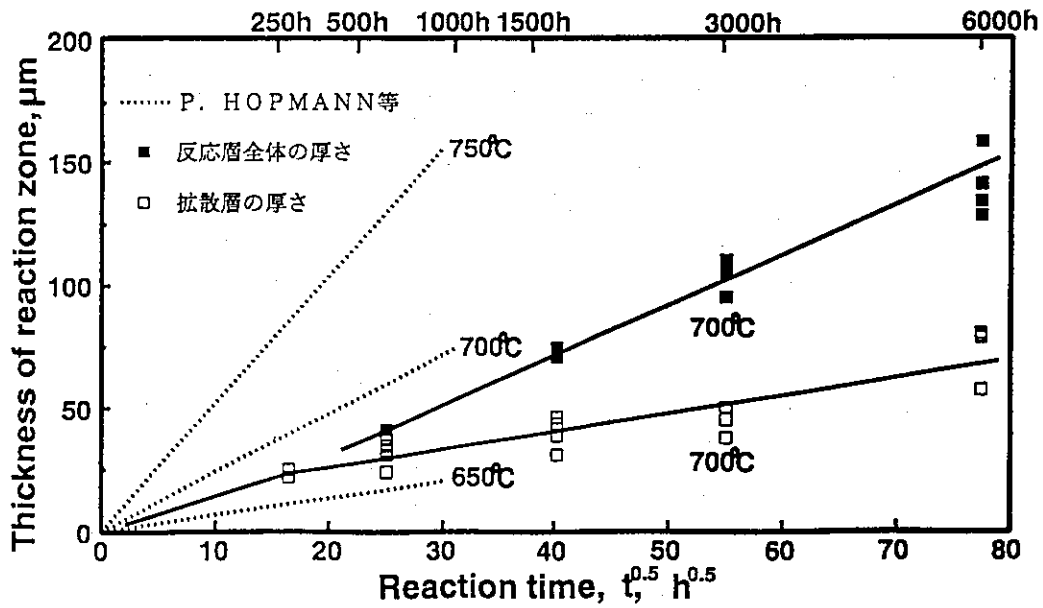


Fig. 3.6 ベリリウム-ステンレン鋼 (SUS316, 316L) の反応層厚みの時間変化 (H. Yoshida et al.)^(75,76)

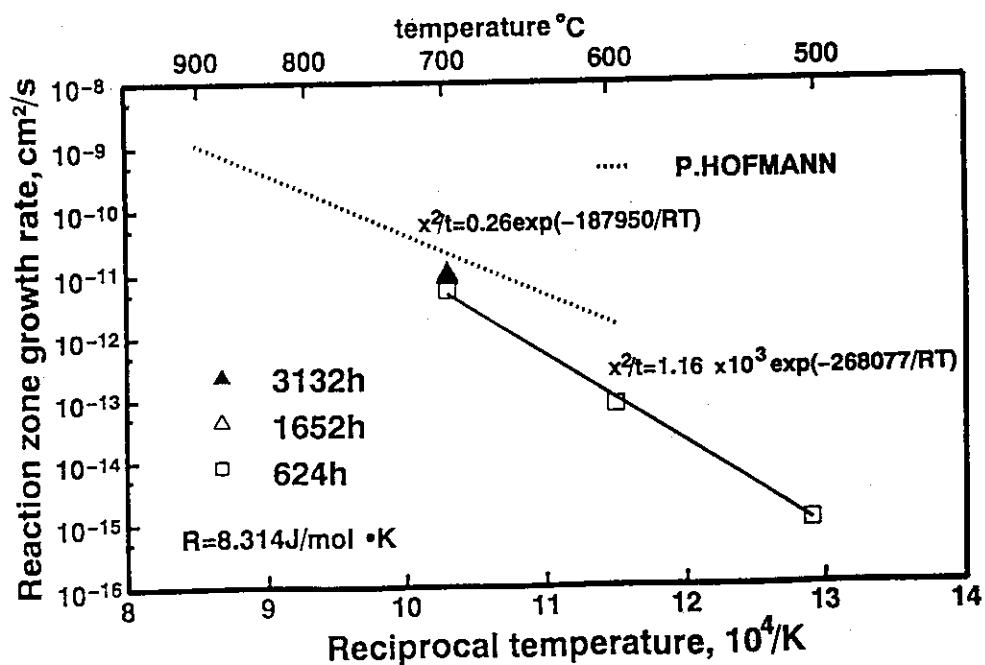


Fig. 3.7 ベリリウム-ステンレス鋼 (SUS316, 316L) の反応界面の成長速度の温度依存性 (H. Yoshida et al.) ⁽⁷⁵⁾

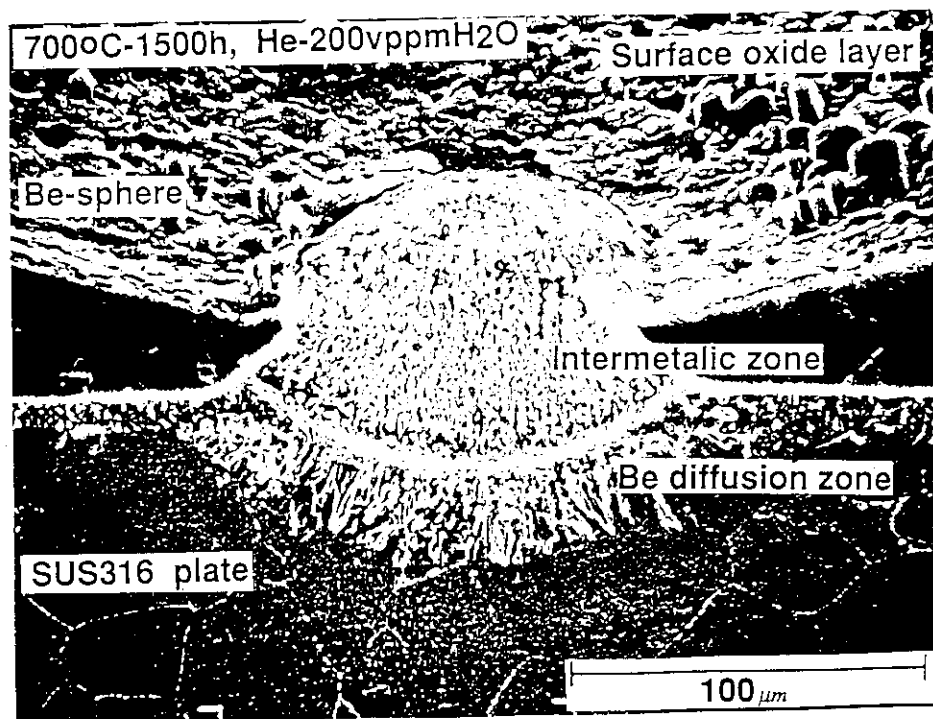


Fig. 3.8 ベリリウム-ステンレス鋼 (SUS316) の反応界面の微細構造 (H. Yoshida et al.) ⁽⁷⁶⁾

4. ベリリウムとセラミックスとの高温共存性

ベリリウムと酸化物系セラミックスとの反応は、金属酸化物の標準生成自由エネルギーと温度との相関を示す Fig. 4.1 により理解できる。図中 BeO よりも上位にあるすべての酸化物は金属 Be により還元され (Be は BeO に酸化される)、下位の MgO と CaO は BeO を還元する。後者の反応は、ベリリウム精練における金属 Be の製造工程にも利用されている。トリチウム増殖材のひとつである Li_2O は熱力学的にはかなり安定な物質であるが Be により還元されることも分かる。本節では、代表的な酸化物系セラミックスの高温共存性に関する実験データを紹介し、ついで核融合ブランケット開発として行われている Be/トリチウム増殖材の共存性研究の概要を述べる。なお、Be/トリチウム増殖材の共存性を予測するものとして熱力学計算に基づく多元系状態図が幾つか報告されているので、代表的なものを説明する。

4.1 酸化物との高温共存性

ベリリウムと酸化物の共存性データの多くは、以下に掲げるように金属ベリリウムの精練用ルツボの開発に関連して行われた 1950～1960 年頃の研究に基づくものである。

(1) MgO

粉末状の Be と MgO の混合物を 1257 °C で 135 分間熱すると MgO は完全に還元され Mg が蒸発する⁽⁷⁷⁾。

反応 $\text{Be}(l) + \text{MgO}(s) \rightarrow \text{BeO}(s) + \text{Mg}(g)$ の平衡定数及び生成自由エネルギーは、それぞれ $\log K = 4.9$, $\Delta G_{2070}^{\circ} = -47.0 \text{ kcal/mol}$ である⁽⁷⁸⁾。

(2) BeO

BeO 製のルツボは 1500 °C の H_2 雰囲気下で溶融 Be に 15 分間曝しても腐食されないが、高真空下 ($\sim 10^{-6}$ Torr), 1400 °C 以上では反応 ($\text{Be} + \text{BeO} \rightarrow \text{Be}_2\text{O}$) が起る⁽⁷⁹⁾。

(3) Al_2O_3

Al_2O_3 粉末は、粉末状の Be により 1280 °C で Al に還元される。真空下では 550～600 °C で共存性が無くなる。あるアルミナサンプルは 600 °C, 2000 h で分解し、BeO の生成が認められた⁽⁷⁷⁾。

アルミナ 焼結体は、550 °C, 600 °C では Be と共存するが高温共存性は短時間に限られる⁽⁶⁰⁾。

1800 °C における反応 $\text{Be}(l) + 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3(s) = \text{BeO}(s) + 2/3 \text{Al}(l)$ の平衡定数とギブス自由エネルギーは、 $\log K = 1.9$, $\Delta G_{2073}^{\circ} = -18 \text{ kcal/mol}$ である⁽⁷⁸⁾。

(4) ZrO_2 , TiO_2 , ThO_2

ZrO_2 粉末は 550 °C, 600 °C (真空下) では Be と共存せず、 ZrO_2 試験片は 600 °C, 2000 h で分解した⁽⁶⁰⁾。

溶融 Be に対する TiO_2 , ZrO_2 及び ThO_2 製ルツボの耐食性については次のような試験結果が報告されている⁽⁷⁸⁾。

温度 (°C)	1400	1600
ZrO ₂	no	slight
TiO ₂	slight	violent
ThO ₂	—	slight

1800°Cにおける以下の反応について、平衡定数 K と ΔG_{2073}° (Kcal/mol) が求められている⁽⁷⁸⁾。

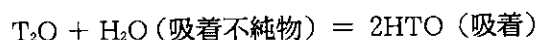
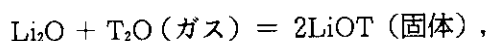
	LogK	ΔG_{2073}°
$\text{Be (l)} + 1/2 \text{ZrO}_2 = \text{BeO} + 1/2 \text{Zr (s)}$	+1.7	-16
$\text{Be (l)} + 1/2 \text{TiO}_2 = \text{BeO} + \text{Ti}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$	+8.6	-82
$\text{Be (l)} + 1/2 \text{ThO}_2 = \text{BeO} + 1/2 \text{Th (s)}$	-1.2	+11

4.2 トリチウム増殖材との共存性

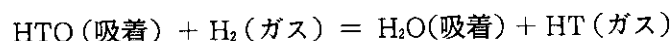
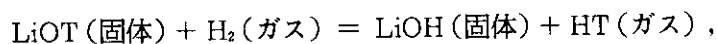
Li₂O, Li₂ZrO₃, Li₂SiO₄等のリチウムセラミックスをトリチウム増殖材とする固体増殖ブランケットでは、Be/増殖材の反応性（共存性）がブランケットの内部構造及び温度条件、さらにはブランケットの寿命を左右する重要因子となる。一方、熱力学的平衡の観点からほとんどすべての酸化物系リチウム化合物がBeと共存しないことは、Miggeの熱力学的考察に基づく各種の状態図（4.3節参照）や酸化物の生成自由エネルギー（Fig. 4.1）などから予想できることである。しかし、反応速度が小さくて平衡に至るまでに非常に長時間かかり、装置設計及び製作上の裕度として対応が可能である場合には実用上問題とならない。

ベリリウム-リチウムセラミックス系の共存性に関する研究は緒についたばかりであり、以下に示すように比較的まとまった研究としてはTerlain, Flamentら（フランス）^(70,71), Hofmannら（ドイツ）⁽⁷²⁾, 吉田ら（原研）⁽⁷⁶⁾の一連の実験が代表的なものである。中性子照射下における共存性研究としてはSIBELIUS実験（フランス, アメリカ, ドイツ）⁽⁷³⁾が最もまとまったものであり（ただし、密封キャプセル実験）、今後PIEデータが逐次発表されるものと思われる。

ところで、固体増殖ブランケットでは、生成するトリチウム（酸化物系増殖材では、水の化学形T₂Oをとる）を効率良く回収するために、H₂（T/H原子比 = 50 ~ 100）を添加したHeをスイープガスとして用いる。この理由は、例えばLi₂Oブランケットでは、トリチウム水T₂Oは以下の反応によりブランケット内部に滞留する；



H₂の添加は、次のような同位体交換反応を利用してトリチウムを固相あるいは固体表面からHe気流中に移行させるためのものである。



従って、ブランケットにおける Be/増殖材の共存性を考えるときには少なくとも以下の諸反応を考慮しなければならない；

(i) 固相—固相反応

固体内及び反応界面の反応生成物における材料構成原子の拡散挙動が問題となる反応であり、温度とともに界面の接触条件に依存する。

(ii) 固相—気相反応

固体表面とスイープガス中の活性物質との反応であり、固体の表面状態、温度、活性物質の濃度（圧力）、ガス流速等の因子に依存する。スイープガス中の活性物質としては、水分 (T_2O , HTO, H_2O)、水素、Be 蒸気、Li 蒸気、LiOH 蒸気等が考えられる。

(iii) 複合的反応

- (イ) ベリリウム酸化反応： BeO が生成する。増殖材及び水分は酸素供給源となる。
- (ロ) 増殖材還元反応： 増殖材中に金属 Li が生成し、液化、蒸発する。
- (ハ) 増殖材—水反応： 水酸化リチウム LiOH が生成する。LiOH は温度により固相、液相、気相となる。
- (ニ) BeO—増殖材反応： 例えば Li_2O ブランケットでは、Fig. 4.2 に示すように BeO と Li_2O との反応で複合化合物 $Be_2Li_2O_3$ や低融点の共晶が生成する⁽⁸⁰⁾。また、Be/ Li_2SiO_3 系あるいは Be/ Li_4SiO_4 系では、 Li_2BeSiO_4 のような 4 元系複合酸化物とともに金属間化合物 Li_x-Si_x 生成する^(72,81)。

(1) Filament, Terlain らの実験

Filament らは、円盤状の Be とリチウムセラミックス ($LiAlO_2$ 及び Li_2SiO_3) をサンプルとして、(イ) 真空排気下、及び (ロ) 微量水分を含む He 気流中での接触共存性を予備的に調べている⁽⁷¹⁾。それぞれにおける実験装置を Fig. 4.3 に、(イ) に関する実験条件と結果を Table 4.1 に示す。(ロ) の実験 (He 流量 5 l/h, 水分 50 vpm, 水素 15 vpm, 温度 600 °C, 時間 500 h) では、水分による Be の緩やかな酸化 (Be の重量増加 0.01 mg/cm², BeO の厚みで 0.5 μm) が起こること、 Li_2SiO_3/Be 及び Li_4SiO_4/Be では特別な反応は起らないこと、 $LiAlO_2/Be$ では Be の重量増加が大幅に (2 mg/cm², 反応層厚み 5–10 μm) 加速されたことを報告している。

Terlain, Filament らは、上記実験に用いた装置でさらに多様な実験 (550–700 °C, 500–3000 h, 純 Be 及び Be–Ca 合金) を行い、Table 4.2 の結果を得ている^(70,73)。

これらのデータは、主に光学顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡によるサンプルの表面及び断面の定性的な観察に基づくものであり、反応生成物の同定、反応相の成長速度、反応相の安定性等の解析は行っていない。また、He 気流中の水分の影響に関する実験方法についても問題がある。すなわち、2つの円盤状試験片を密着させる実験方法 (拡散対試験法) では、接触界面におけるガス成分 (水分、水素等) の影響を定量的に把握することは出来ない。例えば、筆者 (吉田) らの Be-水蒸気高温反応実験 (550–750 °C) によれば⁽²⁾、600 °C では一定の誘導時間 (40–100 h) の後反応速度が時間とともに急激に増加する Breakaway 反応が起こる (Fig. 2.10 及び Fig. 2.11 参照)。誘導期間の主反応は保護的酸化膜が形成されない 1 次則反応であ

る。Breakaway が起ると Be 表面積が急激に増加するので、Be/増殖材界面における反応が促進される可能性がある。したがって、今後のブランケット設計においては、ブランケット条件を近似した実験データを用いることが重要である。

(2) Hofmann らの実験

Flament らと同様に Be/Li₂SiO₃ 及び Be/Li₄SiO₄ 拡散対を用いた実験 (AISI316 ステンレス容器に Ar ガスとともに密封) で両材料の反応性の違いを詳しく調べている (温度 600-900 °C, 時間 100-1000 h)^(72,82)。

代表的な結果を Fig.4.4 (750 °C-1000 h, Be/Li₂SiO₃) と Fig. 4.5 に示す。Be との有意な反応の開始温度は、Li₂SiO₃ 及び Li₄SiO₄ でそれぞれ 650 °C, 700 °C であること、界面反応層はセラミック側に浸透していくこと、反応層成長速度は Li₂SiO₃ の方が約 1 ケタ大きいことを明らかにしている。Fig. 4.4 に見られるように、反応界面には均一反応層と局所的反応層が生成している。前者は BeO, Li₂Si 及び Li₂BeSiO₄ からなり、後者は低融点の金属間化合物 Li_x-Si_x が液化してセラミック中に深く侵入しクラスターとなったものである。均一反応層の成長速度は両セラミックスとも放物線則が成り立ち、温度 T (K) 及び反応時間 t (s) に対して次の実験式で表わされている;

Be/Li₂SiO₃ 系:

$$x^2/t \text{ (cm}^2/\text{s)} = 2.07 \times 10^{-4} \exp(-150800/RT)$$

Be/Li₄SiO₄ 系:

$$x^2/t \text{ (cm}^2/\text{s)} = 3.6 \times 10^{-8} \exp(-85220/RT)$$

しかし、局所反応領域については放物線則は成り立たず、反応層浸透速度は均一反応の場合よりも約 2 ケタも大きいことに注意を要する。従って、Be/Li₂SiO₃ あるいは Be/Li₄SiO₄ ブランケットの最高許容温度は、少なくとも Li_x-Si_x が生成し液化する恐れのない温度でなければならない。本実験結果によれば、それぞれ 650 °C, 700 °C となる。

(3) 吉田らの実験

この実験は ITER ブランケットとしてわが国が提案したペブル充填型固体増殖ブランケット開発の一環として 1988 ~ 1991 年に実施したものである⁽⁷⁶⁾。

実験の内容は次の 2 通りに大別される。

(i) 板状サンプルを用いた拡散対共存性実験 (密封カプセル実験)

(イ) Li₂O ペレット/Be

温度; 350 °C, 550 °C, 750 °C, 950 °C

時間; 150 h

雰囲気; 乾燥 He

ペレット寸法; 10 mm^φ × 2 mm^t

Be; ホットプレス/熱間圧延材, 寸法 10 mm^φ × 4 mm^t

(ロ) Li₂ZrO₃ ペレット/Be, Li₄SiO₄ ペレット/Be

温度; 950 °C

時間; 150 h

雰囲気; 乾燥 He

ペレット寸法 ; 10 mm^φ × 2 mm^t

Be ; ホットプレス/熱間圧延材, 寸法 10 mm φ × 4 mm^t

実験結果の1例を Figs. 4.6 ~ 4.8 に示す。Fig. 4.6 では Li₂O 中の Be 及び Be 中の Li の濃度は、350 °C では変化しないが 550 °C 以上では温度の上昇に連れて指数関数的に増加することが分かる。950 °C では Fig. 4.7 及び Fig. 4.8 に見られるように、Be 円板を両面から挟み込むように接触させた2枚の Li₂O ペレットは、溶融し原形をまったく留めていない。X線回折分析によると、この溶融体は BeO, Li₂BeO₃ 及び微量の Li, Be 等から構成され Li₂O をほとんど含んでいない。これらのことから、Fig. 4.2 の相図に見られるような低融点の共晶が生成したものと推定される。なお、Li₂ZrO₃/Be, Li₄SiO₄/Be については、外観上ペレットの溶融は認められなかった。

(ii) 増殖材, 増倍材ペブルを用いた混合充填層共存性実験 (閉ループ He 流通実験)

増殖材仕様 ; 直径約 1 mm, 密度 85 ~ 90 % TD

Be 仕様 ; 直径約 1 mm, Be 純度 98.2 %

Be/増殖材混合比 ; 3 / 1 (体積比)

充填層寸法 ; 内径 20 mm, 高さ 4.5 cm

温度 ; 750 °C, 950 °C

時間 ; 150 h

雰囲気 ; He - 100 vpm H₂O (流通)

流速 ; 12 ~ 14 cm/s (750 ~ 950 °C)

実験結果の1例を Table 4.3 に示す。950 °C における外観上の特徴は次のとおりである ; Li₂O/Be 系の両ペブルは原形を失うほど激しく反応し融着したこと, Li₄SiO₄/Be 系では Be ペブルが激しく食刻され, Li₄SiO₄ が全体的に変色したこと, Li₂ZrO₃/Be 系では両ペブルとも表面が厚い反応生成物で覆われたこと。

Fig. 4.9 は、Be ペブル断面 (表面近傍) の酸素とベリリウムの分布を測定例 (750 °C における Li₂O/Be 系) である。同様の酸素プロファイルは他の2つのセラミックペブル系の場合にも得られた。これより、外観観察で認められた Be ペブル表面の反応生成物が酸化物系の化合物であることが分かる。

なお、本実験では反応の進行に伴う水分の破過挙動や充填層の差圧変化、循環ループ内ガス圧変化を測定した。混合充填層の充填層の入口/出口水分濃度の経時変化を Fig. 4.10 に示す。Li₂O/Be 系の場合、何れの温度においても出口水分濃度の上昇は起こらず、水分の全量 (約 0.45 g) は以下のような反応 (Be + H₂O → BeO + H₂ あるいは Li₂O + H₂O → 2LiOH, LiOH + Be → BeO + 1/2H₂ + Li) に消費されていることが分かる。Li₂ZrO₃/Be 及び Li₄SiO₄/Be 系では、60 ~ 70 時間後に水分の破過が始まっている。しかし、150 h における出口濃度は入口濃度の 15 % に過ぎず、Li₂O/Be 系の場合と同様に水分の大部分が Be と増殖材との反応使われていることが分かる。以上の反応式から分かるように、H₂ ガスが実験ループ内に蓄積するためループ循環ガス圧力が時間とともに上昇した。また、混合充填層内のペブルが反応生成物により接触するため、充填層前後の差圧も時間とともに増加した。

4.3 トリチウム増殖材-ベリリウムの相平衡図

相平衡図は、任意の濃度、任意の温度において平衡状態にある各相の種類と相互量を図示したものである。Li₂O-Be系は構成元素Li-Be-Oに関する3元系、LiAl₂O₃, Li₄SiO₄, Li₂ZrO₃の場合には4元系Li-Be-Al(Si, Zr)-Oの相平衡を考えることになる。3元系平衡図は、Fig. 4.11に示すように3成分の濃度を表わす正三角座標を底とし、温度を縦軸とする2元系状態図を側壁とし、天井に複雑な液相面を持つ正三角柱で表わされる⁽⁸³⁾。4元系では、任意温度における4組の2元系平衡相、及び2元系平衡相の相互平衡関係を知る必要がある。3元系相平衡図のうち比較的簡単なケースを分類したTable 4.4から理解されるように、多元系における平衡は極めて複雑であり、実測データが無い系の平衡組成を予測することは容易ではない。

ベリリウムを含むリチウムセラミックスの相平衡図は、NETブランケット(Be/Li₂SiO₃, Be/Li₄SiO₄, Be/LiAlO₂)の共存性を熱力学計算により検討したMiggeの報告に幾つかの予想図が示されている^(81,84,85)。しかし、実測データはLi₂O-BeO系(部分的な2元系平衡図)⁽⁸⁰⁾, Li₂O-BeO-SiO₂系⁽⁸⁶⁾等が知られているのみである。

Miggeの計算では、複雑な系の相平衡図を求めるためにErikssonらが開発した計算コードSOLGASMIX⁽⁸⁷⁾が使用された。本計算コードは、関連成分の熱力学データ(ギブス自由エネルギー ΔG_f° (J/mol), 標準生成エンタルピー ΔH_f° (J/mol), 標準エントロピー ΔS_f° (J/mol.K), 熱容量 C_p (J/mol.K)を入力データとするものである。

以下に、Miggeの相平衡図^(81,85)とQintanaの平衡図⁽⁸⁶⁾を示す。

(i) Li-Be-O系

Fig. 4.12は1000 Kまでの温度における平衡図である。2元系のBeO, Li₂Oとともに3元系のLi₂Be₂O₃が生成すること、ならびにLi₂OとLi₂Be₂O₃はBeと混合すると液体Li(融点179°C)を生成することが分かる。1000 K以上ではLi₂OとLi₂Be₂O₃との混合物は混合割合に応じた融体になると予想されている。

(ii) Li-Be-Si-O系

Fig. 4.13は、700 Kにおける4元系平衡図である。図中、破線はBeを含む4元空間において計算されたものである。ただし、簡単化のためLi₂₂Si₅-BeO, Li₁₃Si₄-Be, Li₇Si₃-BeO, Li₁₃Si₄-Li₂Be₂O₃線は図示されていない。この図に含まれる4相平衡を以下に列挙する。

(a) 三角形Li₄SiO₄-BeO-Si₂O内の線(いずれもLi₂BeSiO₄-Si線を含む)で表される6つの平衡相。

(b) Be-BeO線を含むもの

Be-BeO-Si-Li₁₂Si₇, Be-BeO-Li₇Si₃-Li₁₂Si₇, Be-BeO-Li₇Si₃-Li₁₃Si₄, Be-BeO-Li₂₂Si₅-Li₁₃Si₄, Be-BeO-Li₂₂Si₅-Li

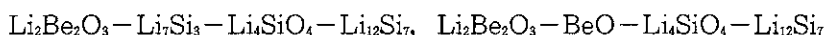
(c) Li₂Be₂O₃とLi₂₂Si₅を含むもの

Li₂Be₂O₃-BeO-Li₂₂Si₅-Li, Li₂Be₂O₃-Li₂O-Li₂₂Si₅-Li, Li₂Be₂O₃-Li₂O-Li₂₂Si₅-Li₁₃Si₄

(d) Li₂Be₂O₃とLi₁₃Si₄を含むもの

Li₂Be₂O₃-Li₂O-Li₄SiO₄-Li₁₃Si₄, Li₂Be₂O₃-Li₇Si₃-Li₄SiO₄-Li₁₃Si₄

(e) $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ と $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ を含むもの



(f) その他



この平衡図から、Li-Si-O系のすべての複合酸化物がBeとは平衡せず（共存せず）化合物を生じることが分かる。固体増殖ブランケットで想定されている混合比（ $\text{Be}/\text{Li}_4\text{SiO}_4 = 4/1$ ）の場合、700 KにおいてLi-BeO-Be- $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ あるいはLi-BeO- $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ なる平衡状態が達成されるまで反応が進行することになる。生成したLiは液相である。増殖材として Li_2SiO_3 を使用しても同様の現象が起こることはこの図からも明らかである。

(iii) $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ 系

Fig. 4.14は、Qintanaらが実験的に求めた1200 Kまでの擬3元系の平衡図である。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 間で3つの3元化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}$ 及び $\text{BeO}-\text{SiO}_2$ 間でそれぞれ1つの3元化合物が生成し、さらに4元化合物 $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ が生成する幾つかの組み合わせがあることが分かる。この系について、Miggeはさらに $\text{Li}_4\text{BeSiO}_4$ の生成、ならびに次の反応が可能であることを明らかにしている； $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{BeSiO}_4 \rightarrow \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 3\text{Be}$, $2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Be}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 2\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$

(iv) Li-Be-Al-O系

Fig. 4.15は850 Kにおける4面体平衡図である。図中の4つの破線は、飽和融体- $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ 、飽和融体-BeO、 $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{LiAl}$ 、及び $\text{BeO}-\text{LiAl}$ の平衡線である。ブランケットの共存性が問題となる4元状態空間 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{LiAlO}_2-\text{LiAl}-\text{BeO}$ は、以下の平衡によって表わすことができる； $\text{Li}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{Li}_5\text{AlO}_4$ 、融体-BeO-Be、飽和融体- $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{LiAl}-\text{LiAlO}_2$ 、飽和融体- $\text{Li}_5\text{AlO}_4-\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{LiAlO}_2$ 、融体- $\text{Li}_5\text{AlO}_4-\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ 、融体- $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{BeO}$ 、飽和融体- $\text{BeO}-\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{LiAl}$ 、飽和融体- $\text{BeO}-\text{LiAl}-\text{Be}$ 、及び $\text{BeO}-\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3-\text{LiAlO}_2-\text{LiAl}$ 。

トリチウム増殖材の候補物質と考えられている LiAlO_2 及び Li_5AlO_4 とBeとの間に平衡が成り立たず両物質は共存しない。一方、 LiAlO_2 及び Li_5AlO_4 と平衡する $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3$ はトリチウム増殖及び中性子増倍の両機能を備えた物質として興味深い。

なお、 LiAl が共晶を生成する870 K以上の温度では平衡図はさらに複雑になる。

(v) $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系

Fig. 4.16は、900 Kまでの4元系Li-Be-Al-Oにおいて見られる擬3元平衡図を示す。 Li_2O 、 BeO 、 Al_2O_3 の各成分間で幾つかの複合酸化物が生成すること、複合酸化物相互には反応がなく平衡状態となることが分かる。例えば、 $\text{LiAlO}_2-\text{BeO}$ はこの温度で完全な共存性を示すと判断できる。

Table 4.1 Flamentらの共存性実験結果^(70, 71)

サンプル	実験条件	結果
Be/ LiAlO ₂	600°C-500h	両材料とも何ら変化なし
Be/ LiAlO ₂	700°C-500h	Be表面のみ灰白色に変化* ¹
Be/ LiAlO ₂	700°C-1500h	Be表面のみ灰白色に変化* ¹
Be/ Li ₂ SiO ₃	600°C-500h	両材料とも何ら変化なし

*¹ 変色層の厚み; 1μmTable 4.2 Terlain, Flamentらの共存性実験結果^(70, 71)

サンプル	実験条件	結果	反応層厚み
Be/ LiAlO ₂	550°C-3000h	Be表面変化なし	
Be/ Li ₂ SiO ₃			
Be/Li ₄ SiO ₄			
Be/ LiAlO ₂	580°C-500h	Be表面変化なし	
Be/ Li ₂ SiO ₃			
Be/ LiAlO ₂	600°C-1500h	Be表面にざらつき発生 Li ₂ SiO ₃ 表面に反応層	150μm
Be/ Li ₂ SiO ₃			
Be/ LiAlO ₂	650°C-1500h	Be表面にざらつき発生	
Be/ Li ₂ SiO ₃			
Be/Li ₄ SiO ₄			
Be/ LiAlO ₂	700°C-500h	Be表面にざらつき発生	10μm
Be-Ca/ LiAlO ₂	700°C-500h	表面にざらつき発生	
Be-Ca/ Li ₂ SiO ₃			20μm
Be-Ca/Li ₄ SiO ₄			

Table 4.3 吉田らの増殖材/増倍材ペブル混合充填層共存性実験結果(外観変化) (76)

反応系	外観変化	
	750℃	950℃
Li ₂ O / Be	Li ₂ Oペブルは、ペブル間接触部分が変色(灰色の反応生成物)。 Beペブルの表面は、白色の反応生成物で覆われる。	両ペブルとも激しく反応し、融着。全体に灰色を呈す。 ペブル外観は、原形をまったく留めていない。 Li ₂ O/Beの識別困難。
Li ₂ ZrO ₃ / Be	Li ₂ ZrO ₃ ペブル内部まで薄く黒色化。 Beペブル表面は、薄い反応生成で覆われる。	Li ₂ ZrO ₃ ペブル表面は、厚い不均一な白色反応生成物で覆われる。 Beペブル表面は、厚い不均一な白色反応生成で覆われる。
Li ₄ SiO ₄ / Be	Li ₄ SiO ₄ ペブル表面が部分的に濃茶色に変色。 Beペブル表面は、薄い白色反応生成で覆われる。	Li ₄ SiO ₄ ペブル表面は、厚い不均一な白色反応生成で覆われる。 Beペブル表面は、激しく腐食され変形、径の減少が顕著。表面反応生成物の剥離が起こる。

Table 4.4 3元系相平衡図の分類

<p>タイプ 1 : 2元系並びに3元系のいずれにおいても化合物を生じない場合で、</p> <p>(1) 融体において完全に融解し、</p> <p>(i) 固体においては溶解度を持たない場合</p> <p>(ii) 固体においても完全に溶解する場合</p> <p>(iii) 固体においては溶解度に限界がある場合</p> <p>(2) 融体において溶解度に限界があり、固体においては溶解度を持たないか、または溶解度に限界がある場合</p>
<p>タイプ 2 : 一組の2元系において化合物を生じ、化合物と3成分が融体において完全に溶解するが、固体においてはまったく不溶解であるか、または溶解度に限界がある場合</p>
<p>タイプ 3 : 数種の2元化合物を生じ、これらの化合物と3成分とが融体において完全に溶解するが、固体においては溶解度を持たないか、または溶解度に限界がある場合</p>
<p>タイプ 4 : 3元化合物を生じ、化合物と3成分が融体においては相互完全に溶解するが、固体においては溶解度を持たないか、または溶解度に限界がある場合</p>

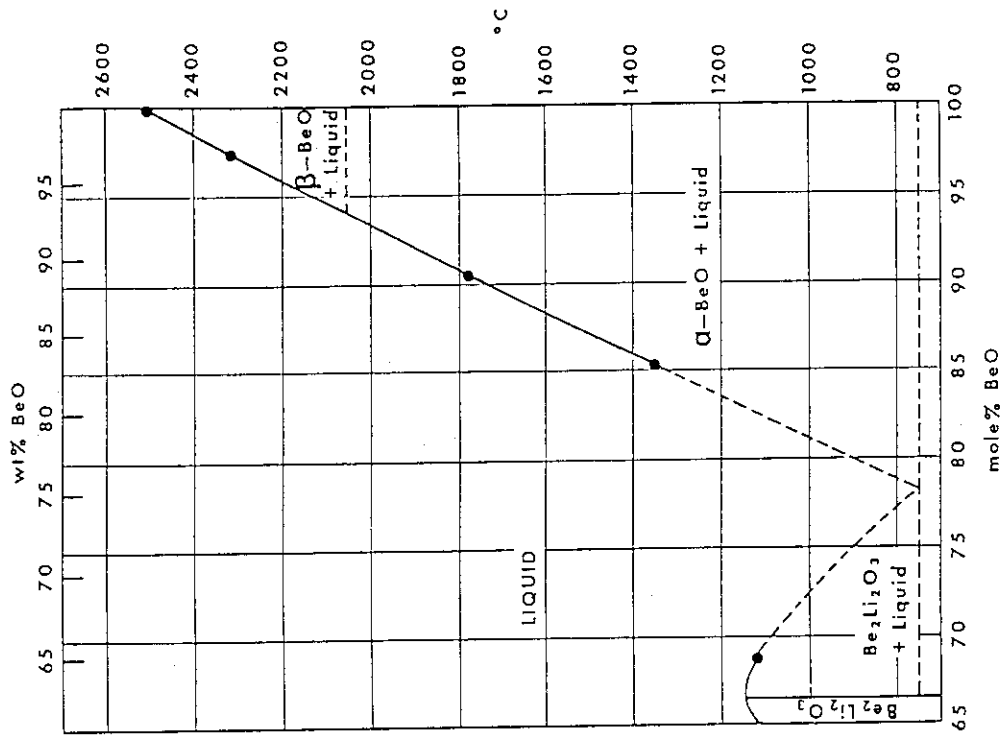


Fig. 4.2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}$ 系の暫定の2元相平衡図
(P. Turner et al.)⁽⁸⁰⁾

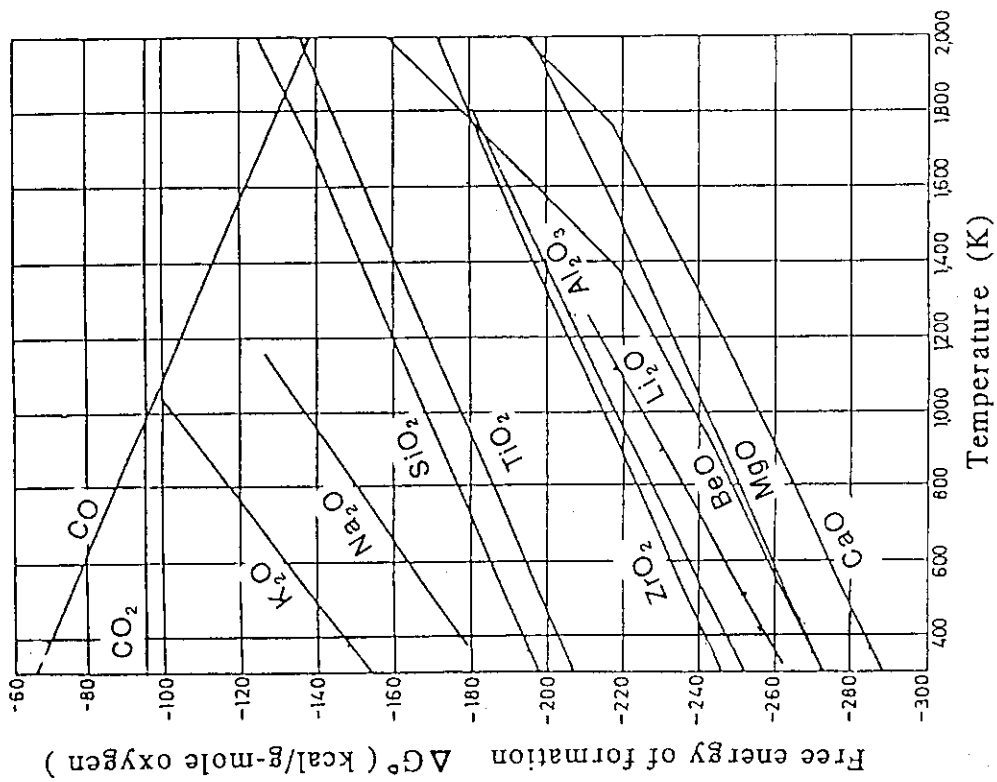
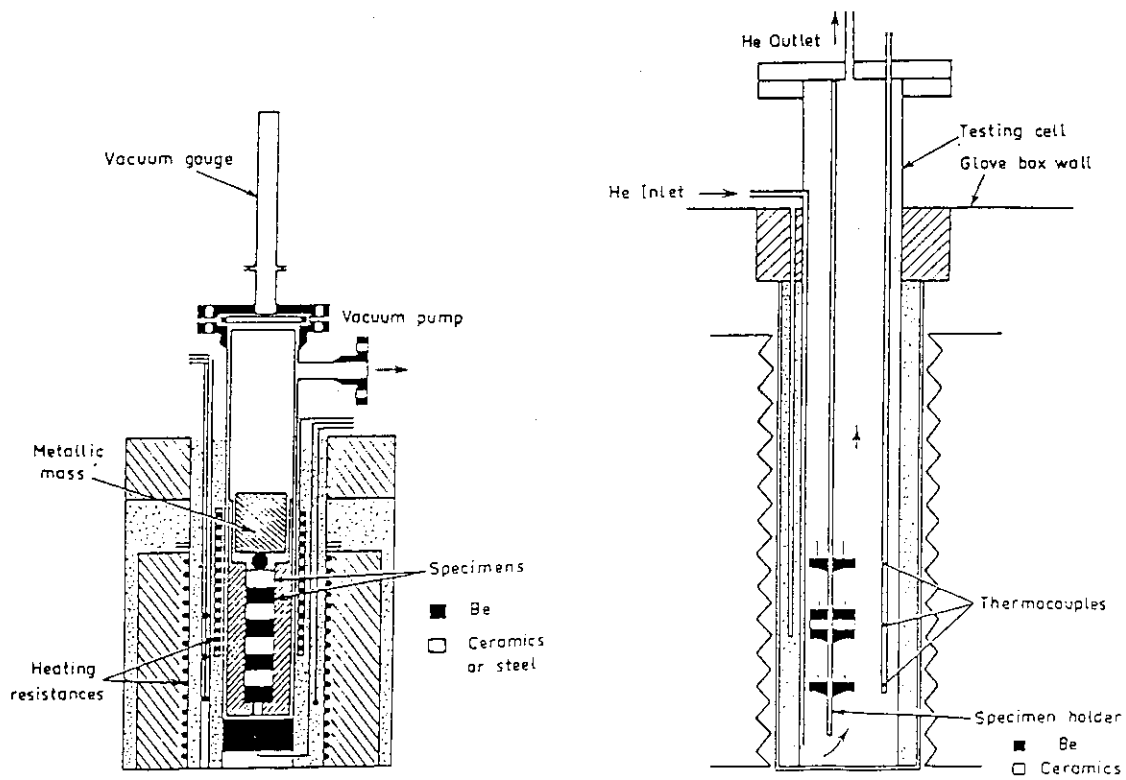


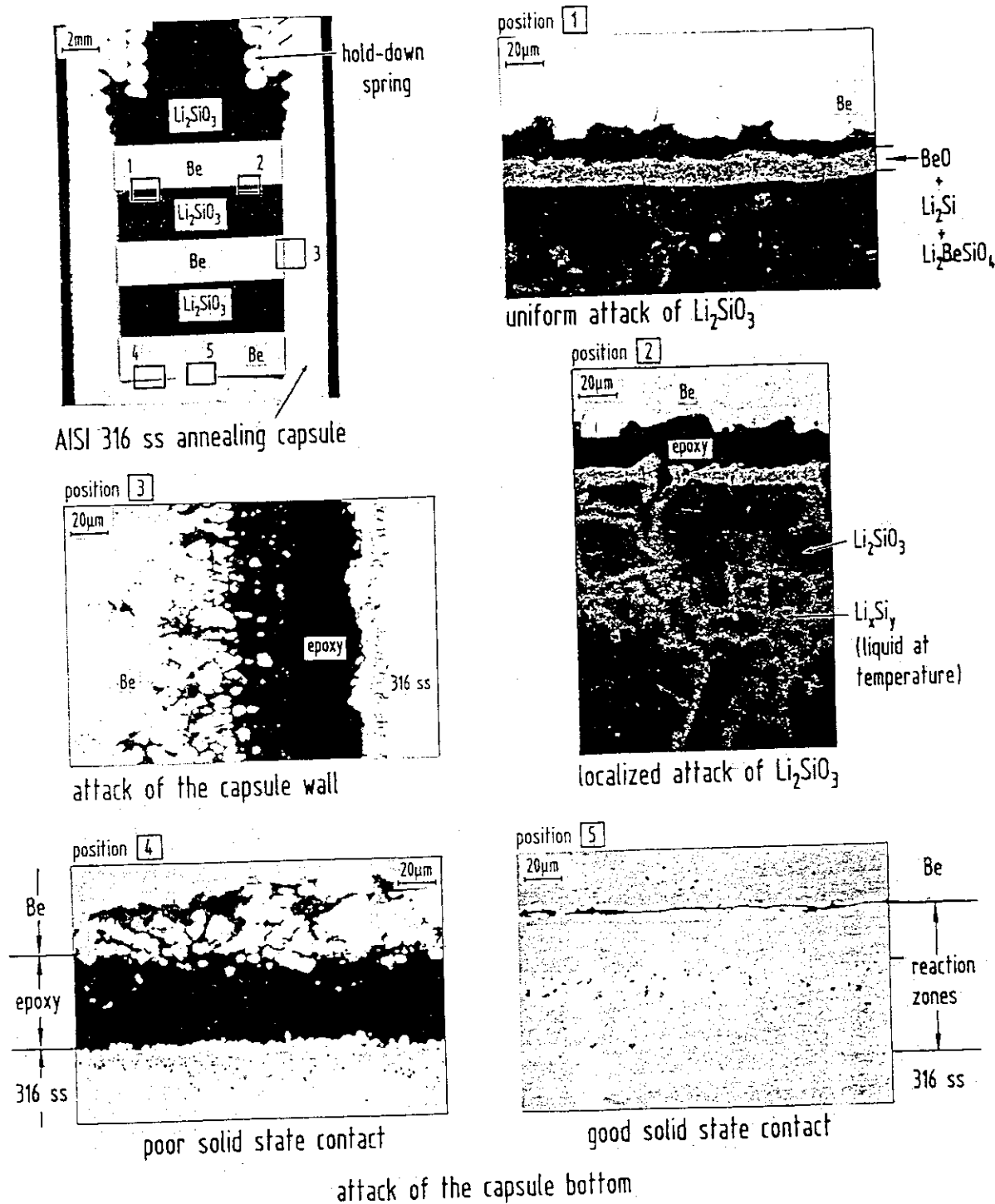
Fig. 4.1 金属酸化物の標準生成エネルギーの温度依存性



(a) 真空下接触試験セル

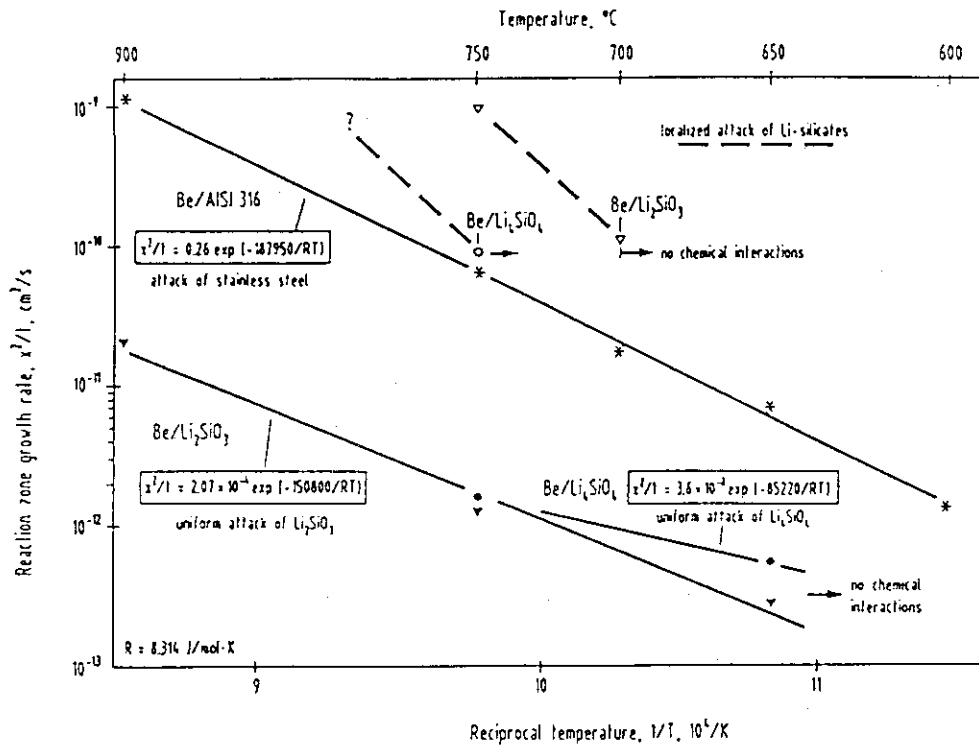
(b) 水分を含むHe気流中
接触試験セル

Fig. 4.3 Flament, Terlainらが用いた共存性実験装置の構造⁽⁷¹⁾



Chemical interactions of beryllium with Li_2SiO_3 and AISI 316, resp. Annealing conditions: 750 °C/1000 h.

Fig. 4.4 750°CにおけるBe/ Li_2SiO_3 , Be/ Li_4SiO_4 , Be/AISI316の共存性 (P. Hofmann et al.)⁽⁸²⁾



Comparison of the reaction zone growth rates as function of the reciprocal temperature for the material combinations Be/Li₂SiO₃, Be/Li₄SiO₄ and Be/AISI 316 stainless steel.

Fig. 4.5 Be/Li₂SiO₃, Be/Li₄SiO₄, Be/AISI 316の反応層厚みの成長速度の温度依存性 (P. Hofmann et al.) (72)

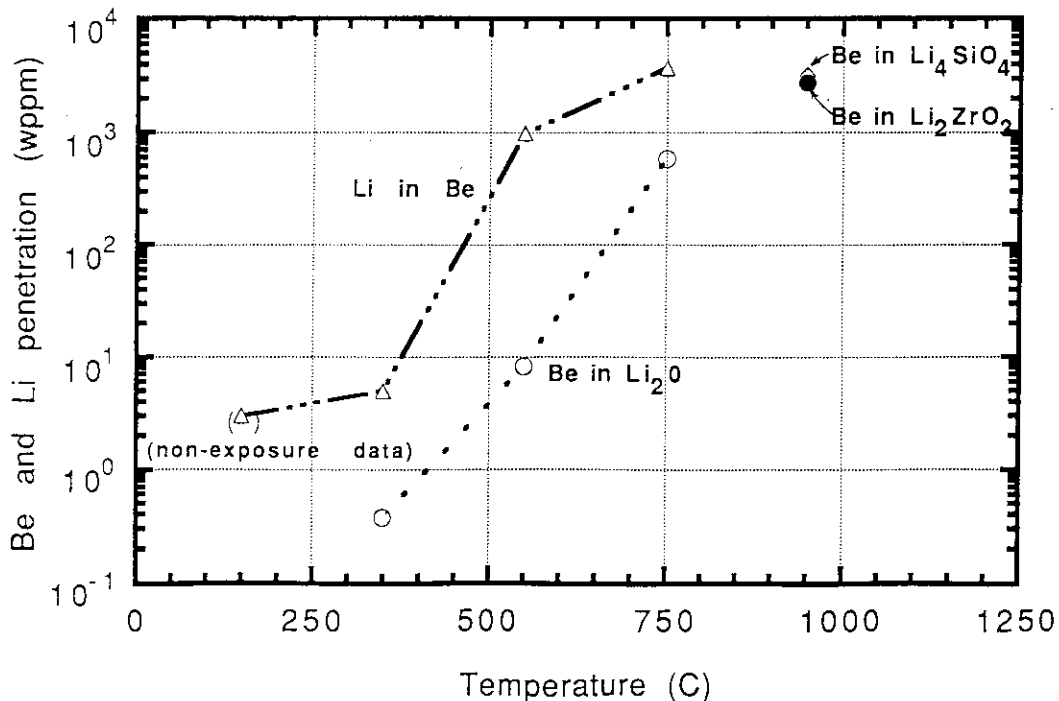


Fig. 4.6 Li₂/Be/Li₂O拡散対におけるBeとLiの相互移動の温度依存性 (H. Yoshida et al.) (76)

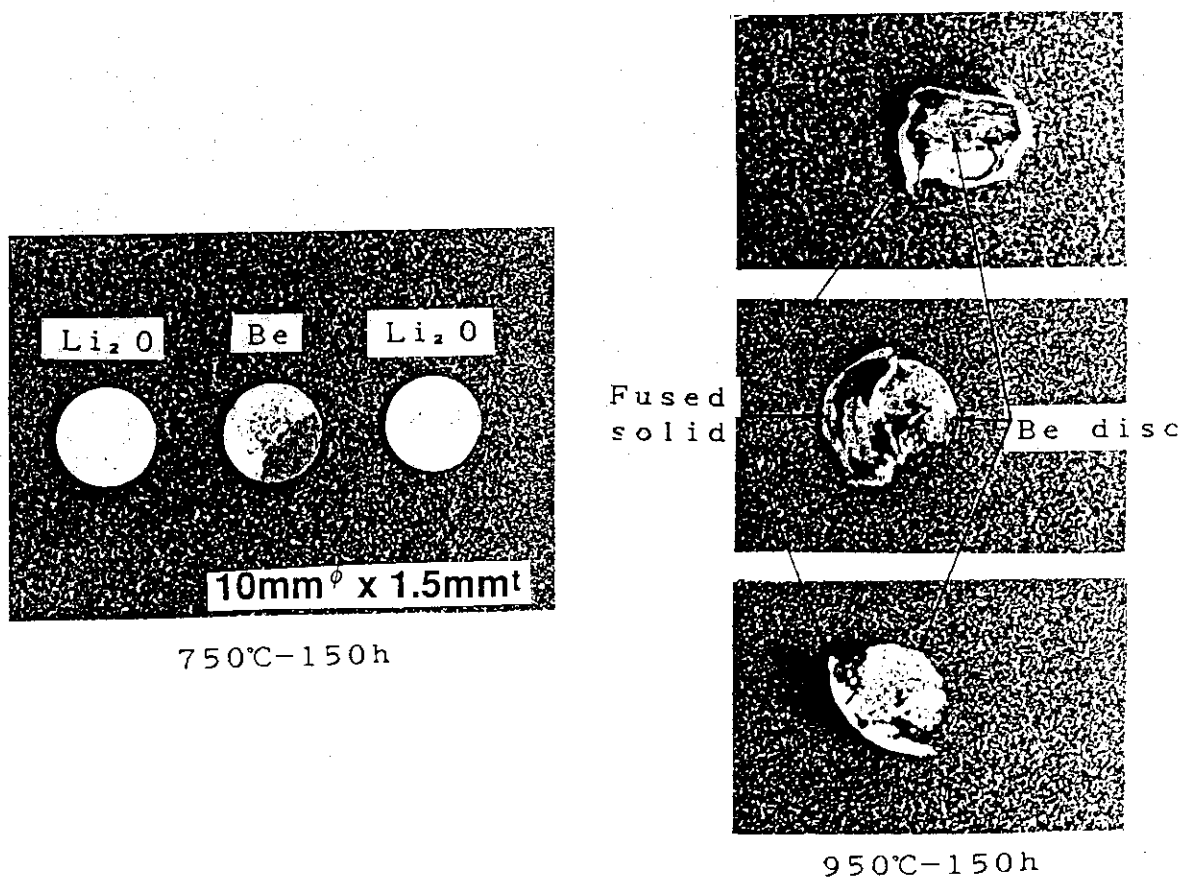
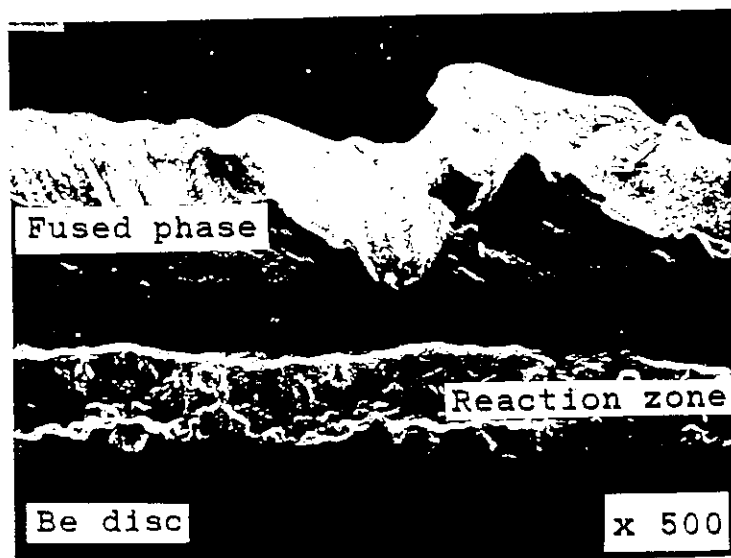


Fig. 4.7 $\text{Li}_2/\text{Be}/\text{Li}_2\text{O}$ 拡散対の高温共存性実験に伴う外観変化
(H. Yoshida et al.)⁽⁷⁶⁾



Cross sectional view of beryllium specimen
after exposure test at 950C for 150h

Fig. 4.8 $\text{Li}_2/\text{Be}/\text{Li}_2\text{O}$ 拡散対の950°C共存性実験後の反応生成物の外観
(H. Yoshida et al.)⁽⁷⁶⁾

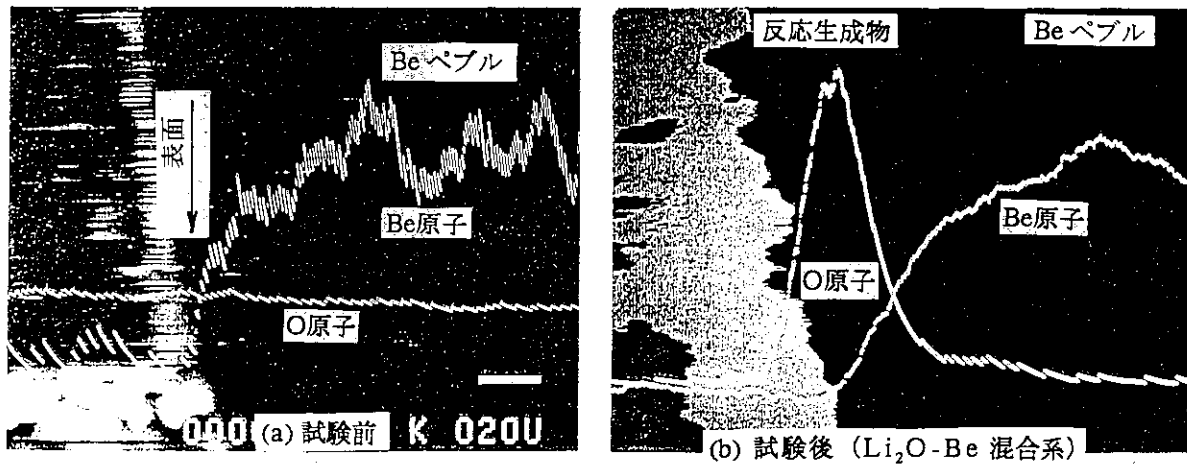


Fig. 4.9 増殖材/増倍材混合ペブル充填層共存性実験後のBeペブル断面(表面近傍)の酸素プロフィール (H.Yoshida et al.)⁽⁷⁶⁾

試験条件: スweepガス循環、スweepガス組成; He-100vpm-H₂O
Be/増殖材ペブル混合比; 3/1、温度; 750°C、時間; 150h

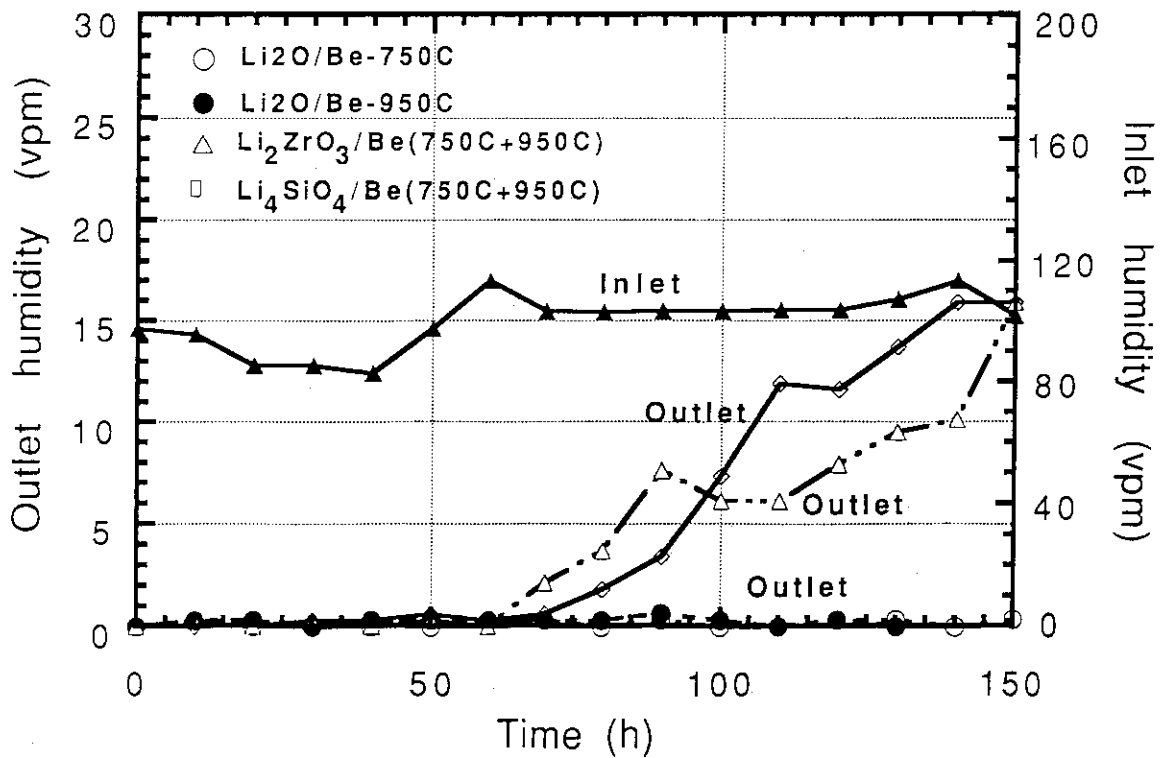


Fig. 4.10 増殖材/増倍材混合ペブル充填層共存性実験時の充填層入口/出口水分濃度の時間変化 (H.Yoshida et al.)⁽⁷⁶⁾

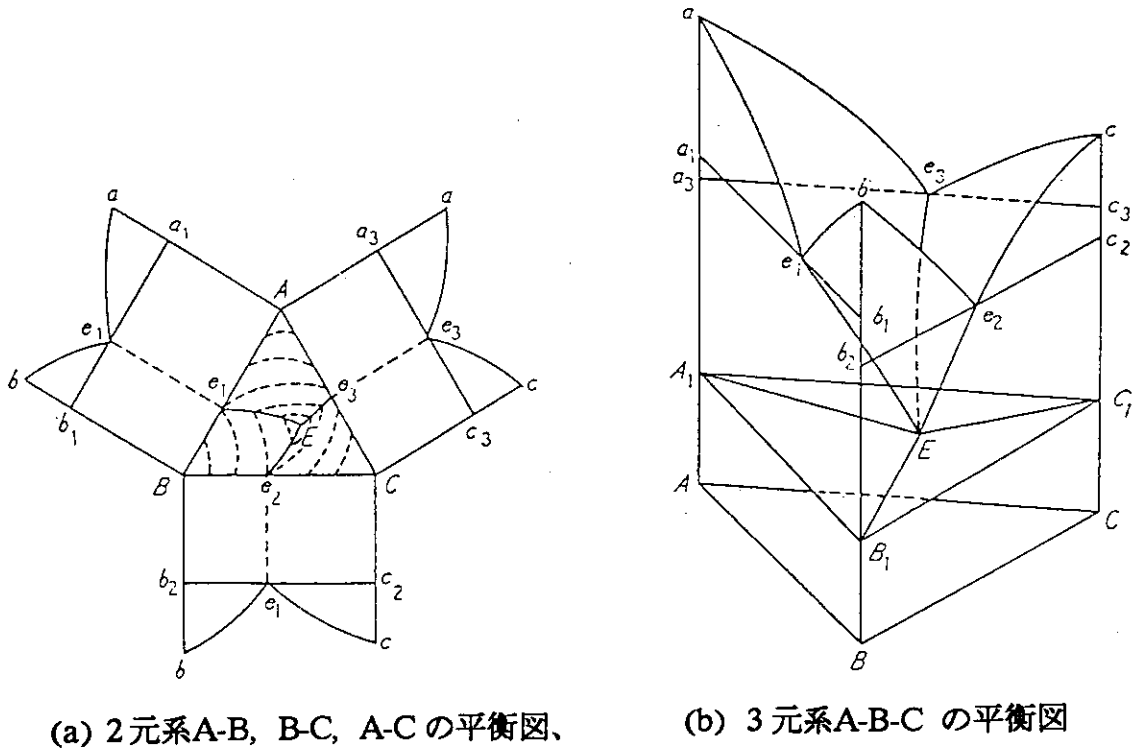


Fig. 4.11 3元系相系平衡図の表わし方⁽⁸³⁾

(a) 2元系A-B, B-C, A-Cの平衡図、(b) 3元系A-B-Cの平衡図

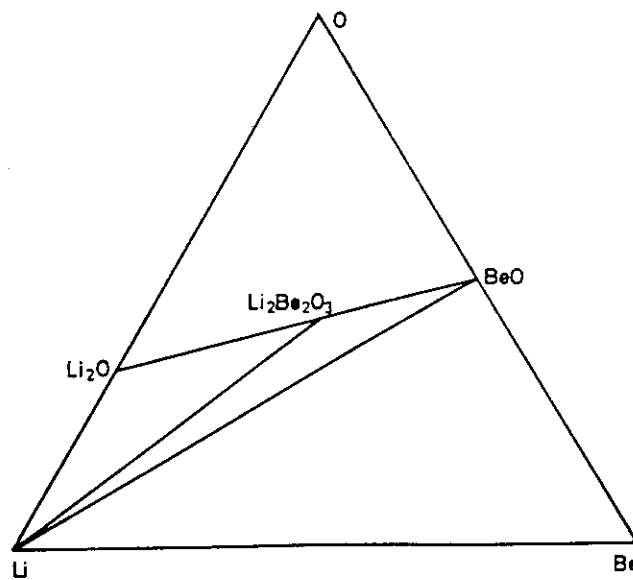


Fig. 4.12 Li-Be-O系の1000Kまでの温度における相平衡 (H. Migge)⁽⁸¹⁾

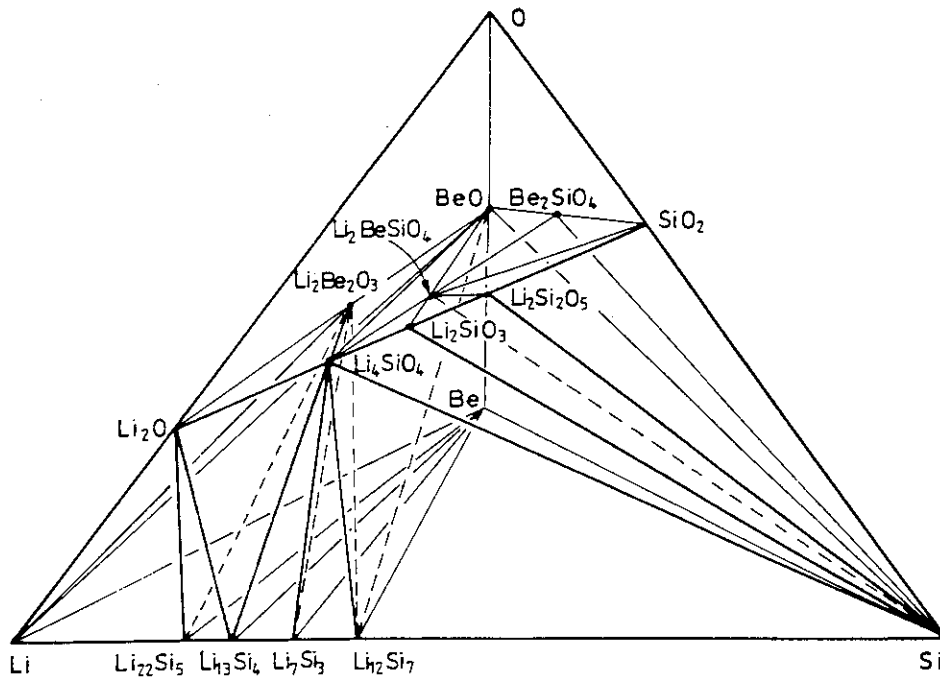


Fig. 4.13 Li-Si-Be-O系の700Kまでの温度における相平衡 (H. Migge)⁽⁸¹⁾

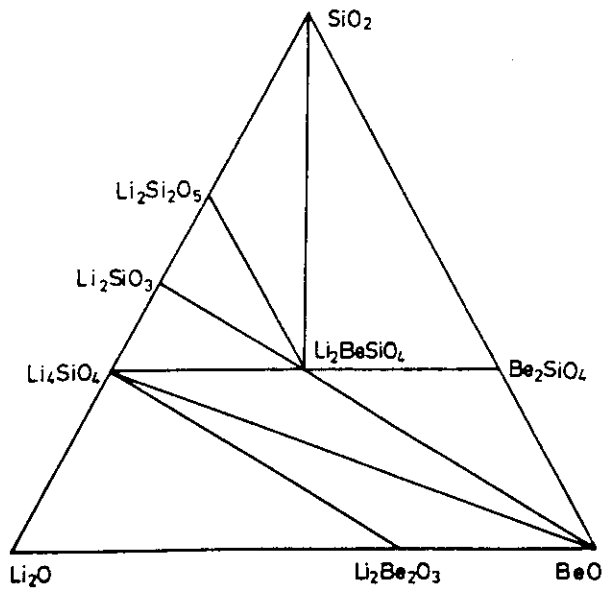


Fig. 4.14 Li-BeO-SiO₂系の1200Kまでの温度における相平衡 (H. Migge)⁽⁸¹⁾

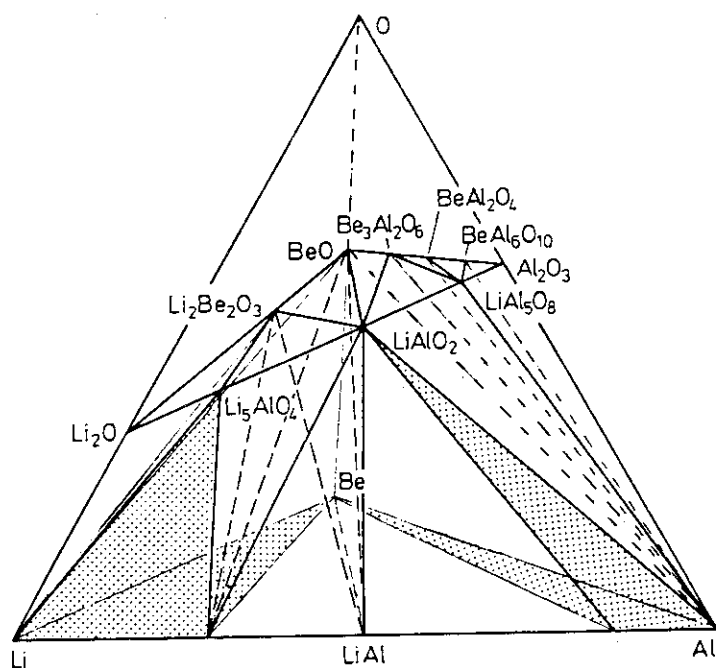


Fig. 4.15 Li-Al-Be-O系の850における相平衡 (H. Migge)⁽⁸¹⁾

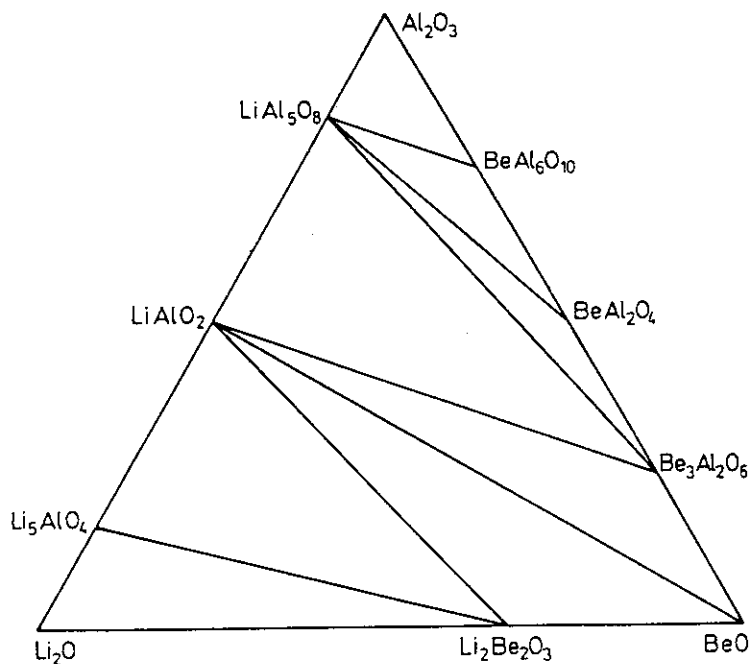


Fig. 4.16 Li₂O-BeO-Al₂O₃の擬三元系の900Kまでの温度における相平衡 (H. Migge)⁽⁸¹⁾

5. ま と め

金属ベリリウムは、密度が非常に小さく（アルミの2/3，チタンの2/5），常温～100℃における耐食性に優れ，機械的強度も高いことから航空，宇宙機器材料として，中性子反射能が高いことから研究用原子炉の反射体として早くから使用されている。しかし，ベリリウムは高温における化学活性が極めて高く，水蒸気，空気，CO，CO₂等のガスの他にほとんどすべての金属材料，セラミックス材料と反応するのみならず人体に対する有害性も無視できないため，その用途は比較的温度の低い領域に限定されていた。

現在の核融合炉開発において検討されているベリリウムの温度環境（第一壁，ブランケット）は，～500-1000℃と従来のベリリウム使用では避けられてきた過酷な条件であり，プラズマ対向機器やブランケットの設計，核融合炉の安全性解析において必要となる反応速度や材料共存性に関する熱力学的（Kinetic）な試験データの取得が急がれている。

本報告書では，ベリリウム精錬技術に関連した文献（1930～1960年），ガス冷却型発電用原子炉へのベリリウムの適用性に関連した文献（1950～1970年），ならびに核融合炉ブランケット開発に関連した最近の文献（1988年以降）及び筆者らの研究から，核融合炉で想定される種々の高温化学反応系を抽出し，熱力学データや反応メカニズムを整理した。

既存データはバラツキが大きく再現性の確認が必要と考えられるものが多い。今後の試験研究において考慮すべき，その主な原因を以下に列挙する；

- (i) ベリリウム試料の表面状態の把握，定量化が困難（常温の空気ですぐに酸化膜に覆われる。酸化膜の厚みは 10^{-8} ～ 10^{-6} cmと考えられている。）
- (ii) 共存性実験に用いる試料の材料履歴により実験系の再現性が異なる。
- (iii) 固相-固相系は反応が複雑である。とくに，Be-トリチウム増殖材系では複雑な多次元（3及び4次元）の相平衡（擬似平衡も含む）が関与する。この系の多元平衡図の実測研究は現在のところ皆無である。
- (iv) 高温共存性に関する実験はいずれも有害性の高いベリリウム化合物の微細粉末や蒸気を生じ易い。

謝 辞

原子炉材料としてのベリリウムの利用に関する国内の技術的な検討は，ベリリウムの高温での欠点（ヘリウムスエリング，化学反応性）が明らかになった昭和40年代以降はほとんど顧みられることがなかった。日本原子力学会ベリリウム技術研究特別専門委員会は，核融合炉材料としてのベリリウムの可能性を3年間にわたって総合的に検討した初めての研究会であり，大学，国公立研究機関，ならびに核融合炉開発及びベリリウムに関わる多くの国内企業からの研究者の参

5. ま と め

金属ベリリウムは、密度が非常に小さく（アルミの2/3，チタンの2/5），常温～100℃における耐食性に優れ，機械的強度も高いことから航空，宇宙機器材料として，中性子反射能が高いことから研究用原子炉の反射体として早くから使用されている。しかし，ベリリウムは高温における化学活性が極めて高く，水蒸気，空気，CO，CO₂等のガスの他にほとんどすべての金属材料，セラミックス材料と反応するのみならず人体に対する有害性も無視できないため，その用途は比較的温度の低い領域に限定されていた。

現在の核融合炉開発において検討されているベリリウムの温度環境（第一壁，ブランケット）は，～500-1000℃と従来のベリリウム使用では避けられてきた過酷な条件であり，プラズマ対向機器やブランケットの設計，核融合炉の安全性解析において必要となる反応速度や材料共存性に関する熱力学的（Kinetic）な試験データの取得が急がれている。

本報告書では，ベリリウム精錬技術に関連した文献（1930～1960年），ガス冷却型発電用原子炉へのベリリウムの適用性に関連した文献（1950～1970年），ならびに核融合炉ブランケット開発に関連した最近の文献（1988年以降）及び筆者らの研究から，核融合炉で想定される種々の高温化学反応系を抽出し，熱力学データや反応メカニズムを整理した。

既存データはバラツキが大きく再現性の確認が必要と考えられるものが多い。今後の試験研究において考慮すべき，その主な原因を以下に列挙する；

- (i) ベリリウム試料の表面状態の把握，定量化が困難（常温の空気ですやかに酸化膜に覆われる。酸化膜の厚みは 10^{-8} ～ 10^{-6} cmと考えられている。）
- (ii) 共存性実験に用いる試料の材料履歴により実験系の再現性が異なる。
- (iii) 固相-固相系は反応が複雑である。とくに，Be-トリチウム増殖材系では複雑な多次元（3及び4次元）の相平衡（擬似平衡も含む）が関与する。この系の多元平衡図の実測研究は現在のところ皆無である。
- (iv) 高温共存性に関する実験はいずれも有害性の高いベリリウム化合物の微細粉末や蒸気を生じ易い。

謝 辞

原子炉材料としてのベリリウムの利用に関する国内の技術的な検討は，ベリリウムの高温での欠点（ヘリウムスエリング，化学反応性）が明らかになった昭和40年代以降はほとんど顧みられることがなかった。日本原子力学会ベリリウム技術研究特別専門委員会は，核融合炉材料としてのベリリウムの可能性を3年間にわたって総合的に検討した初めての研究会であり，大学，国立研究機関，ならびに核融合炉開発及びベリリウムに関わる多くの国内企業からの研究者の参

画があった。本報告書はこの委員会における調査、討論の結果を下敷きとするものであり、多くの研究者から協力を頂いた。またベリリウム、無機材料科学の専門家として三島良績東大名誉教授、高橋洋一東大教授の御指導を賜わった。本報告書をまとめるにあたりこれらの方々から心から感謝致します。

参 考 文 献

1. R.A.Causey. Divertor and Plasma Facing Components ITER Workshop, Garching, Germany, June 24-27, 1992
2. H.Yoshida et al., JAERI-M92-083(1992)
3. R.A.Langley et al., J. Nucl. Mater. B85/86(1979)1123
4. R.A.Langley et al., CONF-790125-59(1979)1
5. R.A.Langley et al., CONF-781053-12(1978)1
6. S.K.Das et al., CONF-780467-4(1978)1
7. S.K.Das et al., CONF-760209(1976)1
8. R.S.Barnes et al., J.Nucl. Energy A10(1959)32
9. A.G.Bespalov et al., Tr. Fiz. Energ. Inst.(1974)443
10. J.T.Hurd et al., J. Vac. Sci., Technol., 6(1969)229
11. R.Blanchard et al., AEC-TR-6586(1965)1
12. P.Cotterill et al., Mongr. Rep. Ser. Inst. Metals London No.28(1961)221
13. Garcia-Prieto et al., J. Chem. Phys. 71(1979)3137
14. R.Ravery et al., Chem. Phys. 16(1976)281
15. R.M.Al'tovskii et al., Russ Met. No.3(1981)51
16. P.M.S.Jones et al., J.Nucl. Mater. 21(1967)353
17. P.M.S.Jones et al., AWRE-0-2-67(1967)1
18. J.P.Pemsler et al., ASD-TDR-62-1018(1962)5
19. J.P.Pemsler et al., Trans. AIME230(1964)90
20. E.Lange et al., Z.Electrochem. 61(1957)724
21. D.E.Fowler et al., Surf. Sci. 148(1984)265
22. D.E.Fowler et al., J.Vac. Sci. Technol. 20(1982)930
23. E.A.Gulbransen et al., J. Electrochem. Soc. 97(1950)383
24. G.Eriven et al., J. Nucl. Mater. 12(1964)30
25. G.Ervin et al., React. Solids 5th Intern. Symp., Munchen 1964(1965)290
26. G.Ervin et al., NAA-SR-9672(1964)1
27. D.W.Aylmore et al., J.Nucl. Mater. 2(1960)169
28. J.L.Blumenthal et al., Symp. Intern. Combust. Proc. 11(1966/67)417
29. J.L.Blumenthal et al., WSS-CI-65-5(1965)1
30. D.W.Aylmore et al., J. Nucl. Mater. 3(1961)190

31. A. Draycott et al., AAEC-E-83(1961)1
32. R.A. Rhein, WSS-CI-64-25(1961)1
33. T.N. Krylowa, Bull. Acad. Sci. URSS Classe Sci. Tech. No.10(1938)89
34. B.E. Ivanov et al., 3rd. Conf. Intern. Met. Beryllium Comun., Grenoble.
Fr., 1965(1966)163
35. R.A. Rhein, Astron. Acta 11(1965)322
36. A.Ya. Aspin, et al., Zh. Fiz. Khim. 32(1958)819
37. J.P. Pemsler et al., ASD-TDR-62-1018(1963)1
38. W.B. Jepson et al., J.Nucl. Mater. 10(1963)224
39. M. Sasabe et al., Nippon Genshiryoku Gakkaishi 10(1968)319
40. S.J. Gregg et al., J.Nucl. Mater. 2(1960)225
41. S.J. Gregg et al., J.Nucl. Mater. 3(1961)175
42. S.J. Gregg et al., J.Nucl. Mater. 4(1961)46
43. W.S. Jepson et al., The Corrosion Light Metals. ASM.
New York 1967, pp219, 232
44. J.K. Dawson et al., Chemical Aspects of Nuclear Reactors, Vol.1: Gas-Cooled
Reactors, Butterworth, London 1963, pp91
45. V.K. Khorenko et al., Zh. Fiz. Khim. 40(1966)1903
46. W. Munro et al., AERE-M-M-108(1956)1
47. D.T. Livey et al., Proc. 2nd. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1958,
Vol.5, pp311
48. G.E. Darwin et al., Metallurgy of the Rarer Metals-7:Beryllium, Butterworth,
London 1960, pp237
49. L.F. Verkhorobin et al., C.A. 87(1971)84
50. A.G. Knapton et al., J. Nucl. Mater. 3(1961)239
51. J.H. Kittel, ANL-4937(1949)1
52. G.V. Grigor'ev et al., Fiz. Metal. Metallaved. 25(1968)836
53. G.V. Grigor'ev et al., Fiz. Metal. Metallaved 26(1968)947
54. V.P. Gladkov et al., Fiz. Metal. Metallaved. 48(1979)871
55. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York 1958, pp285
56. S.M. Myers et al., Met. Trans. A7(1976)795
57. M.C. Naik et al., Mem. Sci. Rev. Met. 63(1966)488
58. J.G. Beach et al., BMI-732(1952)1, 39
59. V.F. Shatinskii et al., Fiz. Khim. Mekhan. Mater. 8(1972)59
60. W. Vickers, In st. Metals Monogr. Rep. Ser. No.28(1963)335

61. R.Reimbach et al., Z.Metallk. 54(1963)173
62. A.Zalkin et al., Acta Cryst. 14(1961)63
63. M.Stumke et al., Z.Metallk. 66(1975)292
64. A.R.Edwards et al., J. Inst. Metals 84(1956)313
65. R.M.Al'tovskii et al., C.A.85(1976) No.84724
66. E.A. Vasina et al., Russ. Met. No.1(1974)119
67. H.J.Goldschmidt et al., J. Less-Common Metals 10(1966)57
68. Yu.V.Efimov, Inorg. Materials(USSR) 1(1965)1186
69. N.S.Pugachev et al., C.A.71(1969) No.15439
70. A.Terlain et al., Proc. 15th Symp. Fusion Techn. Fus(1988)1179
71. T.Flament et al., J. Nucl. Mater. 155-157(1988)496
72. P.Hofmann et al., J.Nucl. Mater. 155-157(1988)485
73. N. Roux et al., J.Nucl. Mater., 179-181(1991)827
74. N. Roux et al., ICFRM-5(to be published in 1993)
75. H. Yoshida et al., Ceramic Transactions Vol.27, (1991)157
76. H. Yoshida et al., Proc. of 17th Symp. Fusion Techn., Roma, 1992(B32)
77. C.Matignon et al., Compt. Rend. 184(1927)715
78. F.H. Norton et al., NYO-3137(1952)1
79. V.M. Amonenko et al., Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 124/129(1959)825
80. P.P.Turner et al., Inorg. Chem. 6(1967)833
81. H.Migge, Proc. 14th Symp. Fusion Techn., Avintgon(1987)1209
82. P. Hofmann et al., Proc. 16th Symp. Fusion Techn., London (1990)777
83. "GOUKIN JYOUTAIZU KOKAISETY" AGUNE-SYA, 1967
84. H.Migge, Proc. 12th Symp. Fusion Techn., Julich(1982)655
85. H.Migge, J.Nucl. Mater. 155-157(1988)455
86. P.Qintana et al., J. Amer. Ceramic Soc. 61(1978)196
87. G.Eriksson, Chem. Scr. 8(1975)100