

リチウムの性質とその取扱い

(技術報告書)

2000年9月



核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2000

2000年9月

リチウムの性質とその取り扱い (技術報告書)

浅田 隆^{*1}

加納茂機^{*2}

館 義昭^{*3}

河井政隆^{*4}

要 旨

リチウムは沸点が1317°Cと高く、比重は小さく(600°Cで0.47)、比熱が大きい(1cal/g/°C)ため、最良の冷却材の一つである。このリチウムの特性を最大限利用し、例えばリチウムを冷却材とした高速炉が開発できれば、原子炉の熱効率を飛躍的に高めることができる等の効果が期待できる。

ここでは、このリチウムについて、その主要な性質を述べるとともに、リチウムを扱う上で必要と考えられるリチウムの反応や燃焼、消火特性に関して試験を行った結果について紹介する。

試験はナトリウムとの比較でも行ったが、両者の主な違いは、リチウムの水との反応がナトリウムに比べておだやかで、爆発的ではないこと、ナトリウムに比べ発火しにくいが、発火した場合はより高温になり、燃焼時間も長い等であった。

*1 要素技術開発部 管理グループ

*2 本社 技術展開部

*3 燃料材料試験部 照射材料試験室

*4 常陽産業株式会社

本報告書は、基盤技術開発部先進技術開発室において、1991~92年に実施された調査及び試験をまとめたものである。

September, 2000

Properties of Lithium and its handling

Takashi Asada *¹

Shigeki Kano *²

Yoshiaki Tachi *³

Masataka Kawai *⁴

Abstract

Lithium is one of good coolants because of high boiling point (1317°C), small specific gravity (0.47 at 600°C) and large specific heat (1cal/g/°C). Therefore if lithium will be used in fast reactor for coolant, the heat efficiency of reactor will largely increase.

Here the fundamental properties of lithium and the results of examination on chemical reaction, combustion and extinction are shown.

These examinations were also carried out on sodium to compare with lithium. The differences between both are that lithium reacts more moderately with water, not explosive, and is not combustible but after ignition burns at higher temperature and longer.

*1 : Administrative Management Group, Advanced Technology Division

*2 : Technology Management Division, Head Office

*3 : Materials Monitoring Section, Fuels and Materials Division

*4 : Joyo Industry Cooperation

目 次

要 旨

1.はじめに	1
2.リチウムの性質とその取扱い	2
2. 1 リチウムの原料	2
2. 2 リチウムの生産	2
2. 3 リチウムの用途	3
2. 4 リチウムの物理的性質	4
2. 5 リチウムの化学的性質	4
2. 6 リチウムの取扱い	5
2. 7 安全対策	5
2. 8 リチウム中の不純物	6
2. 9 腐食	6
2. 10 冷却材としての特性	6
2. 11 貯蔵	7
2. 12 漏洩時の処理	7
2. 13 廃棄	7
2. 14 参考文献	8
3.リチウムの取扱いに関する試験結果	9
3. 1 リチウムの反応	9
3. 1. 1 試験の目的	9
3. 1. 2 試験結果	9
(1) 空気との反応	9
(2) 水との反応	9
(3) カセイソーダとの反応	10
(4) 水酸化リチウムとの反応	10
(5) 硫酸との反応	10
(6) 塩酸との反応	11

(7) アルコールとの反応	11
(8) 水蒸気との反応	11
(9) アセトンとの反応	11
(10) 灯油との反応	11
(11) 高温及び溶融リチウムと水との反応	11
(12) 燃焼リチウムと水との反応	12
(13) リチウムの発火	12
3. 1. 3 まとめ及び考察	12
3. 2 リチウムの燃焼と消火特性	14
3. 2. 1 試験の目的	14
3. 2. 2 試験結果	15
(1) 空気中での燃焼特性	15
(2) 消火特性	15
3. 2. 3 まとめ	16
4. リチウムを用いた材料試験要領（案）	17
4. 1 概要	17
4. 2 試験要領	17
4. 2. 1 試験キャプセル製作	17
4. 2. 2 材料腐食試験	18
4. 2. 3 腐食試験後の材料試験	18
5. 添付資料	69
5. 1 リチウム取扱い試験／予備試験結果	71
5. 2 リチウム取扱い試験／小規模試験結果	72
5. 3 リチウムの反応に関する試験結果	74
5. 4 リチウムの反応に関する追加試験結果	80

表図写真一覧表

表1 液体金属の物理的性質	20
表2 アルカリ金属の化学反応	22
表3 金属火災用薬剤散布器の仕様	23
図1 高温リチウム中腐食試験手順	24
図2 試験片及びリチウムのキャプセルへの組み込み	25
図3 キャプセル収納容器へのキャプセル組込図	26
図4 試験片とリチウムの分離要領	27
図5 アンモニア洗浄用試験片の分解方法	28
写真1 空気中でのリチウムの反応	29
写真2 ナトリウム6 gに注水	31
写真3 リチウム1 gに水を滴下	33
写真4 水中にリチウム0.5 gを投入	33
写真5 リチウム2.4 gを水中に投入	35
写真6 溫水80°Cにリチウム1 gを投入	35
写真7 リチウムにカセイソーダを滴下	37
写真8 リチウム1 gをカセイソーダ溶液の中に投入	39
写真9 リチウム0.55 gに濃度9.6%の硫酸を滴下	41
写真10 リチウムと硫酸の反応	43
写真11 リチウムを溶融し、ナットに付着させた後アルコール中に投入	45
写真12 同上のものを水中に投入	45
写真13 リチウム1.5 gを溶融し、それに水を注入	47
写真14 溶融リチウムを水中に投入	49
写真15 溶融リチウム6 gを水中に投入	51
写真16 6 gのリチウムにカセイソーダ溶液を滴下して燃焼させ、水中に投入	55
写真17 リチウム6 gを加熱	57

写真18 ナトリウムの燃焼	59
写真19 リチウムの燃焼	61
写真20 燃焼リチウム中にナトレックスを散布	63
写真21 燃焼リチウム中にナトレックスLを散布	65
写真22 リチウムにアセトンを滴下	67

1. はじめに

リチウムは沸点が高く（ 1317°C ）、比重は小さく（ 600°C で0.47）、比熱が大きい（1cal/g/°C）ため、最良の冷却材の一つであり、このリチウムの特性を活かしてリチウムを冷却材として利用する可搬型の高速炉等が検討されている。しかし、それらのリチウムの利用範囲の拡大のためには、高温のリチウムに耐える材料の開発が不可欠であり、そのための研究が現在進められている。

ここでは、この材料開発に関連して計画している高温リチウム中での材料腐食試験の実施にあたり、文献等で調査したリチウムの性質と、リチウムを取り扱う上で必要と考えられるリチウムの反応や燃焼、消火特性に関して行った試験結果、及びリチウムを用いた材料試験法について述べる。

2. リチウムの性質とその取扱い

リチウムの製法、一般的性質、取扱いに関する注意事項等について文献等(1)～(9)で調査した結果を以下に示す。

2. 1 リチウムの原料

- ・リチウムは親石元素で地殻中に平均 20 ppm 存在する。
- ・リチウムを含有する主な鉱石には次のものがある。

鉱石名	組成	Li ₂ O含有量	硬度	比重
葉長石(Petalite)	Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · 8SiO ₂	3.5 - 4.5%	6.5	2.4-2.5
リシア雲母(Lepidolite)	2(K · Li)F · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	3 - 4%	2-4	2.8-2.9
リシア輝石(Spodumene)	LiO ₂ · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	4 - 7.5%	6.5	3.1-3.2
鈍角石(Amblygonite)	2LiF · Al ₂ O ₃ · P ₂ O ₅	7 - 9%	6	2.9-3.1

- ・これら 4 種類の鉱石以外に、かん水（蒸発残留型鉱床）からリチウムが工業的に生産されている。リチウムが大量に含まれているかん湖には次のものがある。

シアレスレイク（米国カルフォルニア州）

シルバーピーク（米国ネバダ州）

グレートソルトレイク（米国ユタ州）

サラール・デ・アタカマ（チリ）

2. 2 リチウムの生産

- ・主要なリチウム資源の生産国は、アメリカ、カナダ、ブラジル、アルゼンチン、ジンバブエ、旧ソ連、中国、ナムibia、オーストラリアである。
- ・日本には採掘対象となるような鉱石は発見されておらず、必要量は全て海外に依存している。

- ・リチウムの製造メーカーには次のものがある。

米国 Lithium Corporation of America, Foote Mineral Co.

ドイツ Chemetall-GMBH

中国 国営

旧ソ連 国営

チリ Sociedad Chilena de Litio Ltda

- ・リチウムの抽出法には硫酸法と石灰法とがあり、普通硫酸法が使われている。
- ・硫酸法では、リチウム鉱石を硫酸化ばい焼または単に硫酸溶解することにより得られる他、硫酸リチウム溶液に炭酸ソーダを加えて炭酸リチウムを沈殿炉別することにより、純粋な炭酸リチウムが得られる。
- ・他のリチウム化合物はすべて炭酸リチウムを原料として生産される。
- ・リチウムは塩化リチウムの電解により得られる。

2. 3 リチウムの用途

金属リチウム及びリチウム塩類の用途には次のものがある。

- ・金属

マグネシウム、アルミニウムとの合金

銅の脱酸剤（脱ガス剤）

バッテリーの陰極

他の化合物の原料（水素化リチウム、リチウムアミド、ブチルリチウム）

核融合ブランケット材

- ・塩類

特殊ガラス・陶磁器 (Li_2CO_3 鉱石粉碎品)

アルミニウム精錬 (Li_2CO_3 , LiF)

電気溶接棒フラックス (Li_2CO_3)

グリース ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

アルカリ蓄電池 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

空気調節 (LiCl, LiBr , sol.)

フラックス (LiCl, LiF)

炭酸ガス吸収剤 (LiOH)

合成ゴム重合剤（ブチルリチウム）

漂白殺菌(LiOC1)

核融合プランケット材(Li_2O , LiAlO_2 , LiSiO_3)

医薬用 (Li_2CO_3)

2. 4 リチウムの物理的性質

- ・リチウムは原子番号3、原子量6.939の軽い金属元素で、アルカリ金属に属する。
- ・融点は179 °C、沸点は1317°Cと、金属としては低い。
- ・自然界には、 Li_6 が 7.5%、 Li_7 が 92.5 %の割合で存在する。それぞれの熱中性子吸收断面積は、 Li_6 が 945 barns、 Li_7 が 0.033 barnsであるため、熱中性子炉では Li_6 を取り除く必要がある。 Li_6 を 0.05 %以下にすれば吸收断面積はNaのそれ以下になる。
- ・表面張力が小さく（ナトリウムの約2倍）微小な隙間でも通り抜ける。
- ・非常に軟らかい銀色の金属。鉛より軟らかく、ナトリウムより硬い。

表1に液体金属としてのリチウムの物理的性質を、ナトリウムとの比較で示す。

2. 5 リチウムの化学的性質

- ・リチウムは100 °C以下では乾いた酸素とは結合しない。
- ・リチウムは 500~800 °Cで水素と反応し、 LiH をつくる。
- ・高温でリチウムは炭素と反応し、 Li_2C_2 をつくる。
- ・水分があると、リチウムは常温で窒素と発熱を伴って反応し、また融点以上では急激に反応して黒い吸湿性の Li_3N をつくる。
- ・冷却水との反応は中程度であるが、熱水とは激しく反応し、発生水素が発火する。
- ・融点近傍でリチウムは空気中で発火し、強く白い炎を出して燃える。主要生成物は一酸化物の Li_2O である。
- ・リチウムは酸素、窒素または二酸化炭素中で燃焼する。
- ・高温では、溶融したリチウムは全ての分子ガスと反応する。

表2にリチウムの化学的性質をナトリウムとの比較で示す。

2. 6 リチウムの取扱い

- ・リチウムはガラスや通常のセラミックスを浸食するので、それらのなかで溶かしてはならない。（リチウムはシリカやガラスを250 °Cで浸食）
- ・リチウムの取扱いにあたっては、リチウムと大気との接触を避けるために、酸素、水分、窒素を完全に除去した良質のガスを用いなければならない。
- ・鋼はリチウムを扱う際に用いられるが、リチウムの温度が上昇すると溶接部が貫通するようになる。鋼製機器は500 °Cまでは耐える。
- ・高温の溶融リチウムと接触すると鋼は急速に脱炭する。液体リチウムはステンレス鋼を浸食し、ニッケルを溶解する。
- ・リチウム取扱い者は空気がリチウムと接触するのを防止しなければならない。接触すると黒い窒化物を作り、リチウムの粘性を増加させる。

2. 7 安全対策

- ・金属リチウムは強い湿気がある場所で皮膚に触れ、又は目に触れると、熱火傷及びアルカリによる化学火傷をおこす。
- ・金属リチウムには、局所の火傷以外に、急性又は慢性の吸収性毒性は少ない。
- ・被毒時には目を水ですすぎ、体の汚染部位は石鹼水と水で洗う。飲み込んだ時には胃を洗浄し、含塩下剤を与える。症状のあるあいだは加療する。なお、飲み込んだ場合には、局所に直ちに反応をおこし、消化管粘膜に重症の火傷をおこし、死亡することがある。
- ・液体リチウムを扱う人はリークやはねに対して防護しなければならない。溶融金属は湿った皮膚に触れると激しい炎を出して燃える。皮膚に残ったものを洗い取るには、80%エチルアルコールで湿らせた綿棒を用いるのが良い。
- ・防護用具にはプラスチック製の面シールドとヘルメットを使用するのがよい。
- ・リチウムの装置からのリークによる火災の場合には、火は黒鉛粉末で覆って消すことができる。また黒鉛粉末の他に塩化リチウム、塩化カリウム、珪酸ジルコニウム等が消火として適当である。燃えているリチウムは砂と反応する。
- ・リチウム火災はナトリウム火災と違って消火が困難で、通常の消火剤（水、泡、二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素および乾燥粉末を含む消火剤）は燃えているリチウムと反応し、事態を悪化させる。
- ・溶けたりチウムは拡散する傾向を持ち、空気との接触で再び発火があるので、リ

チウム火災は鎮火しても充分な監視が必要である。

- ・ナトリウムと違ってリチウム塩は有毒であり、多量にリチウム塩を摂取した時には、虚脱症状、眠気、粗い震え、筋肉のけいれん、言語不明瞭、おう吐、下痢等の中毒症状を示す。
- ・リチウムは体内には蓄積しない。

2. 8 リチウム中の不純物

- ・商業ベースのリチウムの主要な不純物はナトリウムで、含有量は0.25~1.0 %である。他に少量のアルミニウム、珪素、塩素、カリウム、カルシウム、鉄、ニッケル、銅が含まれている。珪素は窒化物の形で0.02~0.05%含まれている。
- ・高純度リチウムはナトリウム0.02%以下で製造される。

2. 9 腐食

- ・リチウムはほとんどの金属に対して、ナトリウムやナトリウム-カリウム合金より腐食性が強い。
- ・液体または固体リチウムと窒素の反応で生じる窒化リチウムは非常に反応性のある化合物である。
- ・溶融窒化物（融点845 °C）はほとんどの金属やそれらの酸化物、窒化物、および磁器や珪化物を浸食する。
- ・酸素は固体リチウム中に酸化物としてよりも水酸化物として存在することが多い。溶融したリチウム水酸化物は非常に腐食性が強く、ほとんどの耐火材や金属を浸食する。水酸化物は融点（455 °C）以上に熱せられると酸化物の生成を分解する傾向がある。
- ・溶融した塩化リチウム（融点 614°C）は鉄と銅を浸食する。
- ・溶融リチウムが水蒸気や水素にさらされて生じる水素化リチウム（融点680 °C）は、高温で金属やセラミックスと反応する。
- ・耐食性に最も有害な元素はリチウム中の窒素と固体金属中のニッケルである。

2. 10 冷却材としての特性

- ・沸点が高く（1317°C）、比重が小さく（600 °Cで0.47）、比熱が大きい（1 cal/g/°C）ので最良の冷却材の1つである。
- ・但し、Naに比べてO, N, C, Hと激しく反応して安定な化合物を作り、これらの化合

物を含んだ液体リチウムは構造材料を激しく浸食する。

- Nb, V, Ta, Moなどは1300°C程度まで耐食性があるといわれるが、リチウム中のO, N, C, Hの濃度管理が十分でないと材料を劣化させる。

2. 11 貯蔵

- 危険物3類として取り扱う。
- 容器はていねいに取扱い、衝撃による損傷を防ぐ。
- 水分の侵入、高熱のおそれのない場所に貯蔵する。
- 灯油その他の中性石油分でおおって貯蔵する。
- 塩素化炭化水素との接触は厳禁。
- 大量貯蔵の場合には、離れた耐火性の建物がよい。
- 防具として皮手袋、大型防護板、作業衣を着用。
- 混触危険物質は次のとおり。

接触により爆発するもの：重金属塩（酸化銀、塩化銀、酸化水銀など）

接触により発火するもの：四塩化炭素、クロロホルム、その他塩素化炭化水素、水、酸、
アルカリ、二酸化炭素

2. 12 漏洩時の処理

- 少量の場合は過剰の乾燥したソーダ灰で覆い、混ぜ合わせてからゆっくりとブチルアルコールを加える。24時間放置後、水で希釈し、大量の水で下水溝に流す。
- 大量の場合は乾燥したソーダ灰と混ぜ、乾いたバケツにすくい取る。それを空き地で大型鉄製パン上に広げて開放状の焼却用ピットで燃やす。または、乾燥蒸気を直接鉄製パンに広げた廃棄物に吹きつける。その際、飛散しないように注意する。

2. 13 廃棄

- 乾燥したソーダ灰と混ぜ、それを空き地で大型鉄製パン上に広げて開放状の焼却用ピットで燃やす。または、乾燥蒸気を直接鉄製パンに広げた廃棄物に吹きつける。その際、飛散しないように注意する。

2. 14 参考文献

- (1) REACTOR HANDBOOK Volume 1 MATERIALS, Edited by C. R. TIPTON, JR., 1960, INTERSCIENCE PUBLISHERS
- (2) 金属データブック 日本金属学会編、1974年、丸善
- (3) 化学便覧 基礎編、日本化学会編、1975年、丸善
- (4) 金属ナトリウム、金属ナトリウム研究会編、1962年、南江堂
- (5) 化学薬品、金属、2251種の危険反応10,000種類データ総覧、海外技術資料研究所専門委員会編、1977年、海外技術資料研究所
- (6) PURE LITHIUM AND ITS USE IN LIQUID FORM FOR HEAT TRANSFER, ALLOYS MANUFACTURE, A. OVERS, L. AUFFRET, H. HOUBAS, FORTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON LIQUID METAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY, October 1988, AVIGNON-FRANCE
- (7) 原子力材料ハンドブック 長谷川正義、三島良績監修、1977年、日本工業新聞社
- (8) 有害化学品 危険物・毒物処理取扱いマニュアル、1974年、海外技術資料研究所
- (9) 新金属データブック、金属時評、1987年

3. リチウムの取扱いに関する試験結果

3. 1 リチウムの反応

3. 1. 1 試験の目的

リチウムは非常に活性な材料であり、条件によっては水との反応で爆発の危険性があり、また、リチウム及びその化合物は人体にとって有害である等、その取扱いにあたっては十分注意が必要である。そのため、フロンティア室で計画している高温リチウム中材料試験の内容を考慮し、その試験を行う上で必要と考えられる、特にリチウムの反応性に焦点を当てた試験を行い、リチウムを取り扱うにあたっての必要な安全対策及びリチウム取扱い要領の確立を図る。

3. 1. 2 試験結果

(1) 空気との反応

常温で、窒化により表面がすぐに銀色から黒色に変化した（写真1）。ナトリウムで見られるような泡の発生はなく、表面は乾いた状態であった。

(2) 水との反応

ナトリウムは、水と爆発的に反応したが（写真2）、リチウムの反応は次に示すように穏やかであった。

① リチウムに水を注入

1～2 gのリチウムに水を注入。白煙が発生したが発火又は爆発はなかった（写真3）

② 水の中にリチウムを投入

0.5g～1 gのリチウムを100～300ccの水の中に投入。温度上昇に伴って反応による泡の発生が激しくなったが、発火又は爆発はしなかった。水温は最高100℃まで上昇した（写真4）。

また、12、18、24gとリチウム量を増加させ、水中に投入したが、いずれも発火又は爆発はなかった（写真5）。

③ 温水にリチウムを投入

約80℃の水にリチウム約1 gを投入。白煙及び泡を発生して激しく反応したが発火又

は爆発はなかった（写真6）。

(3) カセイソーダ(NaOH)との反応

リチウム中の不純物測定との関連でカセイソーダとリチウムの反応を見た。

① リチウムにカセイソーダ溶液を滴下

リチウムとの反応は水に比べてゆっくりしているが、ある時点から白い泡の発生が活発になり発火した（写真7）。

カセイソーダ溶液の濃度と発火の関係では、濃度を6、12.5、25、30、50%と変化させて反応を見たが、25-30%が最も発火しやすかった。

② カセイソーダ溶液の中にリチウムを投入

濃度約30%のカセイソーダ溶液約100ccの中に約1gのリチウムを投入。小さい白い泡を出して反応したが、反応は水に比べて非常に遅く、カセイソーダ溶液の温度上昇も僅かで発火には至らなかった。その後リチウムを取り出し、それに同濃度のカセイソーダ溶液を滴下すると表面が泡で白くなりやがて発火した（写真8）。

③ 水+カセイソーダ+リチウム

薄く水を張った上にリチウム約0.5gを置き、その上から濃度約30%のカセイソーダ溶液を滴下。しばらくしてリチウムが発火し、水と反応してパチパチと音をだし、はねた。

(4) 水酸化リチウム(LiOH)との反応

固形の水酸化リチウムの上にリチウム0.5gを置き水を滴下したが、反応はおだやかで発火することはなかった。また、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25g/200ml) の中にリチウム0.7gを投入したが、泡を出しながらゆっくり反応し、発火はしなかった。更に、リチウム0.6gに $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25g/200ml) を滴下したが、反応は穏やかで、表面が白くなり反応が終了した。

(5) 硫酸(H_2SO_4)との反応

リチウム0.55gに濃硫酸(H_2SO_4 96%)を滴下したところ、間もなく発火した（写真9）。しかし、リチウム0.5gに希硫酸（9N H_2SO_4 ）の滴下では、反応の様子は水に近く、発火はしなかった。

(6) 塩酸 (HCl)との反応

高濃度塩酸にリチウム0.2 gを投入。白煙を立てたが発火はしなかった。

(7) アルコールとの反応

リチウム2.36gを溶融し、その内の約0.4gをナットに付着させた後、アルコール500ccの中に投入。反応は遅く、20分で0.12gのリチウムがアルコール中に溶けた（写真10）。その後そのナットを水の中に投入、約1分で残り0.26gのリチウムが水に溶けた（写真11）。リチウム0.2gをアルコール中に投入した場合は、反応が遅く、発火する気配はなかった。

(8) 水蒸気との反応

溶融後凝固させ表面の窒化したリチウム0.5gに水蒸気+窒素を噴射したが、反応は極めて遅くナトリウムで見られる破裂音はなかった。更に水蒸気のみを噴射したがリチウムはほとんど溶けなかった。

(9) アセトンとの反応

最初表面が白色になり、その後小さな泡を発生して反応した。反応が進むにつれ、アセトンの液は次第に糊状になった（写真22）。

(10) 灯油との反応

ほとんど反応しなかった。

(11) 高温及び溶融リチウムと水との反応

200°Cに加熱した溶融リチウム1.5gに水を注入すると、赤い炎を出して燃焼し、更に注水すると反応したリチウムが飛散した。次にリチウム1.5gを330°Cに加熱、溶融し、それに水を注入すると、上と同じく赤い炎を出して燃焼し、更に注水すると反応が激しくなりリチウムが飛散した（写真12）。

リチウム量を6gに増やし、330°Cに加熱、溶融したあと水を注入すると、リチウム量が多い分だけ燃焼の規模が大きくなつたが、燃焼状況は1.5gの場合と同様で爆発はしなかつた。

リチウムの加熱温度を100°Cと融点以下にした場合は、注水しても白煙をあげるだけ

で発火はしなかった。

次に、リチウム 6 g を 200 °C に加熱、溶融し、水中に投入すると、ポンと低い爆発音を発して燃焼した（写真13）。しかし、同じ条件で再実験をしたところ、今度はドカーンという大きな爆発音を発し、バット内の水が全て飛散した（写真14）。この両者の違いは、溶融リチウムの水中への入り方の差と考えられ、前者では溶融リチウムが水面に浮いたため、爆発より燃焼に近く、後者は溶融リチウムがそれを入れた容器と共に水中に没したために、一気に水素爆発が発生したものと思われる。その後、リチウムを 2 g、3 g、6 g と変えて実験を行ったが、リチウムが水面に浮いたためか、火花を発する程度で、一気に爆発することはなかった。

(12) 燃焼リチウムと水との反応

リチウム 0.2 g にカセイソーダ溶液を滴下し、発火後更にカセイソーダ溶液を注入すると、小さな高い爆発音を発して反応した。リチウム量を 3 g、6 g と増やし、同様にカセイソーダ溶液を注入して発火させ、その後水中に投入すると、火花を散らして燃焼し、6 g の場合はパンパンという爆発音を伴って激しく燃焼した（写真15）。

(13) リチウムの発火

空気中でリチウムを加熱すると、溶融後表面が黒色に変化し、約 530 °C で局部的に燃焼を開始し、約 600 °C で全体に燃焼が広がった。燃焼後のリチウム燃焼物は花が咲いたようで、色は燃焼直後はオレンジ色で、温度が下がるにつれて次第に草色に変化した（写真16）。

3. 1. 3 まとめ及び考察

(1) 空気との反応

リチウムは常温で窒化により表面が銀色から黒色に変化し、その反応は速い。しかし、ナトリウムで見られるような潮解現象はなく、表面は乾いた状態である。

(2) 水との反応

リチウムは、実験をした最大 24 g までは、水との反応により泡を発生し白煙を出しが、発火はしない。これは、水との反応で生じた水酸化リチウムがリチウムとの反応を抑える

こと、水は100°Cで沸騰し、蒸発潜熱によりリチウムの温度上昇を抑えることによるためと考えられる。

リチウムと水との反応はナトリウムと違って爆発的でないため、リチウム量が少なければ水で溶解することができる。

(3) カセイソーダとの反応

カセイソーダ溶液をリチウムに滴下するとリチウム表面が白くなり、やがて発火する。カセイソーダ溶液の濃度との関係では、濃度25%の時が最も発火しやすかった。これは水の量が増えて反応が活発になる面と、水によるリチウムの冷却効果が大きくなる面の両方があるためと考えられる。

なおカセイソーダ溶液の中にリチウム入れた場合には発火には至らず、これはカセイソーダ溶液の量が多いため、リチウムの温度が発火する条件まで上昇しないためであろう。

(4) 硫酸との反応

濃硫酸はリチウムと反応して発火するが、希硫酸は発火しにくい。

(5) 水酸化リチウムとの反応

反応穏やかで発火することはない。

(6) 塩酸との反応

白煙を上げて反応するが発火はしない。

(7) 水蒸気との反応

反応が非常に遅く、リチウムの洗浄には適さない。

(8) アルコールとの反応

反応ゆっくりで、リチウムのアルコールへの溶解速度は0.006g/minであった。この溶解速度は水の場合の約1/40である。

リチウムをアルコールに浮かした場合は反応が遅いため、発火する可能性は小さい。

(9) アセトンとの反応

反応は穏やかで発火することはない。

(10) 灯油との反応

ほとんど反応しない。

(11) 溶融リチウムの反応

- ① 溶融リチウムに水を注入すると激しく反応し、パチパチという破裂音を伴って燃焼する。
- ② 溶融リチウムにカセイソーダ溶液を注入すると水の場合より激しく反応し、破裂音を伴って燃焼する。
- ③ 溶融リチウムを水中に入れると爆発音を伴って激しく反応し、特に溶融リチウムが水中に没したときの爆発力は大きい。これは反応による発生水素が一気に爆発するためと考えられる。溶融リチウムが水面に浮いている場合は、爆発より燃焼が支配的である。
- ④ 以上より、溶融リチウムと水との接触は非常に危険であるため避けなければならない。

(12) 燃焼リチウムと水との反応

リチウムにカセイソーダ溶液を滴下して発火させ、それを水の中に入れると溶融リチウムの場合と同様激しく反応し、火花を発しながら燃焼する。

(13) 空気中でのリチウムの発火

空気中でリチウムを加熱すると溶融後表面が黒色に変化し、約530°Cで局部的に燃焼を開始し、約600°Cで全体に燃焼が広がる。

3. 2 リチウムの燃焼と消火特性

3. 2. 1 試験の目的

高温リチウムに耐える新材料の創製を目的とした高温リチウム中の材料腐食試験を安全に行うため、試験等において仮にリチウムが燃焼した場合を想定し、リチウムの燃焼状態及

び消火方法を試験によって確認する。試験はナトリウムについても実施し、両者を比較する。

3. 2. 2 試験結果

(1) 空気中の燃焼特性

ナトリウム及びリチウムを空気中でガスバーナにより加熱し、燃焼状態を見た。

① ナトリウムの燃焼特性

空気中に取り出すと、常温で小さな泡を出して反応し、表面が銀色から白色に変化した。次にガスバーナ1本を用いて50gのナトリウムを加熱。加熱開始約5分後に約300～500°Cの間で発火、赤い炎を出して燃え、4～5分で燃焼が終了した。溶融ナトリウムの最高温度は約750°Cであった。

燃焼後のナトリウム燃焼物の表面は黄色から黒色を呈した（写真17）。

② リチウムの燃焼特性

リチウムは空気中に取り出すと、常温で表面が直ぐに銀色から黒色に変化した。表面はナトリウムと異なり乾いた状態であった。

次にガスバーナ2本を用いてリチウム50gを加熱。加熱開始約5分後に約500～800°Cの間で発火。黄白色の炎を出して燃え、約7分で燃焼が終了した（写真18）。溶融リチウムの最高温度は約970°Cであった。

リチウムはナトリウムに比べて発火しにくいが、発火した場合は、より高温になり、燃焼時間も長い。

燃焼生成物は淡い黄色から薄茶色を呈し、ナトリウムの燃焼物とは異なり乾燥状態であった。リチウムの燃焼生成物は、ナトリウムの燃焼生成物より、のどへの刺激性が強いようである。

(2) 消火試験

ナトリウム及びリチウムを燃焼させ、各種消火剤による消火性能を見た。表3に試験に使用した消火薬剤、ナトレックス及びナトレックスLの仕様を示す。

(1) リチウム 100g

① ナトレックス（ナトリウム消火用／主成分 炭酸ナトリウム）

消火剤と反応し、燃焼がより激しくなった（写真19）

② ナトレックスL（リチウム及びナトリウム消火用／主成分 塩化カルシウム）

リチウムを消火剤で覆うことにより速やかに消火できた（写真20）。但し、ナトリックスLによる消火は窒息消火であり、内部の溶融リチウムの温度は鎮火後も高い。従って、消火剤を除去すると再発火した。

(2) ナトリウム 100g

① ナトレックスL（リチウム及びナトリウム消火用）

ナトリウムを消火剤で覆うことにより速やかに消火できた。またリチウムの場合と同様、高温状態で消化剤を除去すると再発火した。

3. 2. 3 まとめ

リチウムの空気との反応、燃焼、消火特性をナトリウムとの比較で確認できた。主な特徴は空気との反応はリチウムは窒化が主であり、ナトリウムのような潮解現象は起こらず安定的であること、燃焼した場合はリチウムはより高温になり、ナトリウムに比べて鎮火までに長時間要すること、また煙（燃焼生成物）の咽への刺激が強いこと、ナトリウム用の消化剤ではかえって火災を大きくすること等であった。

4. リチウムを用いた材料試験要領（案）

以上で得られた調査結果及び試験結果を取り入れて、高温リチウム中での材料腐食試験要領を次のように定める。

4. 1 概要

高温リチウムに耐える耐熱合金の創製を目的としたリチウム中材料腐食試験を安全に行うため、試験は次の要領で行う。その試験の概要を図1に示す。

4. 2 試験要領

4. 2. 1 試験キャプセル製作

試験は、キャプセル内に試験片とリチウムを入れ、それを電気炉内で加熱するキャプセル試験方式であるため、次の手順で試験用キャプセルを製作する。

(1) 試験用キャプセルの下部端栓溶接

高純度アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、キャプセル用のNb-1Zr管と同材の下部端栓をTIG溶接によって溶接する。

(2) キャプセルへの試験片及びリチウムの組込み

高純度アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、下部端栓溶接したキャプセルの中に試験片を組み込んだホルダーと固形のリチウムを挿入する（図2）。なお、リチウムは1回の試験に必要な量（約20g）をアルゴン封入したアルミパック内に入れておき、高純度アルゴン雰囲気のグローブボックス内で開封する。

(3) キャプセルの加熱

リチウムと試験片をキャプセル容器の下方に移動させるため、キャプセルを加熱し、リチウムを溶かす（図2）。加熱温度は約300°Cとする。

(4) 試験用キャプセルの上部端栓溶接

試験片とリチウムの入ったキャプセルと上部端栓（Nb-1Zr）を、高純度アルゴン

雰囲気のグローブボック内でTIG溶接する。溶接による熱を逃がし、リチウムの蒸発を抑えるため、キャプセル管の中央部をチャックでつかんで溶接する。

(5) キャプセル収納容器へのキャプセルの挿入

キャプセルからリチウムが漏洩した場合にリチウムが外部へ漏れるのを防止するためのキャプセル収納容器へ、キャプセルを挿入する（図3）。挿入は高純度アルゴン雰囲気のグローブボックス内で行い、収納容器内もアルゴンガスで満たす。

4. 2. 2 材料腐食試験

試験材料のリチウム中での腐食特性を調べるため、試験片の入ったキャプセルを高温電気炉内で加熱する。

(1) 電気炉内へのキャプセルの挿入

キャプセルの入ったキャプセル収納容器を電気炉内に挿入し、炉内をアルゴンガス雰囲気で満たす。

(2) 電気炉昇温（腐食試験）

材料の試験温度まで昇温し、所定時間保持する。試験中は定期的に電気炉を点検し、温度に以上はないか、リチウムが漏洩していないかを確認する。なお、電気炉には過昇温警報、リチウム漏洩警報が備えてあり、それらの異常時には自動的に電源が切れるようになっている。

4. 2. 3 腐食試験後の材料試験

腐食試験の終了後、キャプセルから試験片を取り出し、材料の金相試験等を行う。

(1) キャプセルの取り出し

キャプセル収納容器を電気炉から取り出し、高純度アルゴン雰囲気のグローブボック内で収納容器の上蓋を開け、キャプセルを取り出す。キャプセルからの漏洩の有無を確認し、再び収納容器内にキャプセルを入れ、蓋をする。

(2) 試験片の取り出し

リチウムの分析及び試験片のアンモニア洗浄を行う場所に収納容器を運び、そこのグ

ロープボックス内で収納容器からキャプセルを取り出す。次にキャプセルを逆さにし、約200°Cに加熱してリチウムを溶かし、試験片とリチウムを分離する（図4）。その後でキャプセルの中央部をパイプカッターで切断し、ホルダーに組み込まれた試験片をホルダーごと取り出す。以上の作業はすべてアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行う。

(3) リチウムの分析

試験片と分離したリチウムについて、リチウム中の不純物を分析する。

(4) 試験片の洗浄

試験片をホルダーごと、または試験片単体で、アンモニア洗浄装置を用いてアンモニア洗浄し、試験片に付着したリチウムを除去する。洗浄に使用したアンモニアは蒸発させ、空気で薄めて排気系から大気中に排気する。

(5) キャプセルの洗浄

リチウムの入ったキャプセルは、加熱してリチウムを溶かし、リチウムの塊を取り出したあと、水で処理する。同様にキャプセルから取り出したりチウムも水で処理する。1試験当たりのリチウム量は20g以内であるので、室温で水と反応させれば、発火や爆発の危険はなく、リチウムは水と反応して水酸化リチウムになる。この水酸化リチウム溶液を水で充分希釈して廃棄する。

(6) 試験片の金相試験

洗浄後の試験片について、ミクロ組織観察等の金相試験を行う。

表1 液体金属の物理的性質

REACTOR HANDBOOK Volume 1 MATERIALS より

物理的性質	リチウムLi		ナトリウムNa		カリウムK	
原子量	6.94		22.997		39.096	
融点(°C)	179		97.8		63.7	
融解潜熱(cal/g)	158		27.05		14.6	
沸点(°C)	1317		883		760	
蒸発潜熱(cal/g)	4680		1005		496	
蒸気圧(mmHg - °C)	1	745	1	440	1	342
	10	890	10	548	10	443
	100	1084	100	696	100	581
	200	1156	200	752	200	635
	400	1236	400	815	400	696
密度(g/cm³ - °C)	0.507	200	0.928	100	0.819	100
	0.490	400	0.891	250	0.703	250
	0.474	600	0.854	400	0.747	400
	0.457	800	0.817	550	0.711	550
	0.441	1000	0.780	700	0.676	700
比熱(cal/g/ °C - °C)	1.0	200	0.3305	100	0.1956	75
	1.0	600	0.3200	200	0.1887	200
	1.0	1000	0.3055	400	0.1826	400
			0.2998	600	0.1825	600
			0.3030	800	0.1884	800

表1 液体金属の物理的性質（つづき）

REACTOR HANDBOOK Volume 1 MATERIALS より

物理的性質	リチウムLi		ナトリウムNa		カリウムK		
粘性率 (centipoises-°C)	0.591	183.4	0.686	103.7	0.515	69.6	
	0.57	193.2	0.504	167.6	0.331	167.4	
	0.55	208.1	0.381	250	0.258	250	
	0.4	250.8	0.269	400	0.191	400	
	0.4	285.5	0.182	700	0.136	700	
	熱伝導率 (cal/sec/cm/°C-°C)	0.09	218-233	0.2055	100	0.1073	200
				0.1947	200	0.1013	300
				0.1809	300	0.0956	400
				0.1701	400	0.0898	500
				0.1596	500	0.0846	600
電気抵抗率 (μ ohms-°C)	45.25 230		9.65	100	13.16	64	
			13.18	200	18.70	150	
			14.90	250	25.00	250	
			16.70	300	28.2	300	
			18.44	350	31.4	350	
表面張力 (dynes/cm-°C)	398 *	180	206.4	100	86	100-150	
	400 *	200-500	199.5	250			
融解による体積変化 (%)	1.5		2.5		2.41		

* 金属データブック 日本国金属学会編 1974 年より

表2 アルカリ金属の化学反応

対物	リチウム	ナトリウム	カリウム
酸素	比較的不活性 100 °C以下無反応	活性大	活性大
窒素	反応。アルゴン、ヘリウムを遮蔽ガスに使用	無反応	無反応
水素	180 °Cで活性大	300 °C以上では活性大	300 °C以上では活性大
水	緩慢な反応 高温で反応	反応大	反応頗る大
炭素	Li ₂ C ₂ を生成	800 ~900 °Cで反応し Na ₂ C ₂ を生成	溶液中で溶解し、炭化物を作らず
アンモニア	緩慢な反応でLiNH ₂ を生成	反応し、NaNH ₂ を生成	反応し、KNH ₂ を生成
一酸化炭素	カルボニルを生成せず	液体アンモニア中以外ではカルボニルを生成せず	爆発性カルボニルを生成
炭酸ガス	高温で反応	反応	反応
ハロゲン: フッ素	発光体をあてると急速に反応	発火	急激に反応
塩素	同上	反応	急激に反応
臭素	同上	緩慢に反応	爆発
ヨウ素	同上	反応せず	反応、不活性
硫酸(冷) 濃薄	(注) 非常に緩慢に反応 激しく反応	かなり激しく反応 非常に激しく反応	爆発的に反応 同上

出典：金属ナトリウム、金属ナトリウム研究会編

(注) 室温大気中での実験では、希硫酸は発火したが、濃硫酸は発火しなかった。

表3 金属火災用薬剤散布器の仕様

	ナトレックス	ナトレックスL
適用火災	ナトリウム	リチウム、ナトリウム
主成分	炭酸ナトリウム	塩化カルシウム
見掛け比重	約 0.79	約 0.8
色 調	黄色	淡緑色
毒 性	なし	なし
腐食性	なし	少々
水 分	含有水分 0.5%以下	含有水分 0.5%以下
粒 度	32メッシュ全通	32メッシュ全通

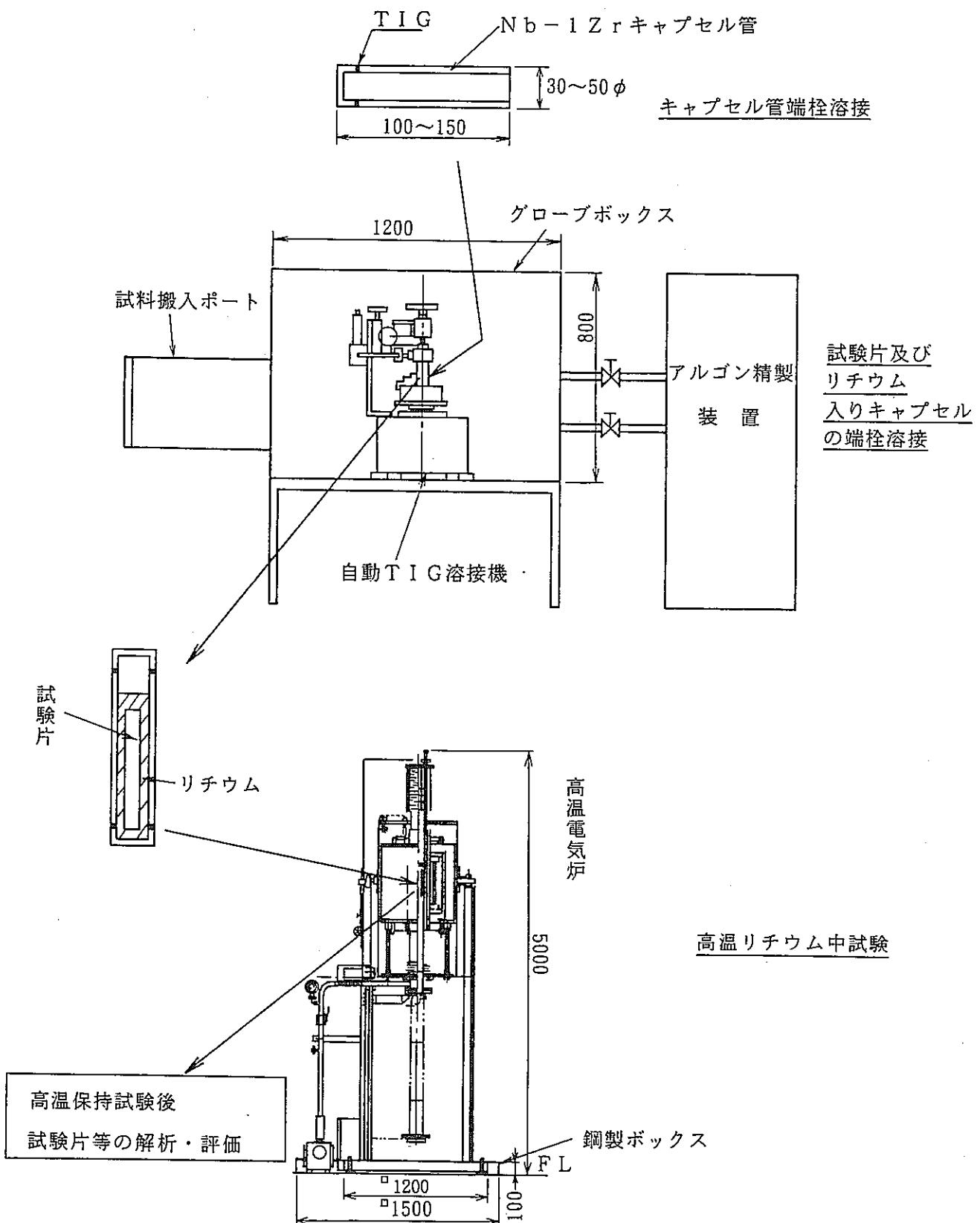


図1 高温リチウム中腐食試験手順

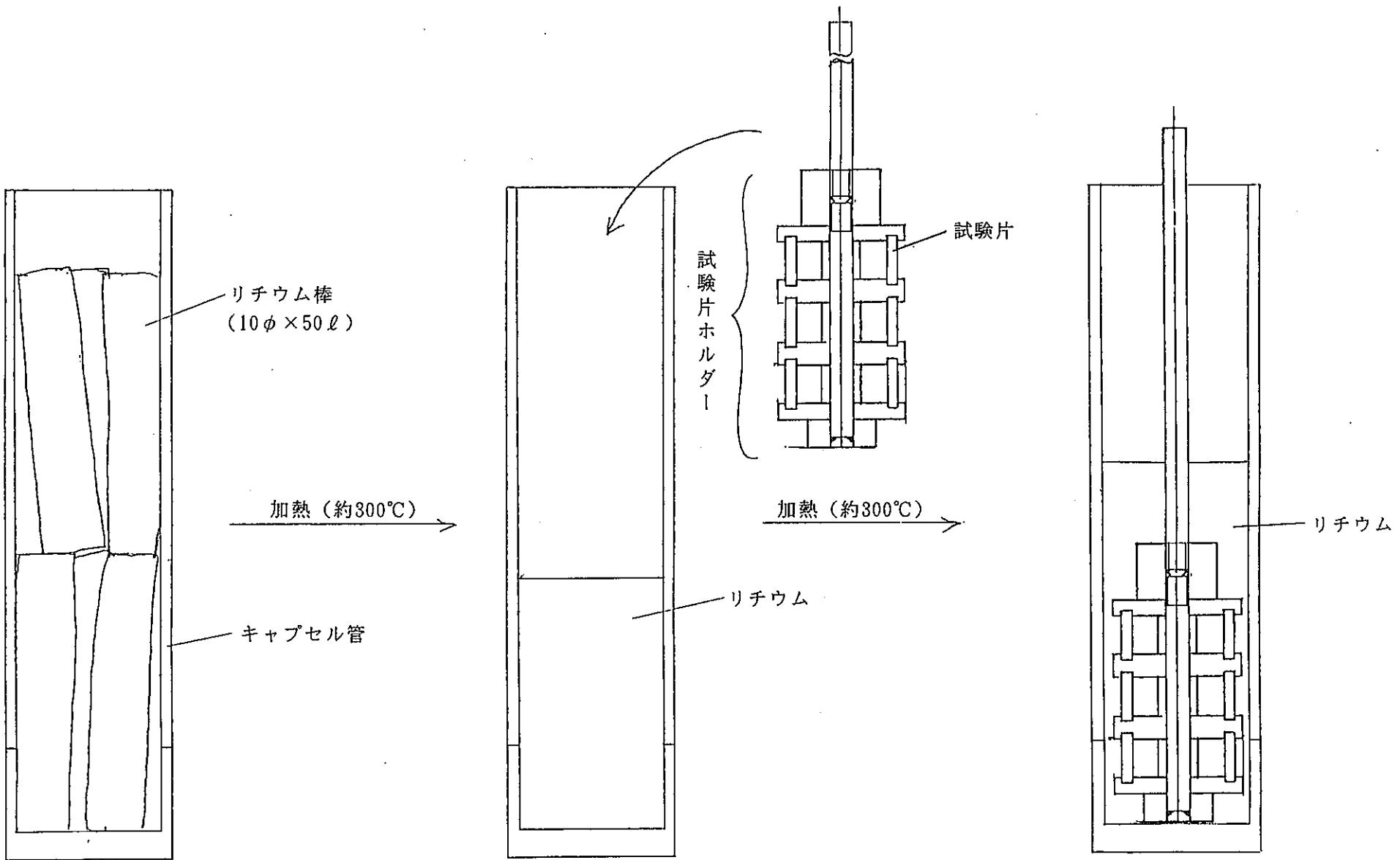


図2 試験片及びリチウムのキャプセルへの組み込み

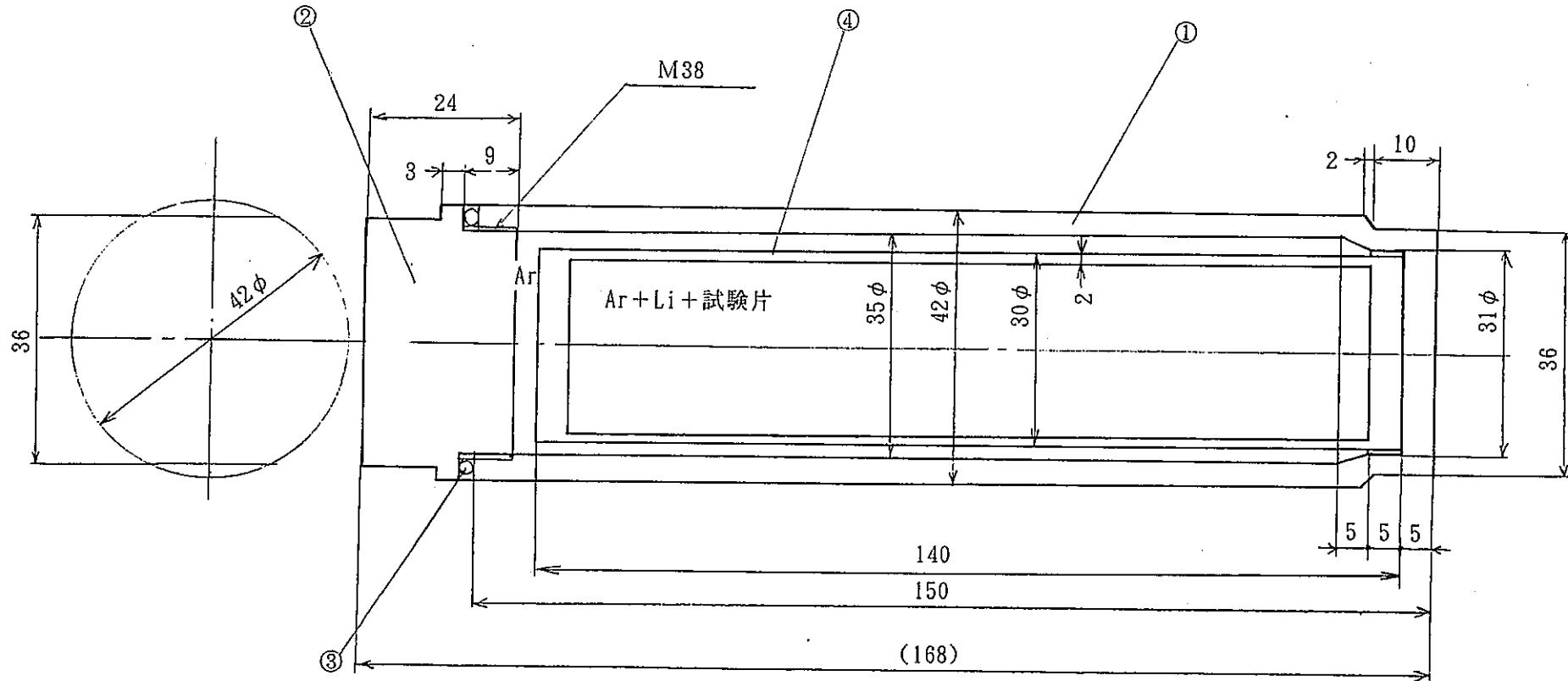
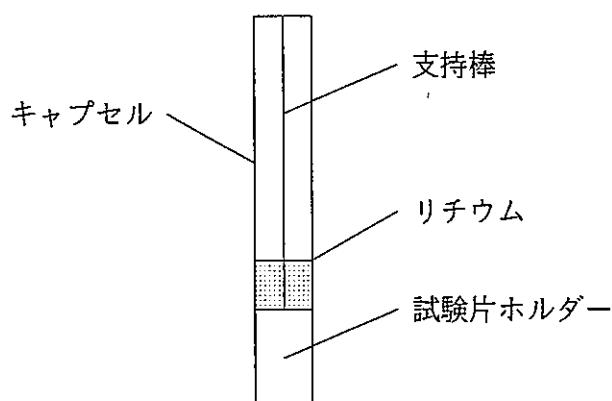


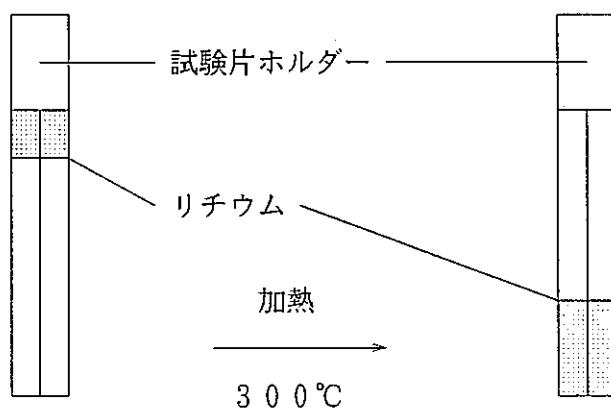
図3 キャプセル収納容器へのキャプセル組込図

番号	名 称	材 質
1	収納容器	Nb-1Zr
2	蓋	Nb-1Zr
3	メタルOリング	インコネル
4	キャプセル	Nb-1Zr

① 試験後リチウムの状態



② キャプセルを逆さにし、約300°Cまで加熱する。



③ リチウムが溶けて下に移動するに十分な時間保持した後、冷却する。

④ アルゴン雰囲気中で、試験部を避けて切斷し、試験片は洗浄して金相試験に、リチウムは不純物の分析に回す。

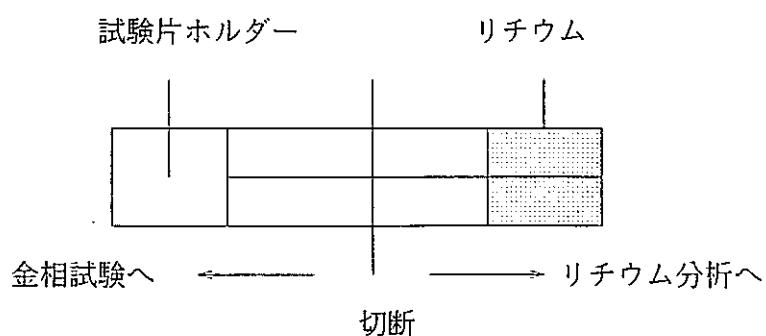
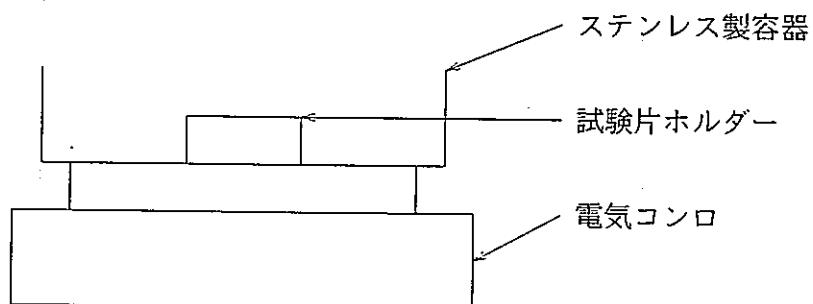


図4 試験片とリチウムの分離要領

アンモニアのリチウム溶解速度は遅いため、アンモニア洗浄する試験片はリチウムの付着量を極力少なくする。

以下にその手順を示す。

- ① アルゴン雰囲気のグローブボックス内にリチウムの付着した試験片ホルダーを入れる。
- ② プライヤー等を用いてホルダーを固定しているナットを外す。
- ③ ホルダーをステンレス製の容器に入れ、電気コンロで加熱してホルダー内に詰まっているリチウムを溶かし、試験片を1枚1枚ホルダーから取り外す。



- ④ 試験片をビニールパック内に入れて封をし、アンモニア洗浄にまわす。ホルダーは水で洗浄する。

図5 アンモニア洗浄用試験片の分解方法



写真1 空気中でのリチウムの反応

窒化により表面が銀色から黒色に変化



写真2 ナトリウム 6 g に注水→爆発

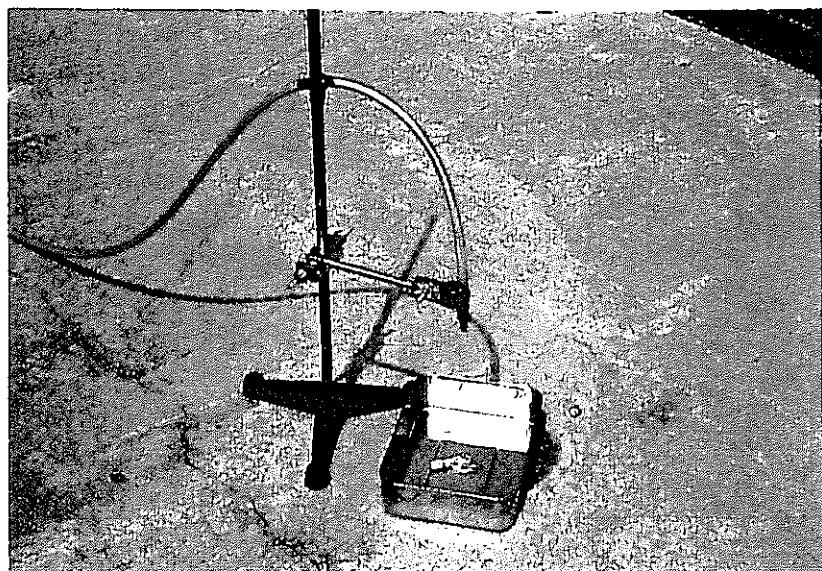


写真3 リチウム1 gに水を滴下→白煙を発生

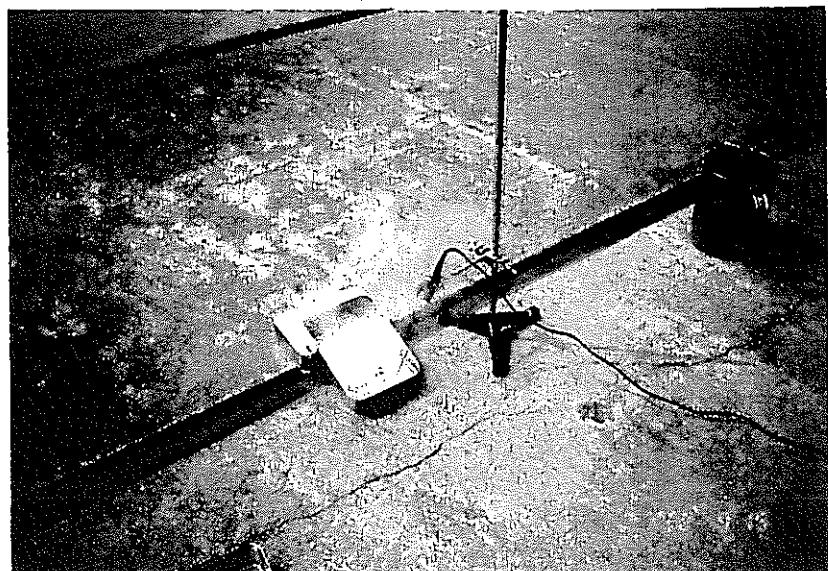


写真4 水中にリチウム0.5gを投入→白煙をあげて激しく反応

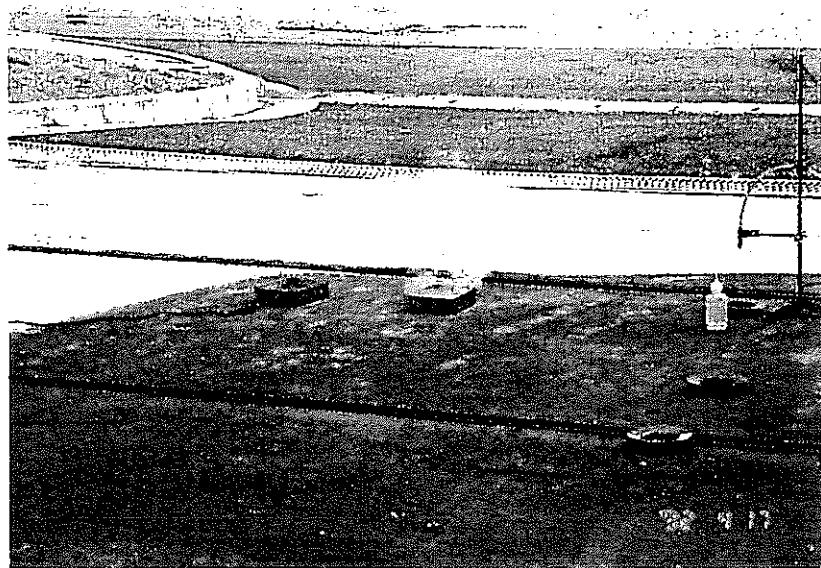


写真5 リチウム24gを水中に投入→白煙をあげて激しく反応

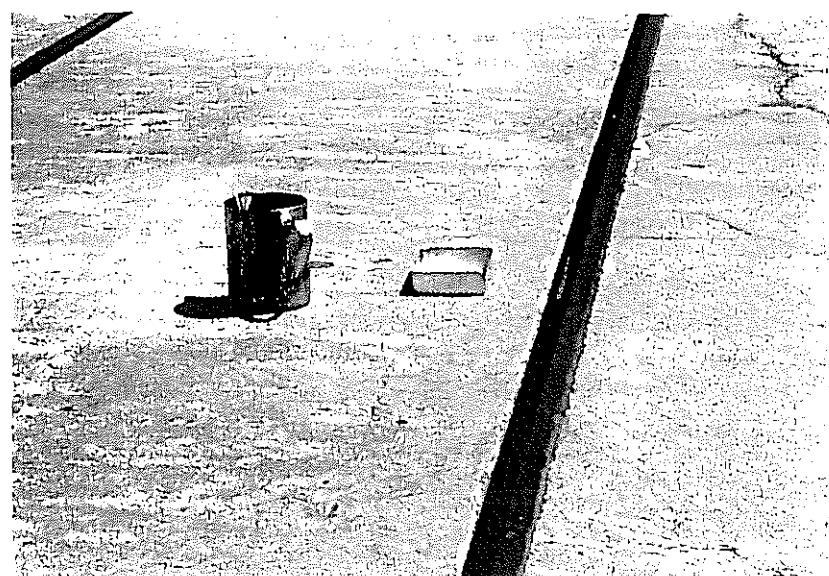


写真6 溫水80°Cにリチウム1gを投入→白煙をあげて激しく反応

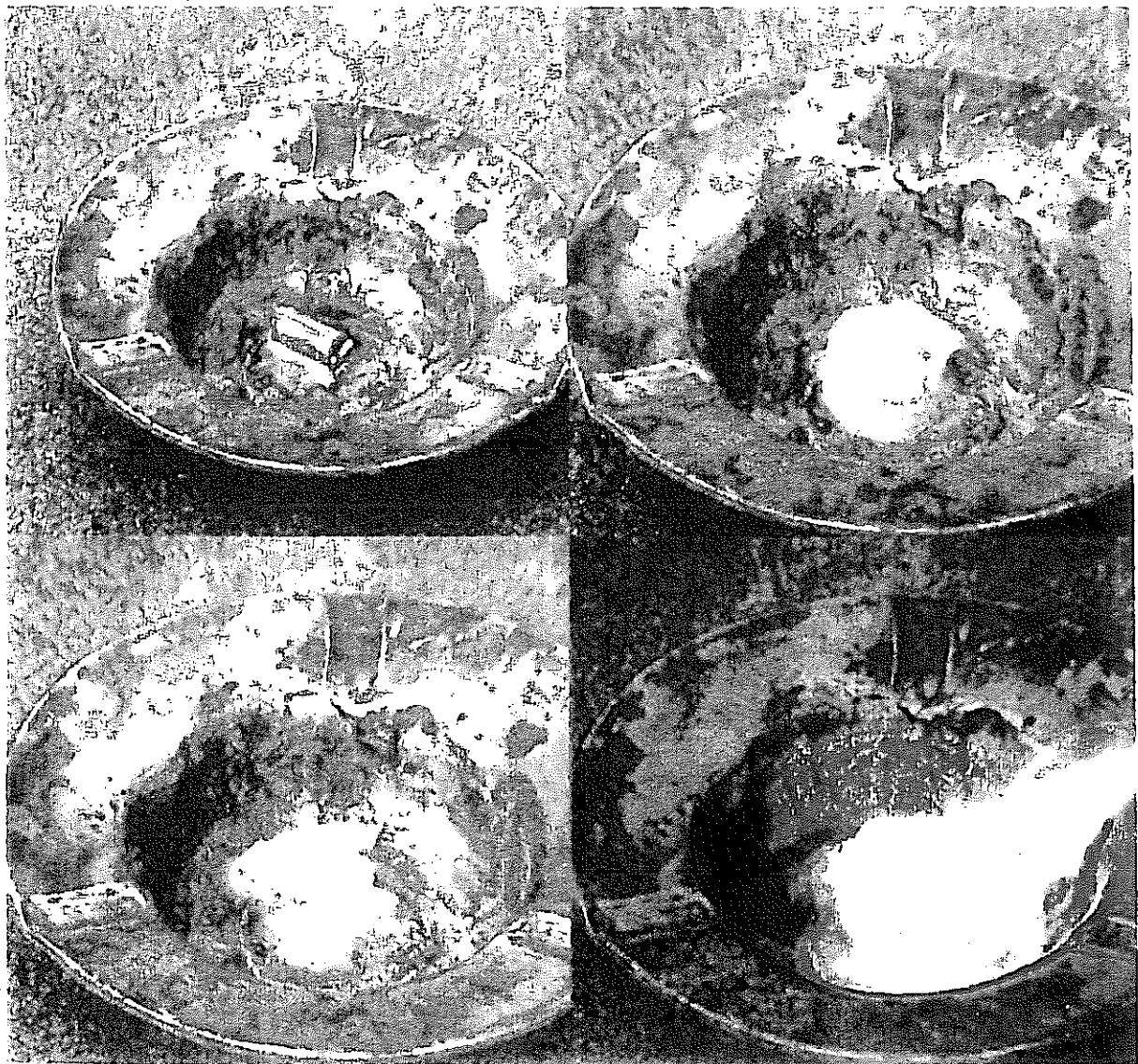


写真7 リチウムにカセイソーダを滴下→表面白色になった後発火



写真 8 - 1

リチウム 1 g をカセイ
ソーダ溶液の中に投入
→ 反応穏やか



写真 8 - 2

リチウムを取り出し、
カセイソーダ溶液を滴
下
→ 表面が泡で白くなり
→

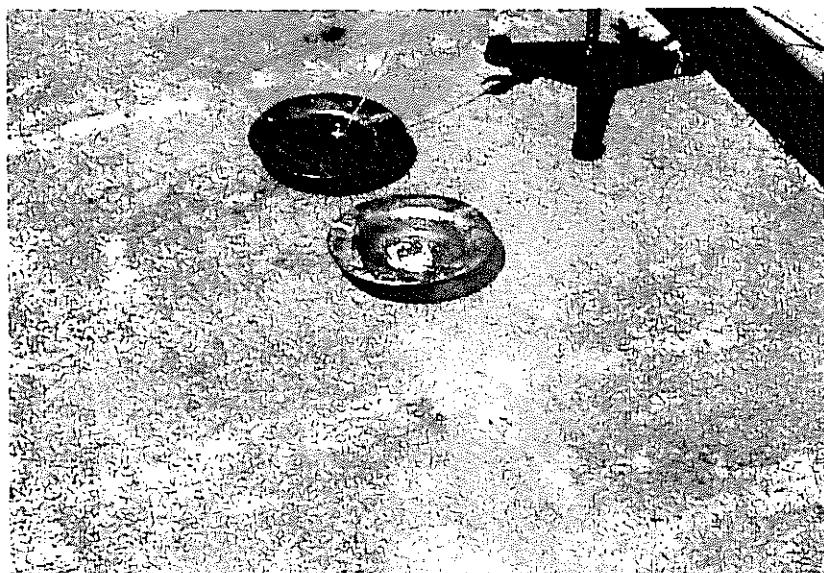


写真 8 - 3

やがて発火

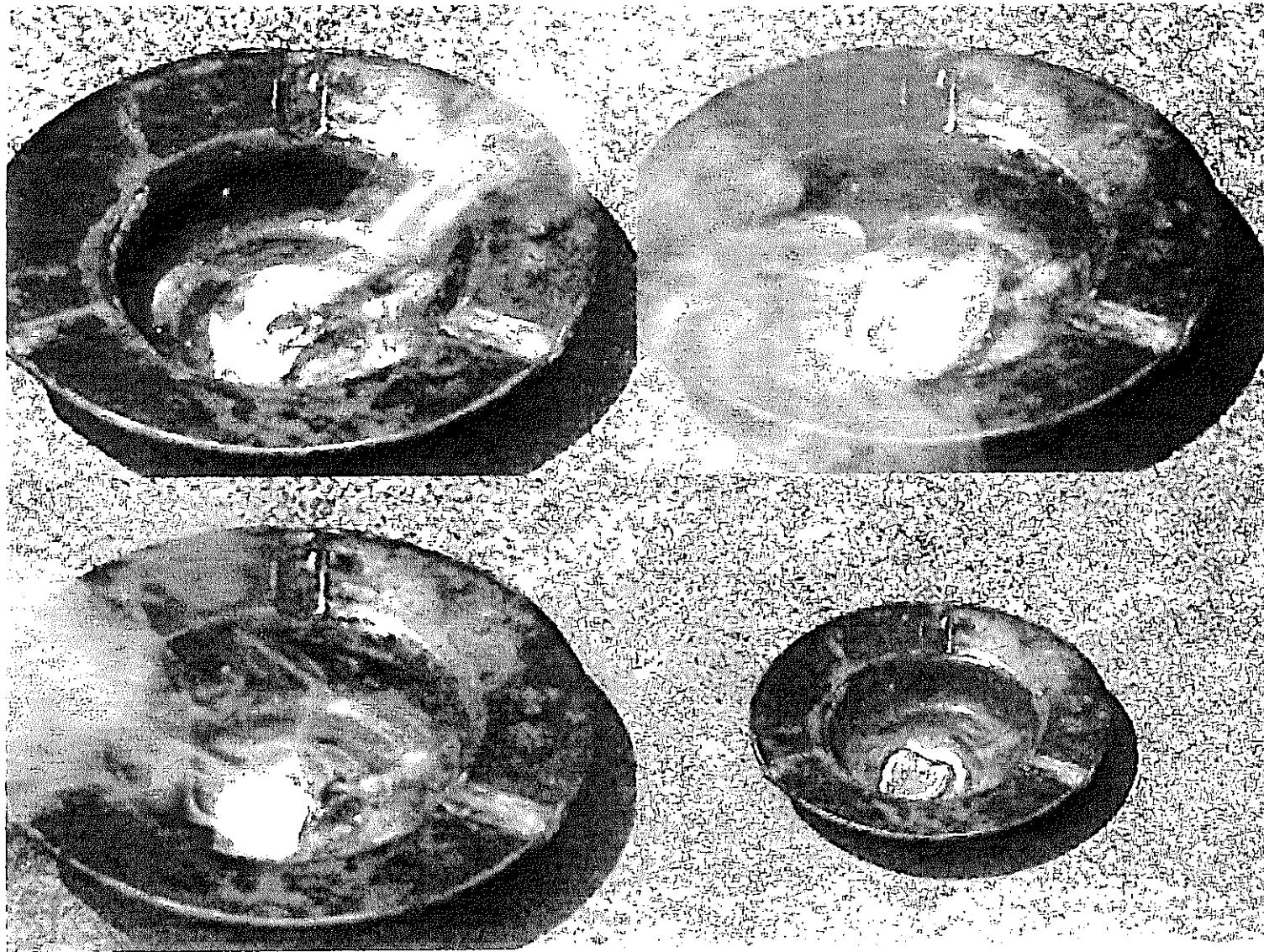


写真9 リチウム0.55gに濃度96%の硫酸を滴下→発火した

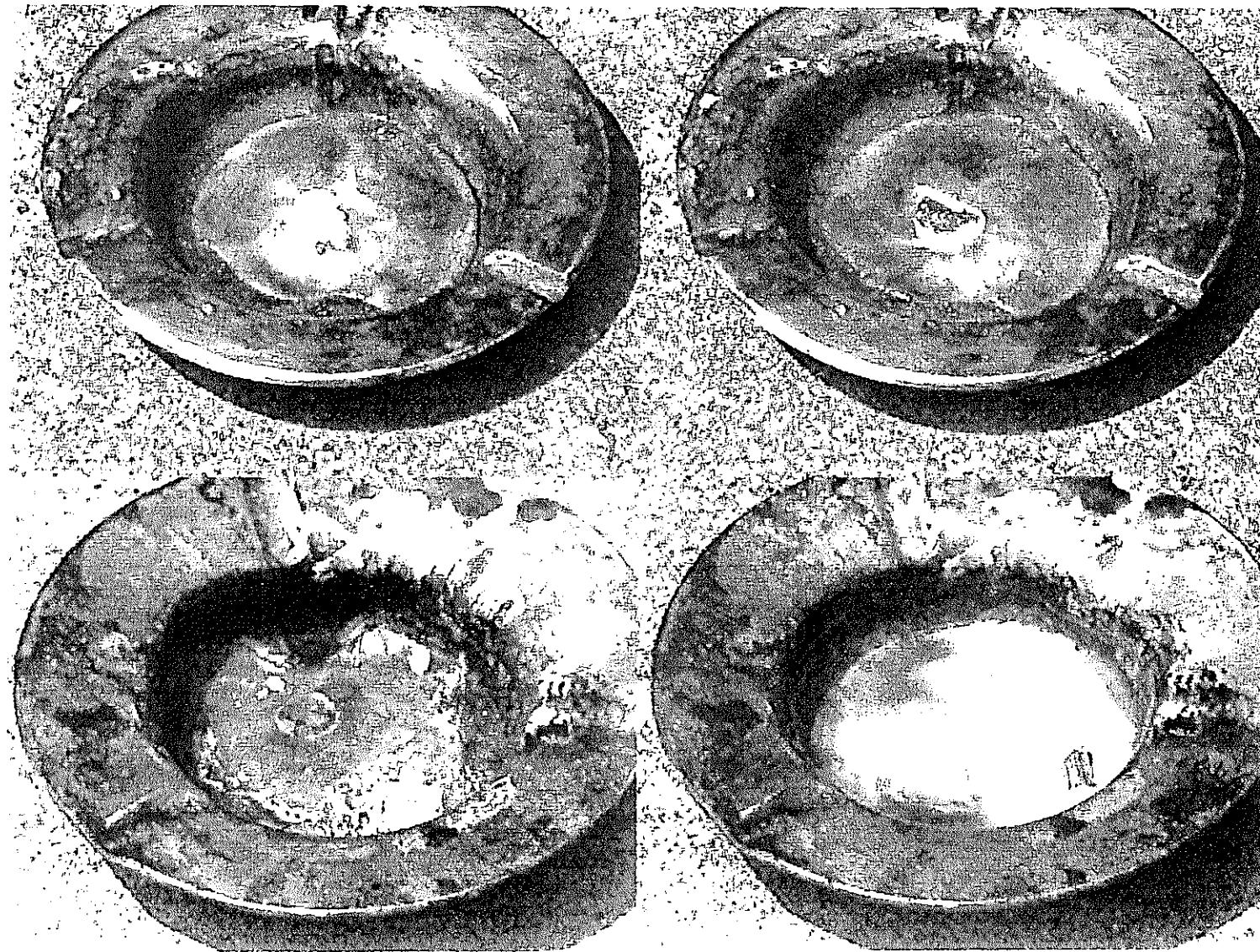


写真10 リチウムと硫酸の反応

上 リチウム (0.5g) と濃度96%の硫酸との反応—発火
下 リチウム (0.5g) と9規定の硫酸との反応—発火せず

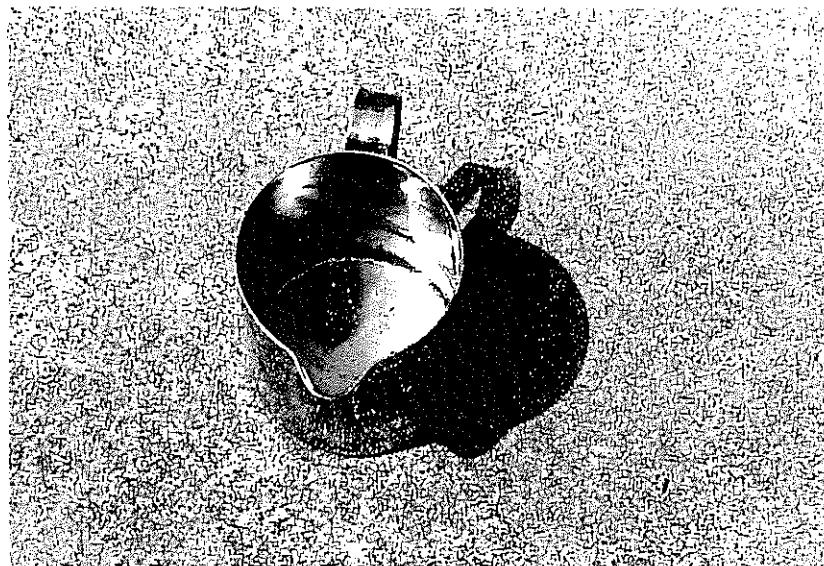


写真1-1 リチウムを溶融し、ナットに付着させた後

アルコール中に投入→反応穏やか



写真1-2 同上のものを水中に投入→反応速い

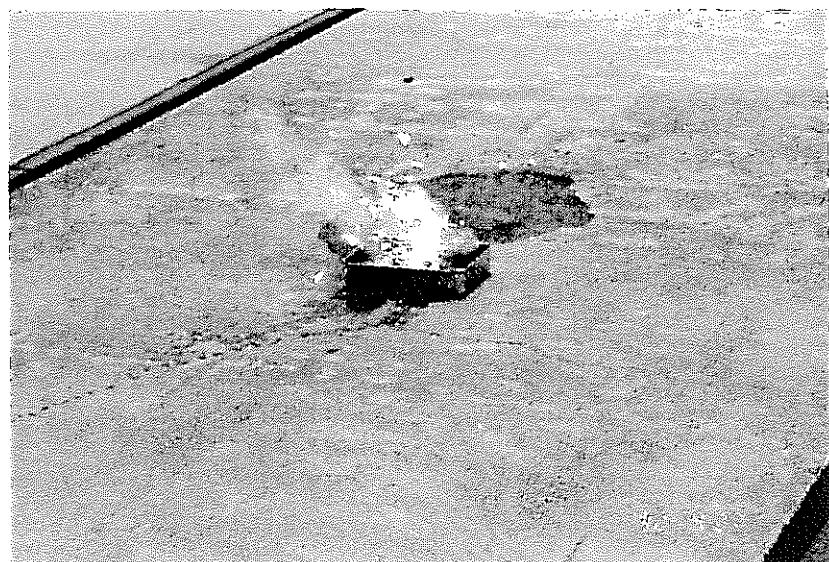


写真13 リチウム 1.5g を溶融し、それに水を
注入→火花を発して燃焼

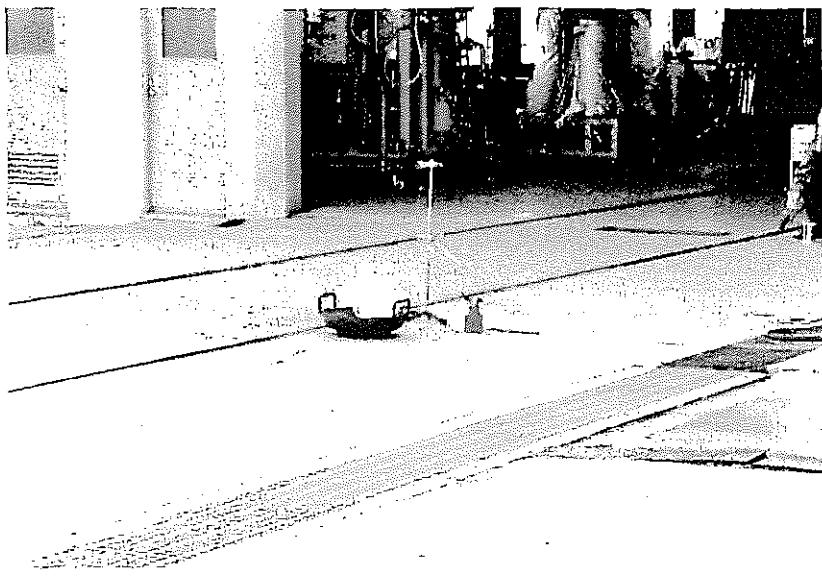


写真 14-1

溶融リチウムを水中に
投入
→ポンと低い爆発音を
発して燃焼

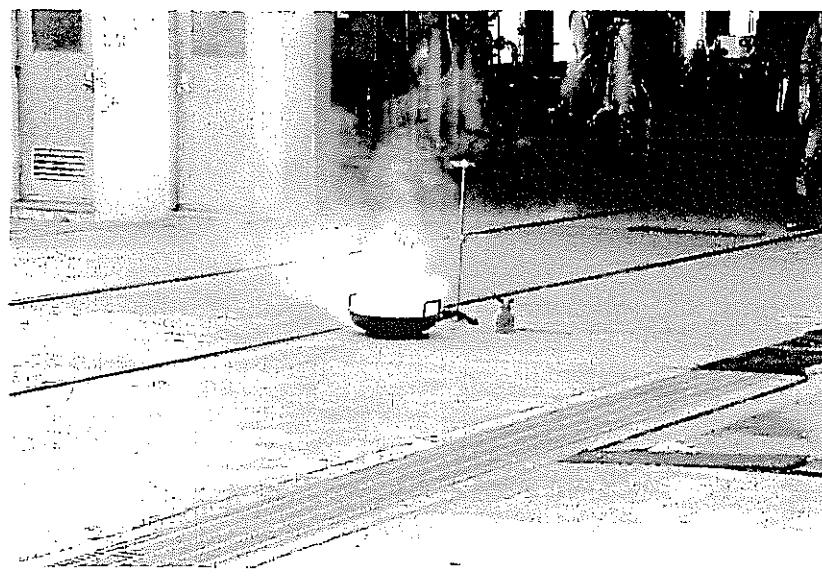


写真 14-2

白煙をあげて燃焼

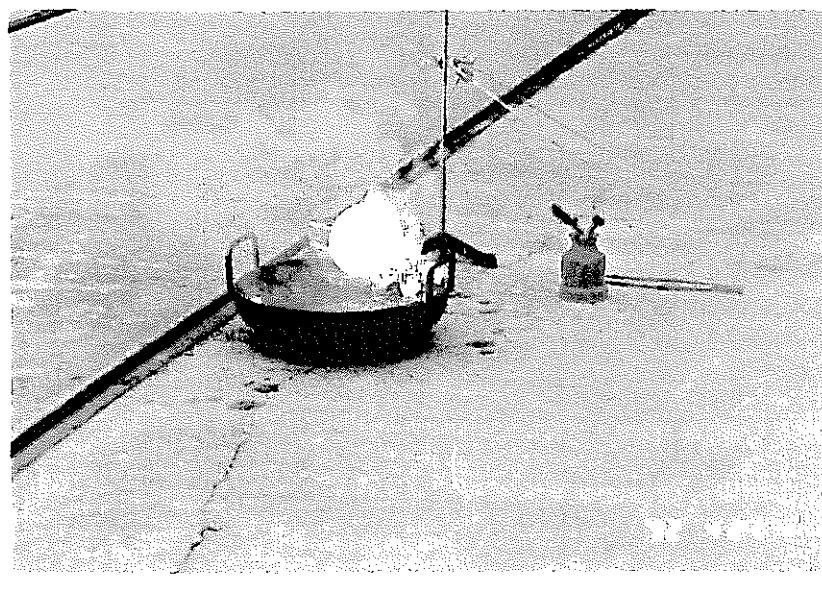


写真 14-3

水面上で燃焼する
リチウム

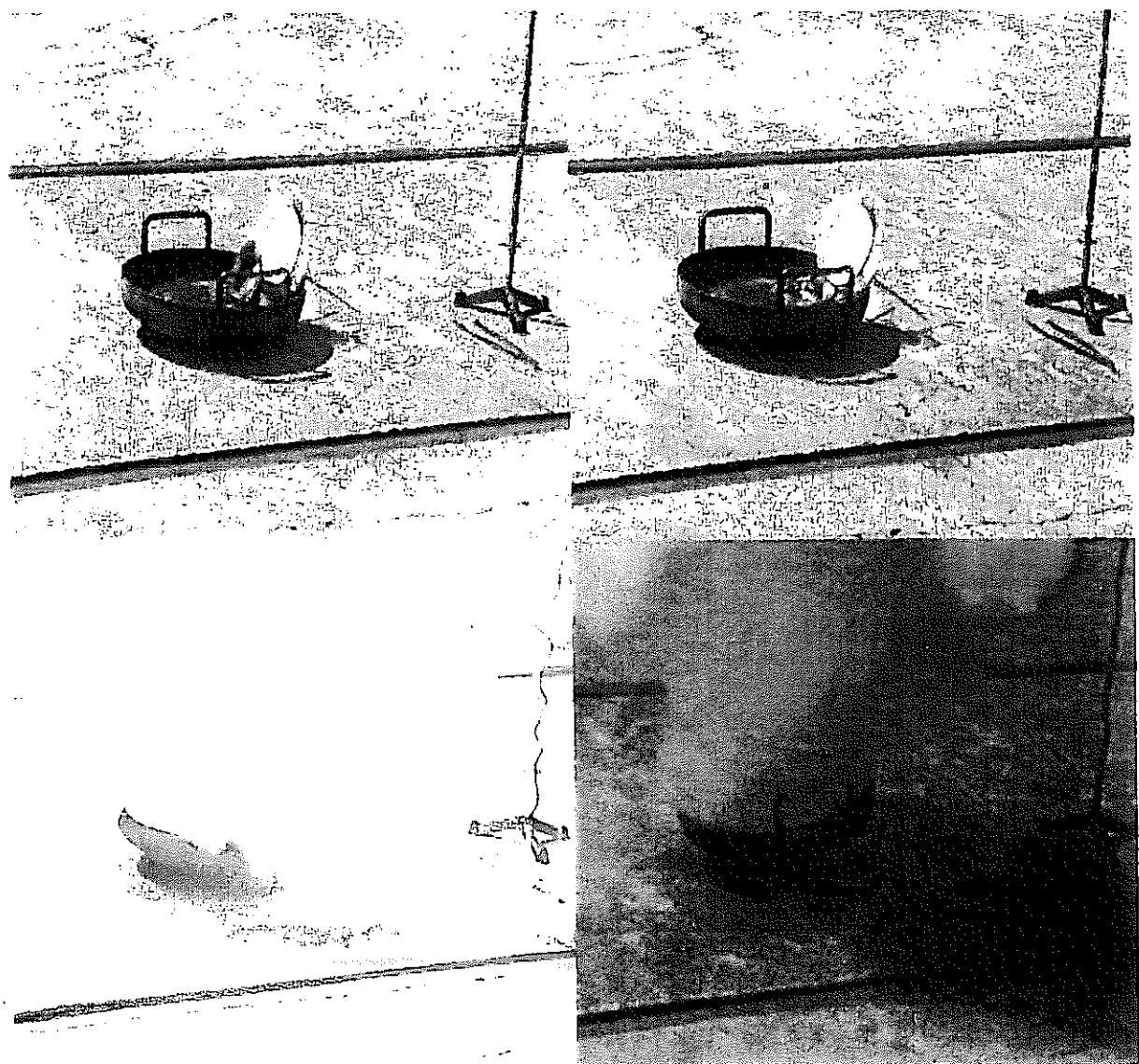


写真 15

溶融リチウム 6 g を水中に投入→ドカーンという大きな爆発音を発し、バット内の水が全て飛散

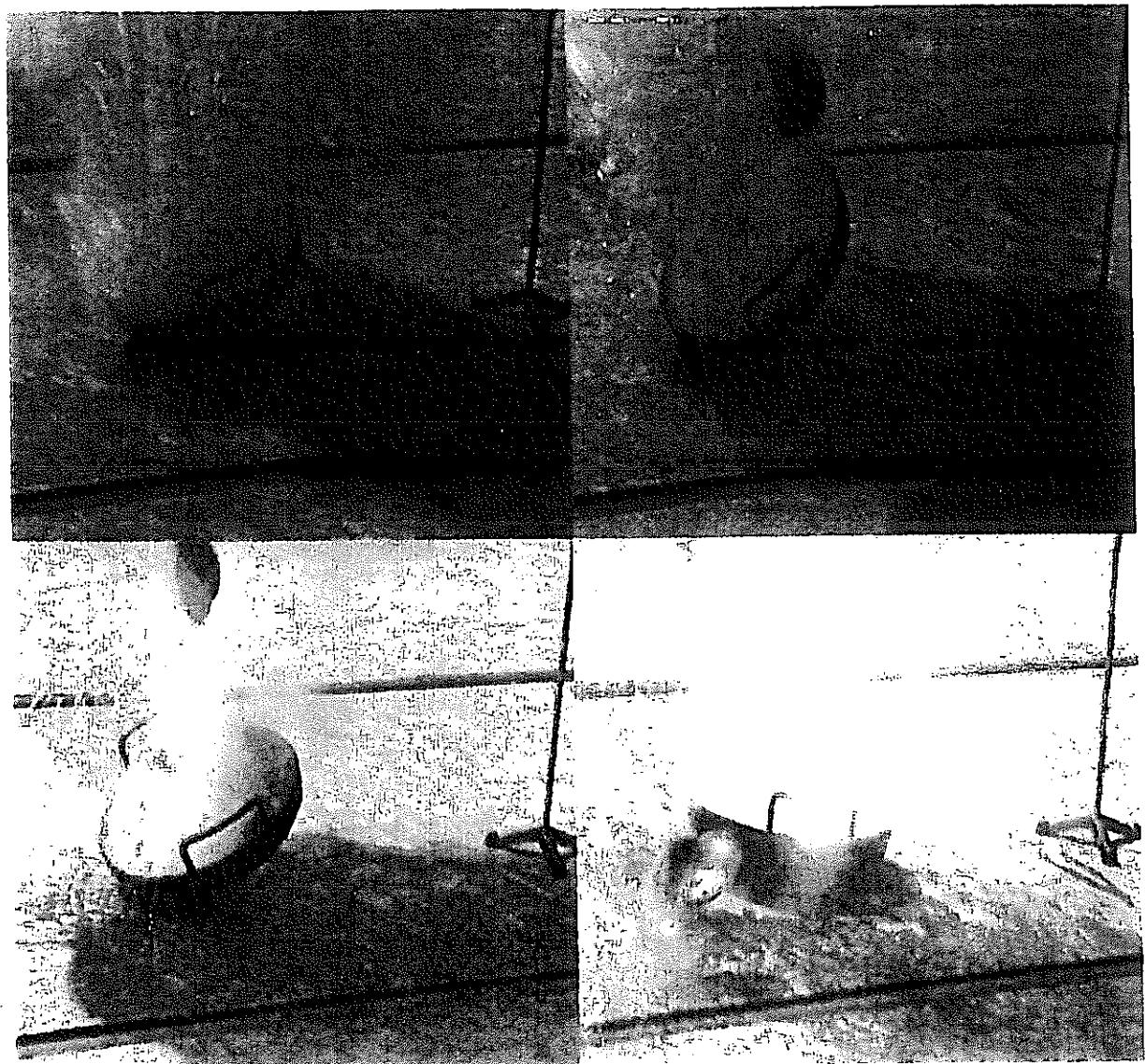


写真15（続き）

溶融リチウム6gを水中に投入→ドカーンという大きな爆発音を発し、バット内の水が全て飛散

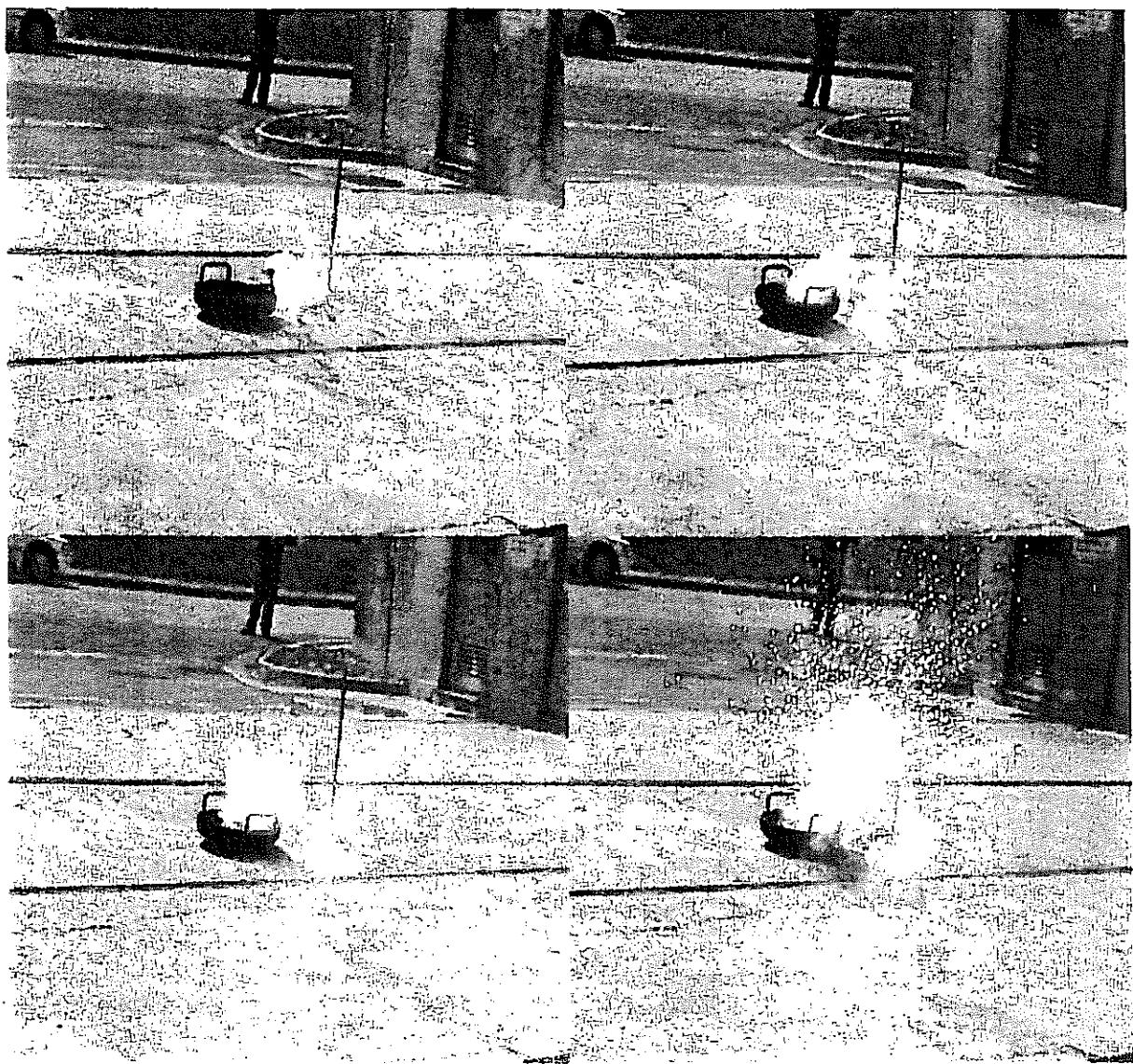


写真 16

6 g のリチウムにカセイソーダ溶液を滴下して燃焼させ、水中に投入

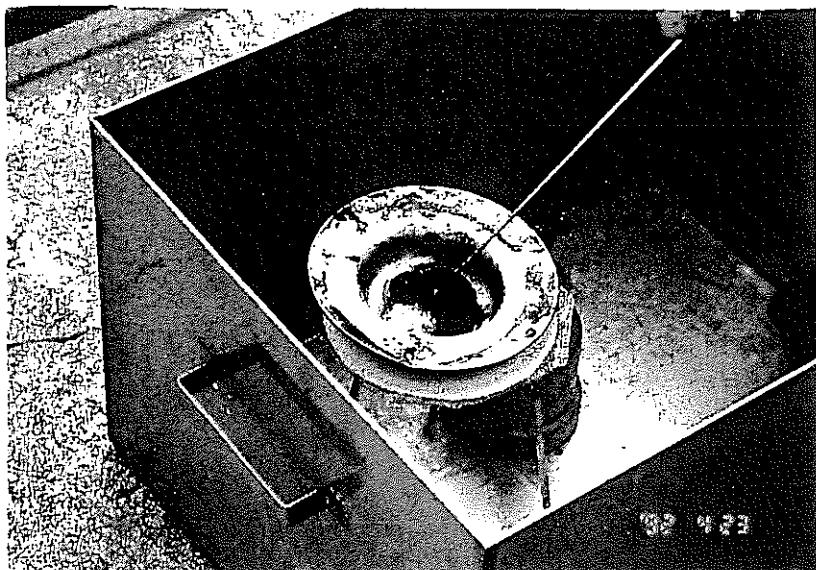


写真 17-1

リチウム 6 g を加熱
→ 530°Cで燃焼を開始し、
600 °Cで全面に燃焼拡大

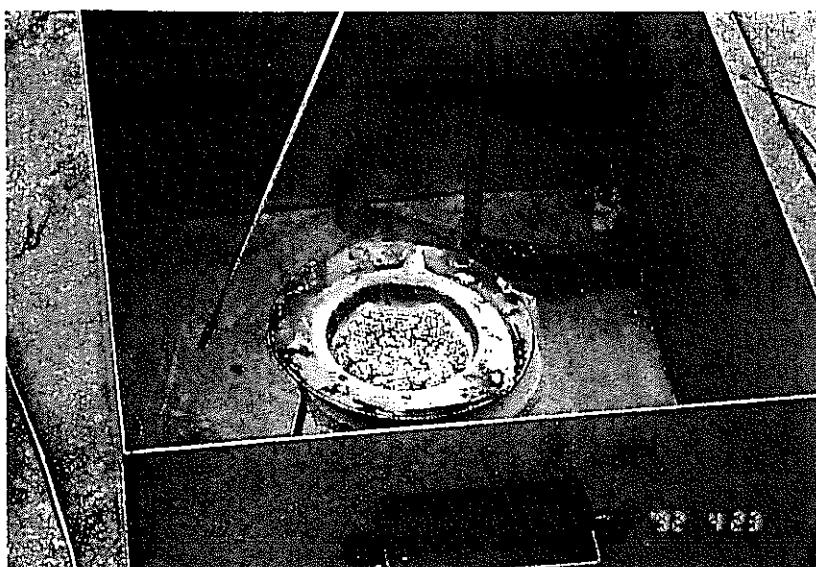


写真 17-2

燃焼直後

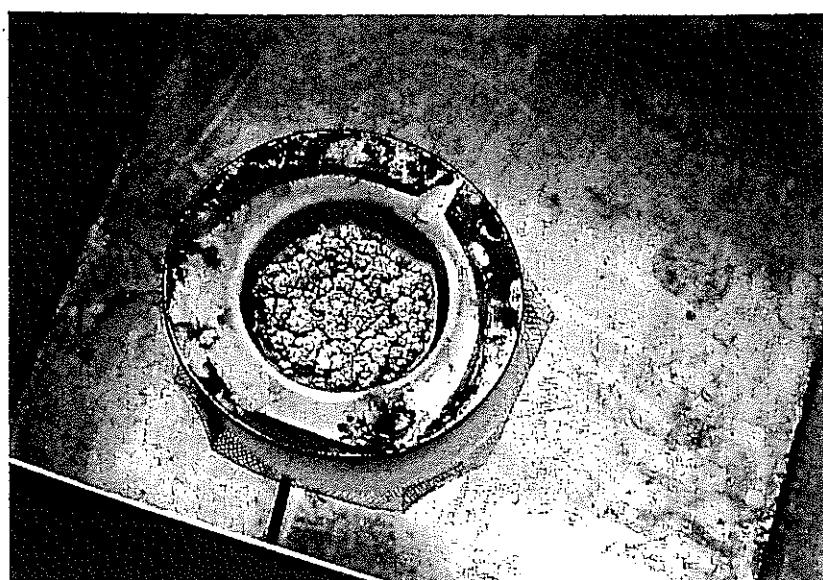


写真 17-3

冷却後



(1) 燃焼中のナトリウム



(2) 燃焼後のナトリウム

写真18 ナトリウムの燃焼



(1) ガスバーナにより着火



(2) 燃焼中のリチウム

写真 19 リチウムの燃焼

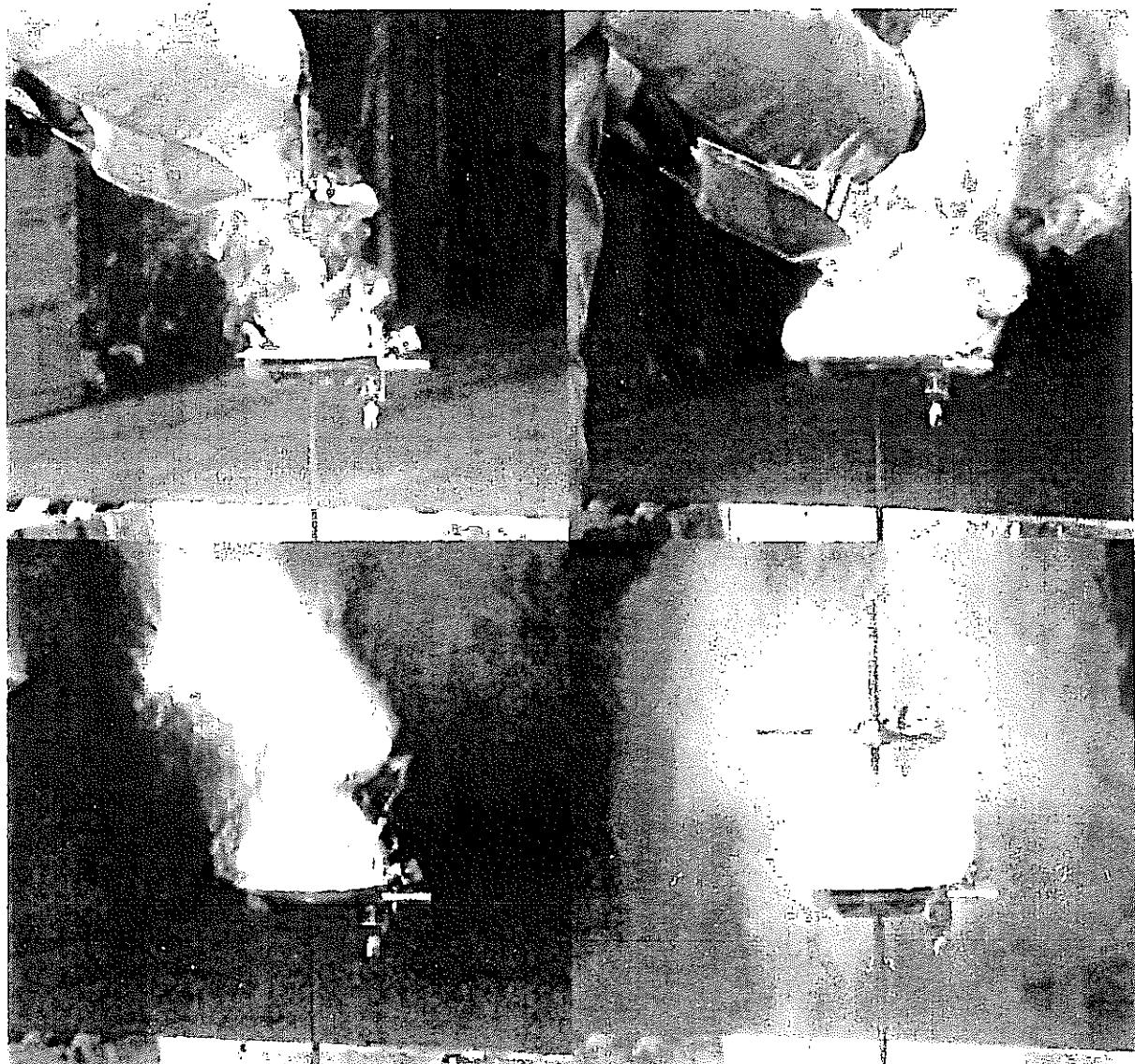


写真20 燃焼リチウム中にナトレックスを散布→消火剤と反応し燃焼拡大

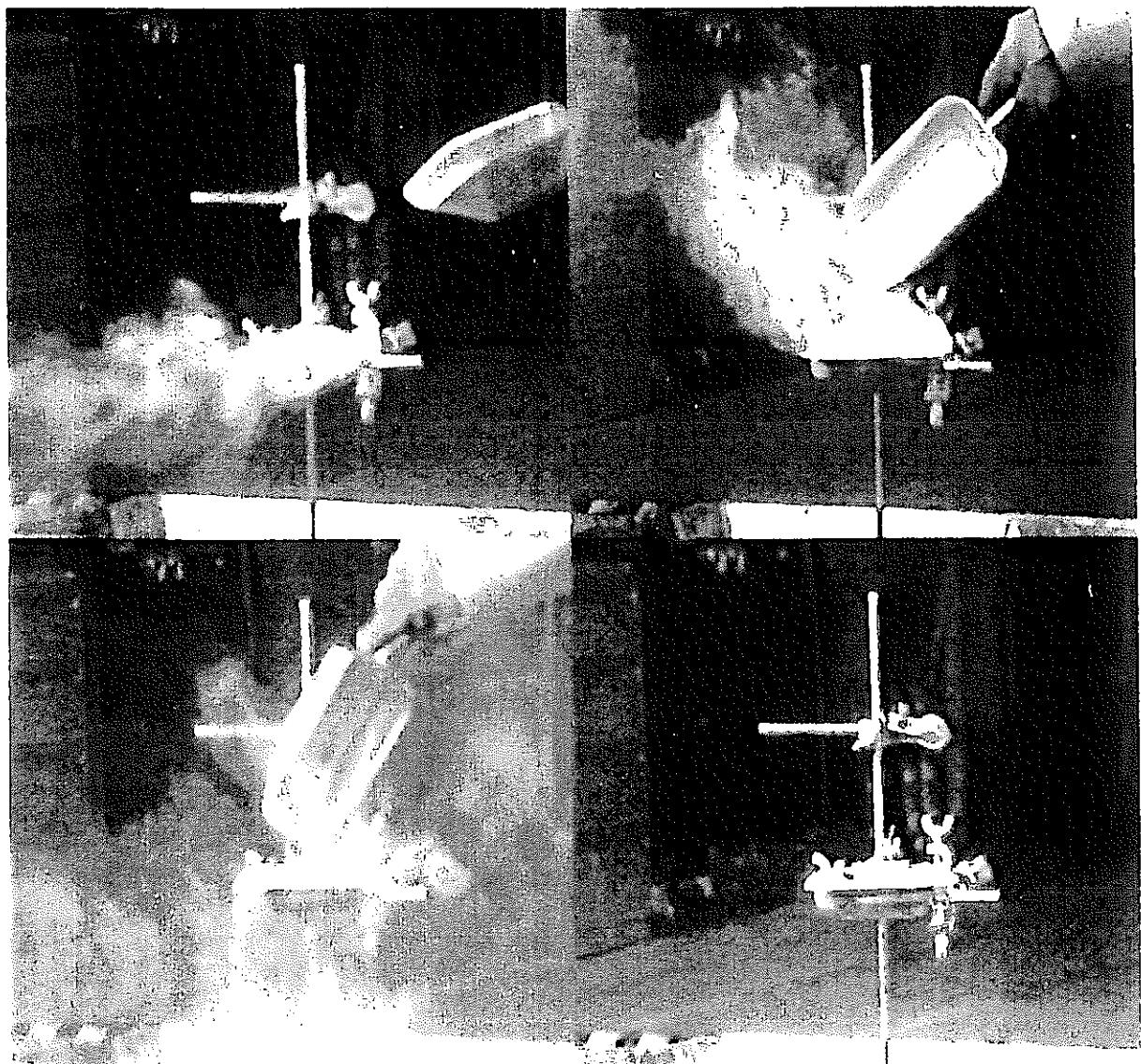
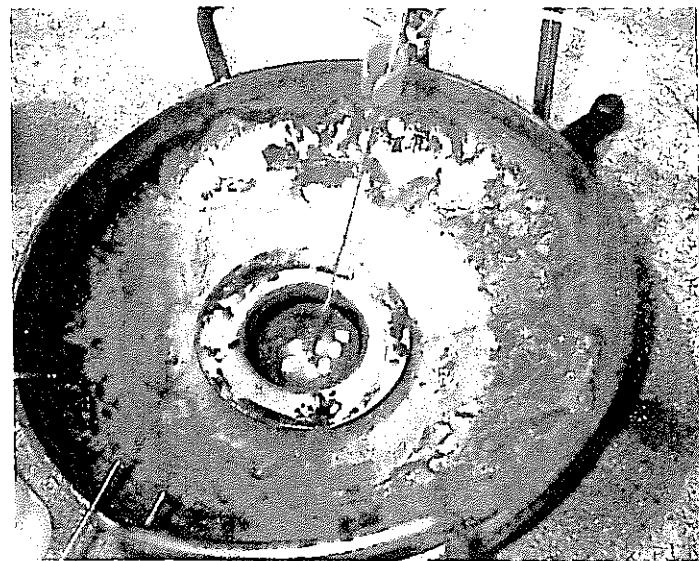


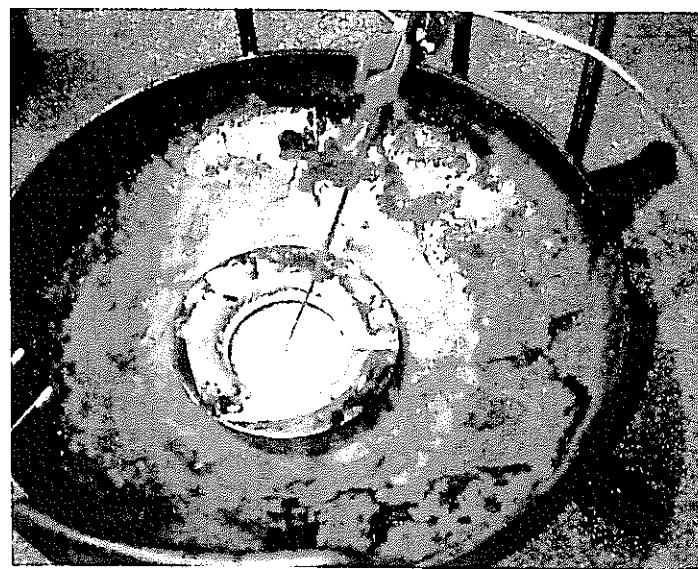
写真21 燃焼リチウム中にナトレックスLを散布→鎮火



(1) リチウム表面が白色に変化



(2) シューと音を出して反応



(3) 反応が進み糊状に

写真22 リチウムにアセトンを滴下

5. 添付資料

- 5. 1 リチウム取扱い試験／予備試験結果
- 5. 2 リチウム取扱い試験／小規模試験結果
- 5. 3 リチウムの反応に関する試験結果
- 5. 4 リチウムの反応に関する追加試験結果

5. 添付資料

5. 1 リチウム取扱い試験／予備試験結果

- 1) 日時 1992年1月16日 10時～15時
 2) 場所 ナトリウム処理室屋外
 3) 天候 晴のち曇
 4) 試験実施者 浅田、河井、鎌
 5) 試験立会及び見学者 海老沢、山田、萩谷、青木
 6) 試験結果

6. 1) 空気中試験

空気中に放置し、その後ガスバーナにより加熱、燃焼状態を見た。

(1) ナトリウム 10.5 g

常温で小さな泡を出して反応し、表面が銀色から白色に変化した。

加熱後、約300 °Cで発火。赤い炎を出して燃え、1～2分で燃焼が終了した。燃焼後の表面は黄色と黒色を呈し、潮解により反応が継続していた。

(2) リチウム 12.7 g

常温で、表面が直ぐに銀色から黒色に変化。ナトリウムの時のような泡の発生はなかった。

加熱後、約400～500 °Cで発火。黄白色の炎を出して燃え、約10分で燃焼が終了した。ナトリウムに比べて発火しにくいが、発火した場合は、より高温になり、燃焼時間も長い。

燃焼生成物は淡い黄色から薄茶色を呈し、ナトリウムの燃焼物とは異なり乾燥状態であった。

リチウムの燃焼生成物は、ナトリウムの燃焼生成物より、のどへの刺激性が強いようである。

6. 2) 水中試験

ナトリウム及びリチウムに水をかけ、反応を見た。

(1) ナトリウム 5.2 g

水と激しく反応、爆発音を発した。

(2) リチウム 3.8 g

白煙ができる程度で爆発音はせず、樟腦が水に溶ける時のように反応した。

6. 3) 消火試験

ナトリウム及びリチウムを燃焼させ、各種消火剤による消火性能を見た。

(1) ナトリウム 22 g

リチウム消火用のナトレックスL消火剤（主成分 塩化カルシウム）で、速やかに消火できた。

(2) リチウム 19 g

ナトレックス（ナトリウム消火用／主成分 炭酸ナトリウム）——燃焼がより激しくなった。

ナトレックスL ————— リチウムを覆うことにより、速やかに消火できた。消火後のナトレックスLは熱で溶けてリチウム表面に付着した。

乾燥黒鉛 ————— リチウムを覆うことにより、速やかに消火できた。

但し、ナトレックスL、乾燥黒鉛いずれの場合にも窒息消火であり、内部の溶融リチウムの温度は、消火後も、ナトリウム消火の場合に比べかなり高い。従って、再発火しないための完全消火には長時間をする。

5. 2 リチウム取扱い試験／小規模試験結果

1) 日時 1992年1月27日 10時～15時

2) 場所 ナトリウム処理室屋外

3) 天候 曇のち晴／温度4～8°C, 湿度60～80%

4) 試験実施者 加納、浅田、河井、舘

5) 試験見学者 開発部、燃材部等 約40名

6) 試験結果

6.1) 空気中試験

空気中に放置し、その後ガスバーナにより加熱、燃焼状態を見た。

(1) ナトリウム 50 g

常温で小さな泡を出して反応し、表面が銀色から白色に変化した。

次にガスバーナ1本を用いて加熱。加熱開始約5分後に約300～500℃の間で発火、赤い炎を出して燃え、4～5分で燃焼が終了した。溶融ナトリウムの最高温度は約750℃であった。

燃焼後の表面は黄色から黒色を呈した。

(2) リチウム 50 g

常温で、表面が直ぐに銀色から黒色に変化。ナトリウムの時のような泡の発生はなかった。

次にガスバーナ2本を用いて加熱。加熱開始約5分後に約500～800℃の間で発火。黄白色の炎を出して燃え、約7分で燃焼が終了した。溶融リチウムの最高温度は約970℃であった。

リチウムはナトリウムに比べて発火しにくいが、発火した場合は、より高温になり、燃焼時間も長い。

燃焼生成物は淡い黄色から薄茶色を呈し、ナトリウムの燃焼物とは異なり乾燥状態であった。

リチウムの燃焼生成物は、ナトリウムの燃焼生成物より、のどへの刺激性が強いようである。

6.2) 水中試験

ナトリウム及びリチウムに水をかけ、反応を見た。

(1) ナトリウム 6 g

水と激しく反応、爆発音を発した。

(2) リチウム 5 g

白煙ができる程度で爆発音はせず、樟脳が水に溶ける時のように反応した。

6.3) 消火試験

ナトリウム及びリチウムを燃焼させ、各種消火剤による消火性能を見た。

(1) リチウム 100 g

① ナトレックス（ナトリウム消火用）

消火剤と反応し、燃焼がより激しくなった。

② ナトレックスL（リチウム及びナトリウム消火用）

リチウムを消火剤で覆うことにより速やかに消火できた。

但し、ナトレックスLによる消火は窒息消火であり、内部の溶融リチウムの温度は鎮火後も高い。従って、消火剤を除去すると再発火した。

(2) ナトリウム 100 g

① ナトレックスL（リチウム及びナトリウム消火用）

ナトリウムを消火剤で覆うことにより速やかに消火できた。またリチウムの場合と同様、高温状態で消火剤を除去すると再発火した。

6.4) 燃焼及び消火試験後の残存物の廃棄

ナトリウム燃焼室で燃焼させた後、同室で水スプレーを掛け、水との反応がなくなつたことを確認して翌日廃棄した。

5.3 リチウムの反応に関する試験結果

1) 概要

リチウム中材料腐食試験に関連するリチウムの各種反応に関して試験により確認した。

2) 試験日 1992年4月14日～24日

3) 場所 ナトリウム処理室

4) 試験実施者 浅田、河井、菊地（ナトリウム処理室）

5) 試験結果

5.1) 水との反応

以下のように条件を変えてリチウムと水との反応を見たが、リチウムが発火又は爆発することはなかった。

(1) リチウムに水を注入

1～2 gのリチウムに水を注入。白煙を発生したが発火又は爆発はせず。水温は最高80°Cまで上昇した。

(2) 水の中にリチウムを投入

① 0.5～1 gのリチウムを100～300 ccの水の中に投入。温度上昇に伴って反応による泡の発生が激しくなったが、発火又は爆発はせず。水温は最高100°Cまで上昇した。

② 12、18、24 gとリチウム量を増加させ、水中に投入したが、いずれも発火、爆発はなかった。

(3) 温水にリチウムを投入

約80°Cの水にリチウム約1 gを投入。白煙及び泡を発生して激しく反応したが発火又は爆発はしなかった。

5.2) カセイソーダ(NaOH)との反応

リチウム中の不純物測定との関連でカセイソーダとリチウムの反応を見た。リチウムとの反応は水に比べてゆっくりしているが、ある時点から反応が活発になり、オレンジ色の炎を出して燃焼した。

(1) リチウムにカセイソーダを滴下

① 約3 gのリチウムに濃度約30%のカセイソーダ溶液を滴下。しばらくしてから白い泡の発生が激しくなり発火した。約0.5 gのリチウムに滴下した場合も同様であった。

② 約0.2 gのリチウムに濃度50%のカセイソーダ溶液を滴下。反応遅く数分内では発火せず。その後水を滴下すると発火した。

③ 約0.2 gのリチウムに濃度25%のカセイソーダ溶液を滴下。反応速く1分以内で発火した。

④ 約0.2 gのリチウムに濃度12.5%のカセイソーダ溶液を滴下。しばらくして発火した。発火までの時間は25%カセイソーダ水の場合より遅かった。

⑤ 約0.2 gのリチウムに濃度6%のカセイソーダ溶液を滴下。リチウム表面に泡が発生したがなかなか発火せず。数度の滴下でやっと発火した。

(2) カセイソーダ溶液の中にリチウムを投入

濃度約30%のカセイソーダ溶液約100ccの中に約1gのリチウムを投入。小さい白い泡を出して反応したが、反応は水に比べて非常に遅く、カセイソーダ溶液の温度上昇も僅かで発火には至らなかった。その後リチウムを取り出し、それに同濃度のカセイソーダ溶液を滴下すると表面が泡で白くなりやがて発火した。

(3) 水+カセイソーダ+リチウム

- ① 水を薄く張った上にリチウム約0.5gを置き、その上から濃度約30%のカセイソーダ溶液を滴下。しばらくしてリチウムが発火し、水と反応し火花を発した。
- ② 固形カセイソーダの上にリチウム約0.5gを置き、リチウムの上から水を滴下。水に溶けたカセイソーダとリチウムが白い泡を出して反応し、約1分ほどして発火した。
- ③ 水を薄く張った上にリチウム約6gを置き、上から約30%カセイソーダ溶液を滴下。発火せず。その後水の中に投入したが発火せず、全て水に溶けた。
- ④ 水を薄く張った中にリチウム約5gをリング状に丸めて置き、そのリング内に濃度約30%のカセイソーダ水を注入。しばらくして発火した。

5.3) ガラス製ビーカ内の反応

以上の試験はステンレス製容器の中で実施したが、リチウム中不純物測定との関連で、次のようにガラス製ビーカ内の反応を調べた。

- ① パイレックス製ビーカ内にリチウム約0.2gを入れ、水を滴下。発火せず、ビーカも異常なかった。
- ② パイレックス製ビーカ内にリチウム約0.2gを入れ、濃度25%のカセイソーダ溶液を滴下。発火し、ビーカに穴があいた。燃焼温度は1000°Cを越えた。

5.4) NaOH水及びLiOH水の沸点測定

NaOH水及びLiOH水を加熱し、沸点を測定した。

(1) NaOH溶液

濃度12.5% ————— 沸点 約106 °C

濃度25% ————— 沸点 約110 °C

濃度50% ————— 沸点 約130 °C

(2) LiOH水

LiOH・H₂O 25g/200ml —— 沸点 102 °C

5.5) 水酸化リチウム (LiOH) との反応

- ① 固形の水酸化リチウムの上にリチウム0.5gを置き、水を滴下。反応おだやかで発火はせず。
- ② LiOH・H₂O (25g/200ml) の中にリチウム0.7gを投入。泡を出しながらゆっくり反応、発火せず。
- ③ リチウム0.6gにLiOH・H₂O (25g/200ml) を滴下。反応穏やか。表面が白くなり反応終了。

5.6) 硫酸(H₂SO₄) との反応

- ① リチウム0.55g に濃硫酸(H₂SO₄ 96%) を滴下。間もなく発火した。
- ② リチウム0.5gに 9N H₂SO₄ を滴下。水とリチウムの反応に近く、発火はしなかった。

5.7) 塩酸 (HCl)との反応

高濃度塩酸にリチウム0.2 gを投入。白煙を立てたが発火はしなかった。

5.8) アルコールとの反応

- ① リチウム2.36g を溶融し、その内の約0.4gをナットに付着させた後、アルコール500cc の中に投入。反応は遅く、20分で0.12g のリチウムがアルコール中に溶けた。
- ② その後、そのナットを水の中に投入。約1分で残り0.26g のリチウムが水に溶けた。
- ③ リチウム0.2gをアルコール中に投入。反応遅く、発火する気配はなかった。

5.9) 水蒸気との反応

- ① 溶融後凝固させ、表面の窒化したリチウム0.5gに水蒸気+窒素を噴射。反応極めて遅くナトリウムで見られる破裂音はなかった。
- ② 更に水蒸気のみを噴射したがリチウムはほとんど溶けなかった。

- ③ 残ったものを水中に投入、リチウムは急速に溶けた。

5.10) 高温及び溶融リチウムと水との反応

- ① 200°Cに加熱した溶融リチウム1.5gに水を注入。赤い炎を出して燃焼、更に注水すると、反応したリチウムが飛散した。
- ② 330°Cに加熱した溶融リチウム1.5gに水を注入。上と同じく赤い炎を出して燃焼、更に注水すると反応が激しくなりリチウムが飛散した。
- ③ 330°Cに加熱した溶融リチウム6gに水を注入。リチウム量が多い分だけ燃焼の規模は大きいが、燃焼状況は上と同様で爆発はしなかった。
- ④ リチウム3gを加熱し、100°Cになった後注水。白煙をあげ反応したが発火はせず。
- ⑤ リチウム1gを溶融し、水中に投入。白煙を上げたが発火せず。
- ⑥ リチウム0.2gにカセイソーダ水を滴下し、発火後カセイソーダ溶液を注入。小さな高い爆発音を発した。
- ⑦ リチウム6gを200°Cに加熱し、水中に投入。ポンと低い爆発音を発して燃焼した。
- ⑧ リチウム6gにカセイソーダ溶液を注入して発火させ、その後水中に投入。火花を散らして燃焼した。
- ⑨ リチウム6gを溶融し、水中に投入。ドカーンという大きな爆発音を発し、バット内の水が全て飛散した。
- ⑩ リチウム2gを溶融し、水中に投入。爆発音はなく、リチウムが水面上で燃焼した。
- ⑪ リチウム3gを溶融し、水中に投入。爆発音はなく、火花を発して燃焼した。
- ⑫ リチウム6gを溶融し、水中に投入。火花を発して燃焼した。
- 上記⑨との違いは、溶融リチウムが水面に浮いたためで、⑨では溶融リチウムが水中に没したために爆発（水素爆発？）した。
- ⑬ リチウム3gにカセイソーダ溶液をかけて発火させ、水中に投入。燃焼のみで爆発はしなかった。
- ⑭ リチウム6gにカセイソーダ溶液をかけて発火させ、水中に投入。パンパンという爆発音を伴って激しく燃焼した。

5.11) リチウムの発火

空気中でリチウムを加熱。溶融後表面が黒色に変化し、約530°Cで局部的に燃焼を開始し、約600°Cで全体に燃焼が広がった。

6) まとめ及び考察

(1) 水との反応

リチウムは、実験をした最大24gまでは、水との反応により泡を発生し白煙を出すが、発火はしない。これは、水との反応で生じた水酸化リチウムがリチウムとの反応を抑えること、水は100°Cで沸騰し、蒸発潜熱によりリチウムの温度上昇を抑えることによるためと考えられる。

リチウムと水との反応はナトリウムと違って爆発的でないため、リチウム量が少なければ水で溶解することができる。

(2) カセイソーダとの反応

カセイソーダ溶液をリチウムに滴下するとリチウム表面が白くなり、やがて発火する。カセイソーダ溶液の濃度との関係では、濃度25%の時が最も発火しやすかった。これは水の量が増えて反応が活発になる面と、水によるリチウムの冷却効果が大きくなる面の両方があるためと考えられる。

なおカセイソーダ溶液の中にリチウム入れた場合には発火には至らず、これはカセイソーダ溶液の量が多いため、リチウムの温度が発火する条件まで上昇しないためである。

(3) 硫酸との反応

濃硫酸はリチウムと反応して発火するが、希硫酸は発火しにくい。

(4) 水酸化リチウムとの反応

反応穏やかで発火することはない。

(5) 塩酸との反応

白煙を上げて反応するが発火はしない。

(6) 水蒸気との反応

反応が非常に遅く、リチウムの洗浄には適さない。

(7) アルコールとの反応

反応ゆっくりで、リチウムのアルコールへの溶解速度は0.006g/minであった。この溶

解速度は水の場合の約1／40である。

リチウムをアルコールに浮かした場合は反応が遅いため、発火する可能性は小さい。

(8) 溶融リチウムとの反応

- ① 溶融リチウムに水を注入すると激しく反応し、パチパチという破裂音を伴って燃焼する。
- ② 溶融リチウムにカセイソーダ溶液を注入すると水の場合より激しく反応し、破裂音を伴って燃焼する。
- ③ 溶融リチウムを水中に入れると爆発音を伴って激しく反応し、特に溶融リチウムが水中に没したときの爆発力は大きい。これは反応による発生水素が一気に爆発するためと考えられる。溶融リチウムが水面に浮いている場合は、爆発より燃焼が支配的である。
- ④ リチウムにカセイソーダ溶液を滴下して発火させ、それを水の中に入れると溶融リチウムの場合と同様激しく反応し、火花を発しながら燃焼する。
- ⑤ 以上より、溶融リチウムと水との接触は非常に危険であるため避けなければならない。

(9) 空気中のリチウムの発火

空気中でリチウムを加熱すると溶融後表面が黒色に変化し、約530°Cで局部的に燃焼を開始し、約600°Cで全体に燃焼が広がる。

5. 4 リチウムの反応に関する追加試験結果

1) 概要

リチウムの処理に関する各種反応を試験により確認した。

- | | |
|----------|--------------------|
| 2) 試験日 | 1992年8月26日～9月1日 |
| 3) 場所 | ナトリウム処理室 |
| 4) 試験実施者 | 浅田、河井、菊地（ナトリウム処理室） |
| 5) 試験結果 | |

5. 1) リチウムとアセトンの反応

最初表面が白色に変化した。その後、小さな泡を発生して反応し、表面がやや黄色味がかった。反応が進むにつれてアセトンの液は糊状を呈した。

5. 2) リチウムと灯油との反応

ほとんど反応しなかった。

5. 3) リチウムと真空ポンプオイルとの反応

ほとんど反応しなかった。

5. 4) 濡れた紙とリチウムの反応

リチウム約 0.1g を濡れた紙の上に置いたが、上昇温度は最大約 50 °C であった。

5. 5) 高温リチウムと水との反応

融点以下でもリチウムの温度が 150 °C 程度まで上昇すると、水との反応で燃焼した。

またその程度温度になると、純粋なリチウム金属面は空気中の水分と反応して燃焼した。