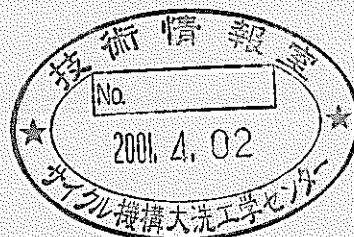


# リチウムの反応に関する試験結果

- 1.リチウムの大気中及び窒素雰囲気中での反応
- 2.リチウムとアンモニアとの反応

(技術報告)

2000年12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

## リチウムの反応に関する試験結果 (技術報告)

浅田 隆<sup>\*1</sup>  
河井政隆<sup>\*2</sup>

### 要 旨

リチウムを用いた材料腐食試験を行うにあたり、リチウムの大気中での反応、リチウム洗浄のためのアンモニアとの反応等について試験を行い、次の結果を得た。

1. リチウムは大気中に置くと最初表面が黒色になるが、やがて白色に変化し、その白色の層が次第に厚くなっていく。最初黒色になるのは窒化 ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) によるもので、その後大気中の水分と反応し、白色の水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) に変わり成長していく。この水酸化リチウムの成長速度は、除湿したデシケータ内（温度約 10%）では、大気中の約 1/10 であった。
2. リチウムを窒素雰囲気中に置くと、表面が黒色に変化し、やがて茶褐色に変わり、表面に割れが入る。この割れが入ると重量が急増し、急速に窒化が進む。この窒化は、10φのリチウム棒では 1~2 日で終了し、その後の重量変化はない。割れが入る時期は、リチウム棒を曲げたものの方が早く、これは、リチウム内のひずみが影響しているものと考えられる。なお、初期の表面窒化膜は安定なためか、割れが入るまでは重量増はない。
3. リチウムは液体アンモニアに溶解し、その溶解速度はリチウム 1g で約 2~3 時間であった。リチウム溶解後のアンモニア液は茶褐色を示した。

---

\*1 要素技術開発部 管理グループ

\*2 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、1992~93 年に実施された調査及び試験をまとめたものである。

## Examination results on reaction of lithium

Takashi Asada <sup>\*1</sup>

Masataka Kawai <sup>\*2</sup>

### Abstract

Before the material corrosion tests in lithium, the reactions of lithium with air and ammonia that will be used for lithium cleaning were examined, and the results were as follows.

1. When lithium put into air, surface of lithium changes to black first but soon to white, and the white layer becomes gradually thick. The first black of lithium surface is nitride ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) and it changes to white lithium hydroxide ( $\text{LiOH}$ ) by reaction with water in air, and it grows. The growth rate of the lithium hydroxide is about 1/10 in the desiccator (humidity of about 10%) compare with in air.
2. When lithium put into nitrogen, surface of lithium changes to black, and soon changes to brown and cracks at surface. At the same time with this cracking, weight of lithium piece increases and nitridation progresses respectively rapidly. This nitridation completed during 1-2days on lithium rod of 10mm in diameter, and increase in weight stopped.
3. Lithium melts in liquid ammonia and its melting rate is about 2-3 hour to lithium of 1g. The liquid ammonia after lithium melting showed dark brown.

---

\*1 : Administrative Management Group, Advanced Technology Division

\*2 : Joyo Industry Cooperation

## 目 次

1. 概要 .....	1
2. 試験結果 .....	2
2. 1 リチウムの大気中及び窒素雰囲気中での反応 .....	2
2. 2 リチウムとアンモニアの反応 .....	4
添付資料 .....	11
1. リチウム反応試験 (1) .....	13
2. リチウム反応試験 (2) .....	71
3. リチウム反応試験 (3) .....	93
4. アンモニア洗浄試験 (1) .....	109
5. アンモニア洗浄試験 (2) .....	133

図一覧表

図 1 大気中及び窒素雰囲気中のリチウムの重量変化	6
図 2 窒素雰囲気中のリチウムの重量変化	7
図 3 窒素雰囲気中のリチウムの重量変化（全データ）	8
図 4 アンモニア洗浄装置全体構成図	9

## 1. 概 要

リチウムを用いた材料腐食試験を行うにあたって、リチウムの大気中での反応、窒素雰囲気中での反応、リチウム洗浄のためのアンモニアとの反応等について試験を行った。

リチウムの大気中、窒素雰囲気中での反応については、色の変化および重量の変化を観察および測定し、反応の進行状況および反応速度を求めた。

アンモニアとの反応については、リチウムの洗浄用に製作したアンモニア洗浄装置を用い、アンモニア液中にリチウムの付着した試料を入れ、その溶解状況を観察した。

## 2. 試験結果

### 2. 1 リチウムの大気中及び窒素雰囲気中での反応

#### (1) リチウム反応試験 (1)

リチウムの大気中および窒素雰囲気中での反応状況を調べるために、それぞれの雰囲気中にリチウムを置き、色の変化や割れ等を観察した。

試験結果の詳細を添付資料 1 に、その要旨を以下に示す。

- ① リチウムは大気中に置くと最初表面が黒色になるが、やがて白色に変化し、その白色の層が次第に厚くなっていく。
- ② 最初黒色になるのは窒化 ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) によるもので、その後大気中の水分と反応し、白色の水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) に変わり、成長していく。
- ③ リチウムを窒素雰囲気中に置くと、表面が黒色に変化し、やがて茶褐色に変わり、表面に割れが入る。これは全体が窒化リチウムに変わっていく過程と考えられる。
- ④ 反応が進んだリチウム棒を曲げると、大気中に置いたものでは、白色の表面層 ( $\text{LiOH}$ ) に割れが入る程度で、内部のリチウムは十分延性を保っていたが、同じ時間窒
- ⑤ 素雰囲気中に置いたものは、内部まで反応が進行し、全体が脆くなって破断した。

湿度約 10 % のデシケータ内に置いたリチウムは、大気中に比べ反応が遅く、湿度の影響が大きいことを示した。

#### (2) リチウム反応試験 (2)

リチウムの大気中および窒素雰囲気中での反応速度を求めるため、約 2 g のリチウムをそれぞれの雰囲気中に置き、重量変化を測定した。

試験結果の詳細を添付資料 2 に、その要旨を以下に示す（図 1～3）。

- ① 大気中に置いたリチウムは、最初の 200 時間まではやや早く、その後、ほぼ一定速度で重量が増加し、約 1000 時間で重量が 2 倍になった。
- ② 湿度約 10 % のデシケータ内のリチウムは、最初の 100 時間までは大気中と同程度の速度で重量が増加したが、その後の増加速度は大気中の約 1/10 と遅く、水分の影響が大きいことが明らかになった。
- ③ 窒素雰囲気中に置いたリチウムは、大気中とは大きく異なる挙動を示した。リチウ

ムは最初表面が黒色に変化するが、直ぐには重量は増加せず、やがて色が茶褐色に変わり、表面に割れが入ると（あるいは割れながら）重量が急増した。割れが入るのは、窒化リチウムに変化することによって収縮するためで（反応終了後、直径で約4%収縮した）、この重量増加は10φのリチウム棒では1～2日で終了し、その後の重量変化はなかった。

- ④ この重量が急増する時期は、リチウム棒を曲げたものの方が真っ直ぐのものより早く、これは、リチウム内のひずみが影響しているものと考えられる。但し、その時期は曲げ角度には必ずしも比例しなかった。
- ⑤ リチウムの大気中及び窒素雰囲気中の反応については次のように推定される。

#### (イ) 大気中

大気中の水分と反応し、水酸化リチウムになる。



これによる重量変化は次の通り。

$$\text{LiOH/Li} = 23.95/6.94 = 3.45$$

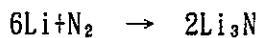
したがって、大気中の二つの試験片A-1, A-2（添付資料2参照）が全て水酸化リチウムに変化すると、重量は以下のようになると推定できる。

$$\text{A-1 : } 2.17\text{g} \rightarrow 7.49\text{g} \text{ (2299 hr で } 6.28\text{g} \text{ 。なお重量増加中)}$$

$$\text{A-2 : } 2.01\text{g} \rightarrow 6.93\text{g} \text{ (2299 hr で } 5.98\text{g} \text{ 。なお重量増加中)}$$

#### (ロ) 窒素雰囲気中

窒素と反応し、窒化リチウムになる。



これによる重量変化は次の通り。

$$\text{Li}_3\text{N/3Li} = 34.83/3/6.94 = 1.67$$

窒素雰囲気中のリチウムについて、全て窒化リチウムに変化した時の重量と、各試験片の飽和重量を比較すると以下のようになる。各試験片の飽和重量は全て窒化リチウムに変化した場合より約0.1g（初期リチウム重量の約5%）程度高い値となっている。これは一部が水酸化リチウムに変化したためと考えられる（上述のように、水酸化リチウムに変化した方が重量増は大きい）。

初期重量 (g) 飽和重量 (g) 全てLi<sub>3</sub>Nに変化した

場合の重量 (g)

N-1	2.26	3.86	3.77
N-2	2.23	3.85	3.72
N-3	2.30	3.94	3.84
N-4	2.26	3.88	3.77
N-5	2.31	3.93	3.85
N-6	2.41	4.12	4.02

## (3) リチウム反応試験 (3)

窒素雰囲気中に置いたリチウムが窒化物に変化していることを確認するため、その水との反応生成物を調べた。

試験結果の詳細を添付資料 3 に、その要旨を以下に示す。

- ① 窒素雰囲気中に約 1 か月置いたリチウムを水中に入れ、アンモニア検知器でアンモニアの発生を確認した。この結果から、次の反応が確認され、それが窒化物であることが確認できた。



- ② 窒素雰囲気中に約 1 か月置いたリチウムは水中で浮き沈みし、比重が約 1 前後であることを示した。窒化リチウムの比重は 1.28 であることから、ほとんどが窒化物になったと推定される。

## 2. 2 リチウムとアンモニアの反応

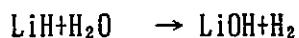
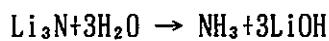
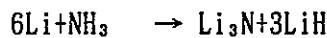
## (1) アンモニア洗浄試験 (1)、(2) 及びリチウム反応試験 (3)

リチウムをアンモニアで洗浄するため、リチウムとアンモニアとの反応を調べた。試験はリチウムの洗浄用に製作したアンモニア洗浄装置（図 4）を用い、アンモニア液中にリチウムの付着した試料を入れてその溶解状況を観察した。

試験結果の詳細を添付資料 3、4 及び 5 に、その要旨を以下に示す。

- ① リチウムは液体アンモニアに溶解し、その溶解速度はリチウム 1 g で約 2 ~ 3 時間であった。

② リチウム溶解後のアンモニア液は茶褐色を示し、それを大気に触れさせると白色に変化した。これは、次の反応によるものと思われる。



(  $\text{H}_2\text{O}$  : 大気中の水分 )

③ 白色のアンモニア生成物は水にゆっくりと溶ける。

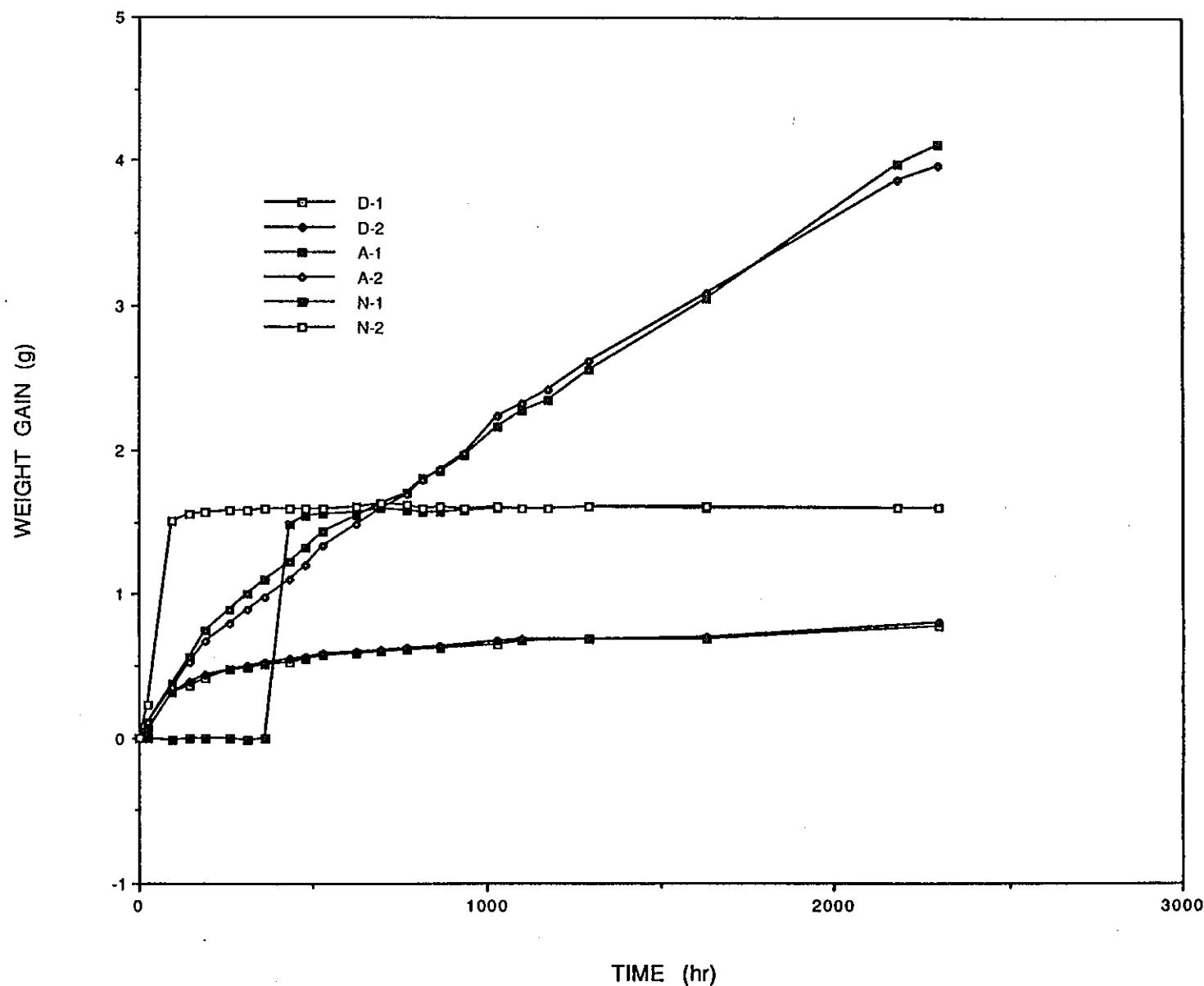


図1 大気中及び窒素雰囲気中でのリチウムの重量変化  
(D-1, D-2 : デシケータ内、A-1, A-2 : 大気中、N-1, N-2 : 窒素雰囲気中)

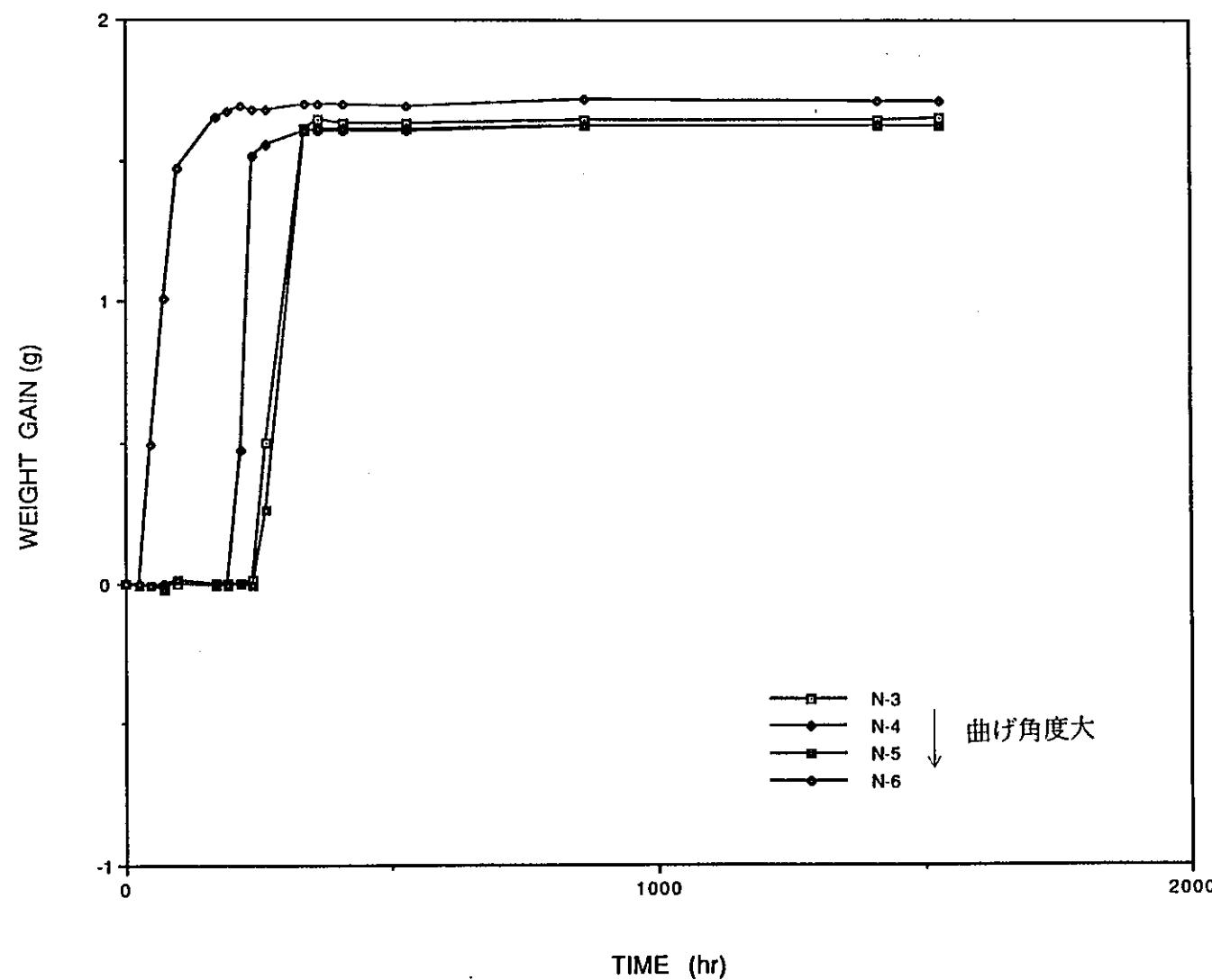


図2 窒素雰囲気中のリチウムの重量変化（リチウム棒の曲げ角度の影響）

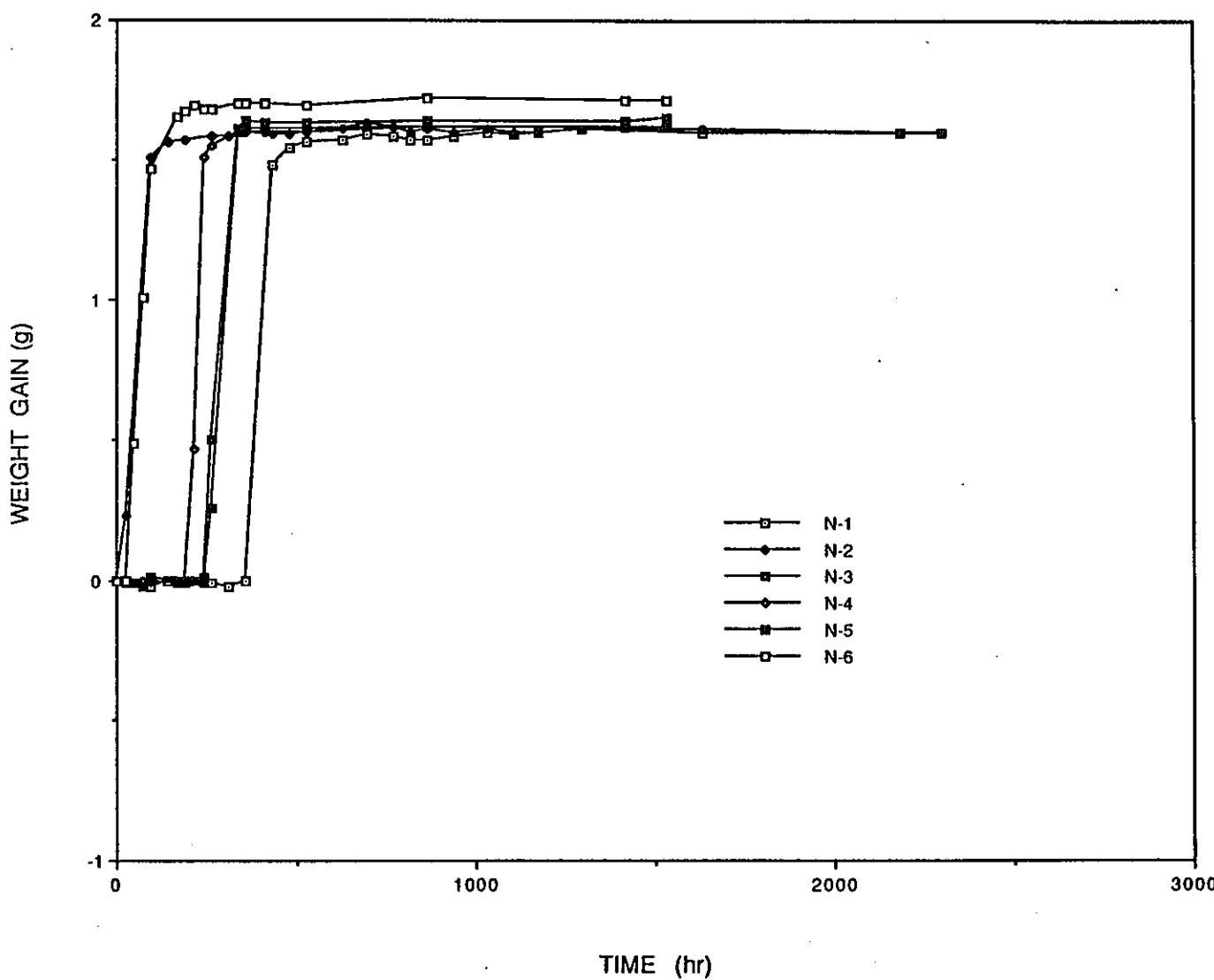


図3 窒素雰囲気中でのリチウムの重量変化（全データ）

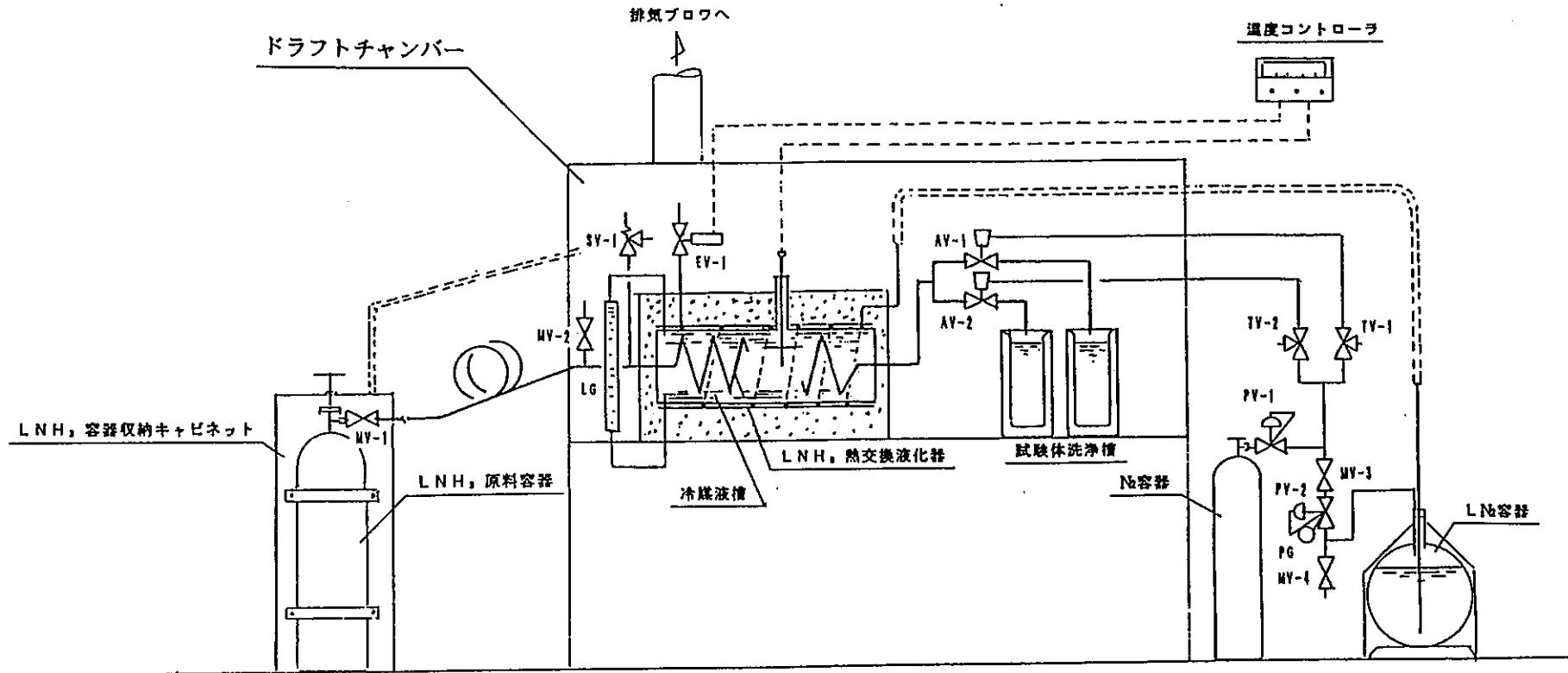


図4 アンモニア洗浄装置全体構成図

## 添付資料

1. リチウム反応試験（1）
2. リチウム反応試験（2）
3. リチウム反応試験（3）
4. アンモニア洗浄試験（1）
5. アンモニア洗浄試験（2）

添付資料 1

リチウム反応試験（1）

1. 日時 1992年9月29～10月9日

2. 試験場所 ナトリウム処理室

3. 試験実施者 浅田、河井

4. 試験経過

4. 1 試験目的

① 大気中及び窒素雰囲気中でのリチウムの反応状況を調べる。

4. 2 試験結果

(1) 9月29日

天候 曇り

温度 18°C (15:30)

湿度 75% (15:30)

10:15 アルミパックを開封し、リチウムを取り出す。

6本は大気中保管とし（写真1）、6本は窒素雰囲気中保管とする（写真2）。

11:15 大気中及び窒素雰囲気中から、リチウムを1本づつ取り出す。

大気中保管のものは、表面が黒に近い灰色をしており、濡れている感じであった（写真3）。リチウム棒をはさみで切断した直後の断面観察結果では内部は銀色をしており、窒化等は表面層に限られていた（写真4）。

窒素雰囲気中のものは、リチウム棒の約半長分が黒色に変化し、残りの部分は最初の銀光沢が残っていた（写真5）。リチウムの切断面は、表面が黒色の部分も銀光沢の部分も、大気中のものと同様、内部は銀色をしており、窒化等は表面層に限られていた（写真6）。

13:15 大気中及び窒素雰囲気中から、リチウムを1本づつ取り出す。

大気中保管のものは、表面が黒に近い灰色をしており、1時間後のもの

に比べ、表面がやや乾いてきていた（写真7）。リチウム棒をはさみで切断した直後の断面観察結果は、1時間後のものと余り変わらず、内部は銀色をしており、窒化等は表面層に限られていた（写真8）。

窒素雰囲気中のものは、表面状態、切断面共、1時間後のものと余り変わらなかった（写真9、10）。

大気中、窒素中共、リチウム棒を二つ折りに曲げても、亀裂は入らなかった（写真11）。

15:15 大気中及び窒素雰囲気中から、リチウムを1本づつ取り出す。

大気中保管のものは、表面がやや白色を帯びてきていた（写真12）。

リチウムの切断面の状態は余り変わらなかった（写真13）。

窒素雰囲気中のものは、表面状態、切断面共、余り変化はなかった（写真14、15）。リチウム棒を二つ折りに曲げても、亀裂は入らなかった。

## (2) 9月30日

天候 雨のち曇り

温度 18°C (9:45)

湿度 80% (9:45)

10:15 大気中及び窒素雰囲気中から、リチウムを1本づつ取り出す。

大気中保管のものは、表面が白色に変化した（写真16）。リチウムはやや硬化しており、表面から深さ0.5mm程度が白色に変化していた（写真17）。なお、リチウム棒を二つ折りに曲げても、亀裂は入らなかった（写18）。

窒素雰囲気中のものは、大気中保管のものに比べ、色、硬さ、浸食深さ共変化は少なかった（写真19、20）。またリチウム棒を二つ折りに曲げても、亀裂は入らなかった（写真21）。

## (3) 10月1日

天候 曇り

温度 20°C (10:15)

湿度 55% (10:15)

10:15 大気中及び窒素雰囲気中から、リチウムを1本づつ取り出す。  
大気中保管のものは、表面が真っ白になっていた（写真22）。リチウムは硬化しており、表面から深さ1mm程度が白色に変化していた（写真23）。また、リチウム棒を二つ折りに曲げると表面に割れが入った（写真24）。

窒素雰囲気中のものは全体が黒色で、大気中保管のものに比べ、硬さ、浸食深さ共変化は少なく（写真25、26）、リチウム棒を二つ折りに曲げても亀裂は入らなかった（写真27）。

14:45 デシケータ内にリチウムを1本入れる。

デシケータ内雰囲気

温度 37°C

湿度 10%以下

(4) 10月6日

天候 晴

10:35 大気中及び窒素雰囲気中のリチウムを観察。

大気中保管のものは、表面が真っ白で（写真28）、リチウムは更に硬くなっていたり、白色の層も厚くなっていた（写真29）。

窒素雰囲気中のものは全体が黒色で、大気中保管のものに比べ、硬さ、浸食深さ共変化は少なかった（写真30、31）。

10:45 窒化リチウムを10月1日から水に入れて置いたものは完全に溶けており、溶液はアルカリ性を示した。

13:15 10月1日からデシケータ内に入れて置いたリチウムを観察。リチウム表面は一部黒色をしていたが、ほとんど白色に変化していた（写真32）。

デシケータ内に新たにリチウムを1本入れる（写真33）。

デシケータ内雰囲気

温度 30°C

湿度 10%

(4) 10月7日

天候 曇り

10:00 大気中及び窒素雰囲気中のリチウムを観察。

大気中、窒素中共に前日からの変化は小さく、大気中保管のものは表面が真っ白であり、窒素雰囲気中のものは表面が黒色であった（写真34）。

また、切断面は、大気中のものは厚さ1mm程度内部まで白色に変化しており（写真35）、窒素中のものの切断面は銀色でほとんど変化していなかった（写真36）。

13:15 デシケータ内に入れて置いたリチウムを観察。

10月1日からデシケータ内に入れて置いたリチウムの表面は、ほぼ全面が白色に変化していた（写真37）。

10月6日からデシケータ内に入れて置いたリチウムの表面は黒色に近く、一部白色に変化していた（写真37）。

デシケータ内雰囲気

温度 30°C

湿度 5%

(4) 10月8日

13:15 デシケータ内に入れて置いたリチウムを観察。

10月1日からデシケータ内に入れて置いたリチウムの表面は、僅かに黒色部分を残して全面が白色に変化していた（写真38）。

10月6日からデシケータ内に入れて置いたリチウムの表面はほとんど白色に変化していた（写真38）。

デシケータ内雰囲気

温度 30°C

湿度 5%

(4) 10月9日

13:15 デシケータ内に入れて置いたリチウムを観察。

10月1日から、及び10月6日からデシケータ内に入れて置いたリチウム共、僅かに黒色部分を残して全面が白色に変化していた（写真39）。

デシケータ内雰囲気

温度 30°C

湿度 7%

13:20 9月29日から大気中および窒素雰囲気中に置いておいたリチウムを観察。

大気中保管のものは、表面が真っ白で（写真40）、リチウムは更に硬くなつており、曲げると深く割れが入つた（写真41）。

窒素雰囲気中のものは依然全体が灰色で、まだ軟らかく、曲げても亀裂は入らなかつた（写真42）。切断面は茶褐色をしてゐた（写真43）

(4) 10月23日

14:00 デシケータ内に入れて置いたリチウムを観察。

10月1日から、及び10月6日からデシケータ内に入れて置いたリチウムは共に、全面白色に変化してゐた（写真44）。

デシケータ内雰囲気

温度 30°C

湿度 10%

それらを曲げたところ、両者共、表面の白色の部分に割れが入つた（写真45）。

14:15 9月29日から大気中および窒素雰囲気中に置いておいたリチウムを観察。

大気中保管のものは表面が真っ白で硬くなつており、はさみでやつと切断できた。また曲げると白色になった表面層に割れが入つた（写真46）。

窒素雰囲気中のものは、表面が黒色からやや白色に変化し、曲げると二つに割れた（写真46）。これは非常に硬くなつており、はさみでは切断できなかつた。

(4) 12月21日

9月29日から84日間、大気中および窒素雰囲気中に置いておいたリチウムを観察。

大気中保管のものは表面が真っ白で、折り曲げると、表面から1～2mmは反

応して白色に変わっていたが、内部はリチウムのままであった（写真47）。

窒素雰囲気中のものは茶褐色で、折り曲げると破断し、反応は内部まで進行していた（写真48）。この試験片を水の中に入れると、水のなかで浮き沈みし（写真49）、比重が1前後であることを示した。窒化リチウムの比重は1.28（リチウム0.5）であるので、ほぼ全体が窒化していることが分かる。

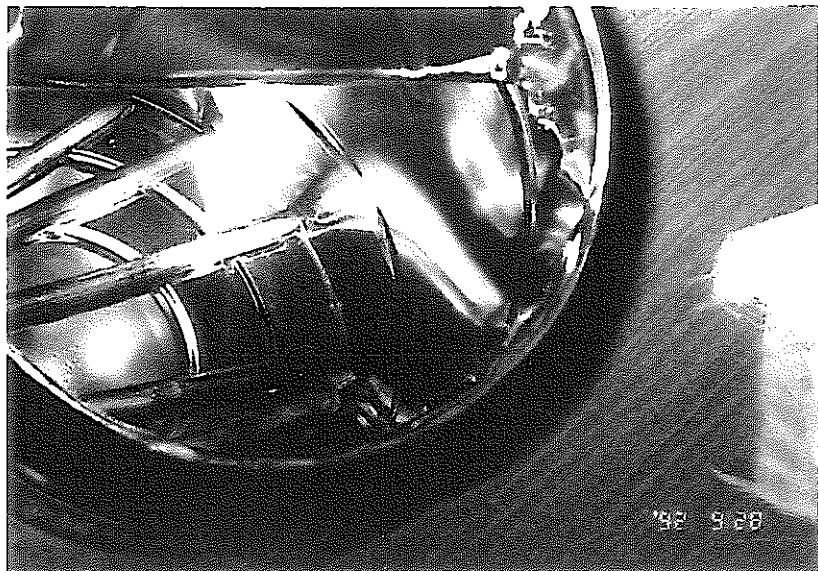


写真1 アルミパックから取り出したリチウム→大気中保管

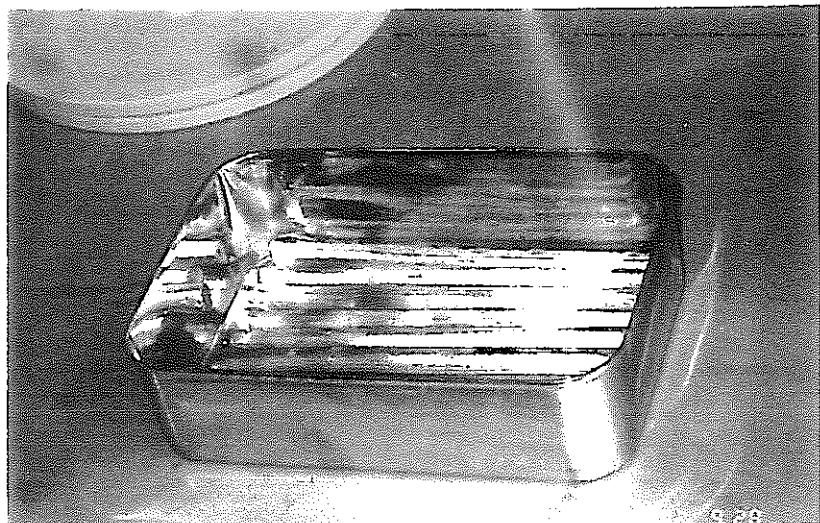


写真2-1 アルミパックから取り出した直後のリチウム→窒素雰囲気中保管

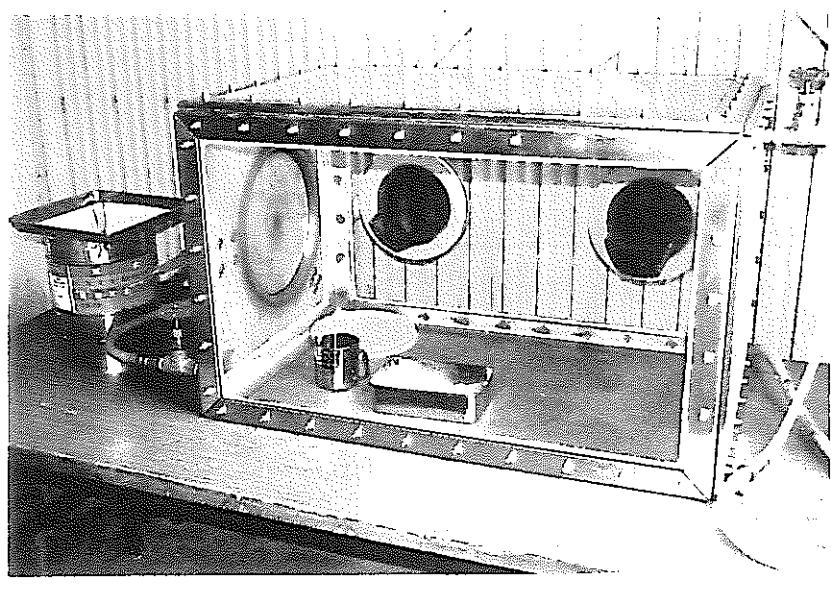


写真2-2 窒素雰囲気中保管用グローブボックス

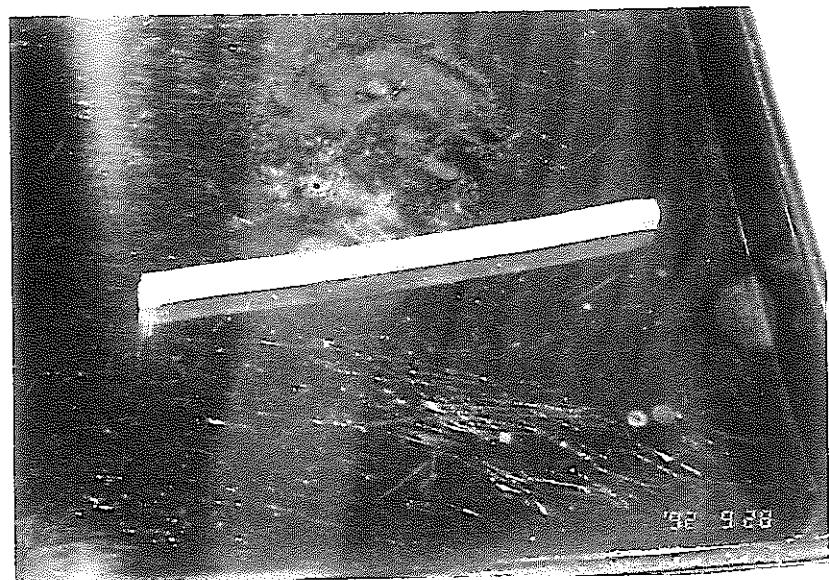


写真3 1時間大気中に置いておいたリチウム

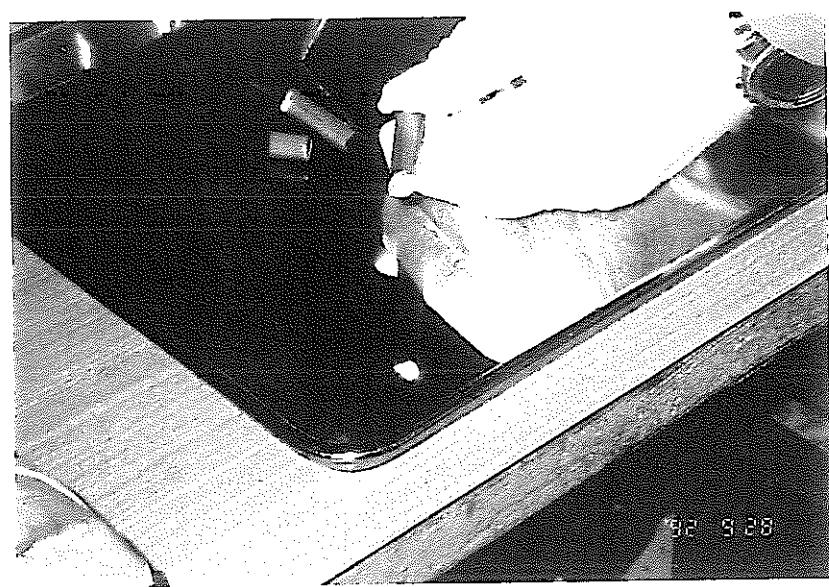


写真4 同上のリチウムの切断面



写真5 窒素中に1時間置いておいたリチウム

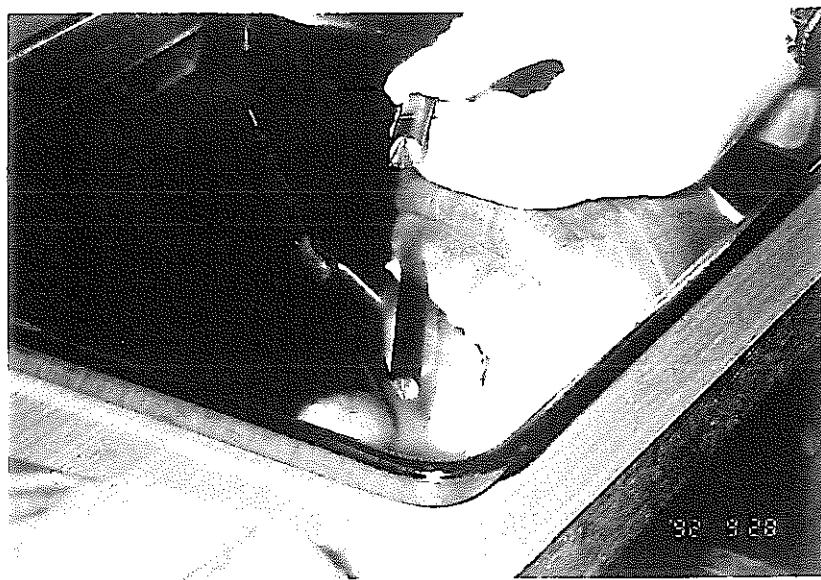


写真6 同上のリチウムの切断面

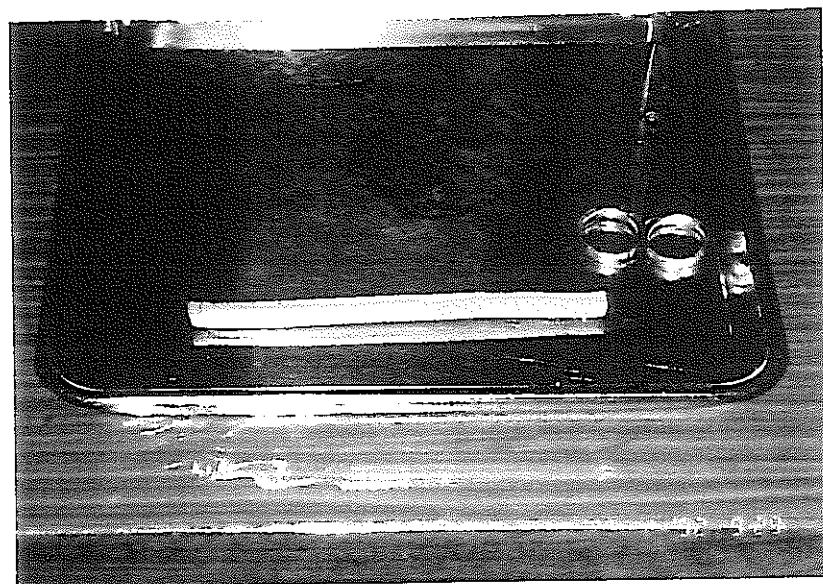


写真7 大気中に3時間置いておいたリチウム

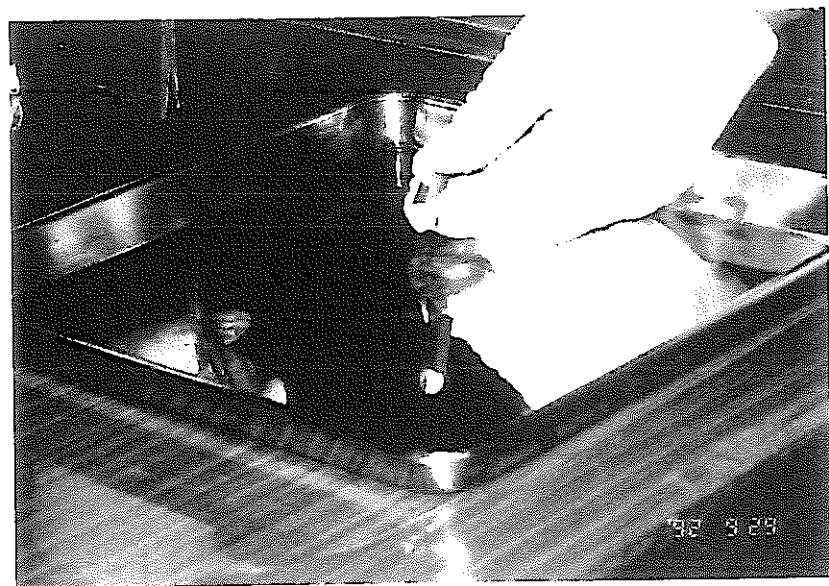


写真8 同上のリチウムの切断面

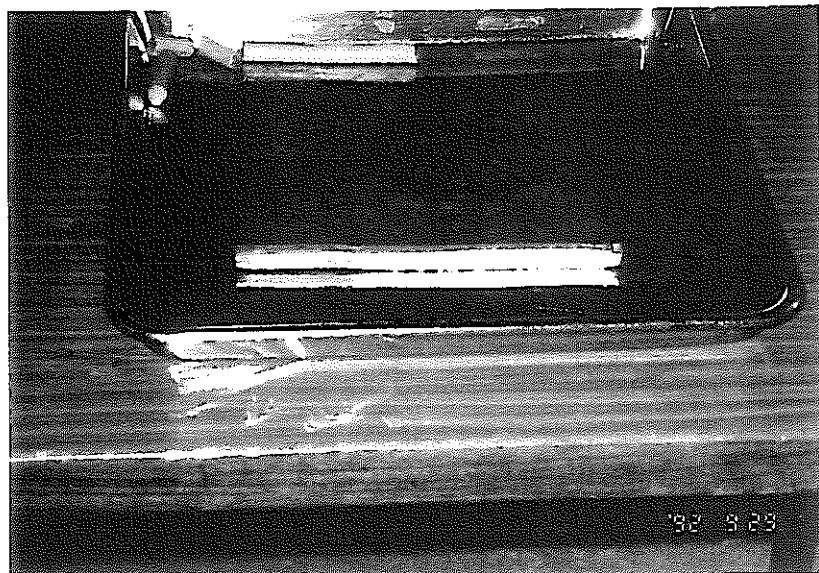


写真9 窒素中に3時間置いておいたリチウム

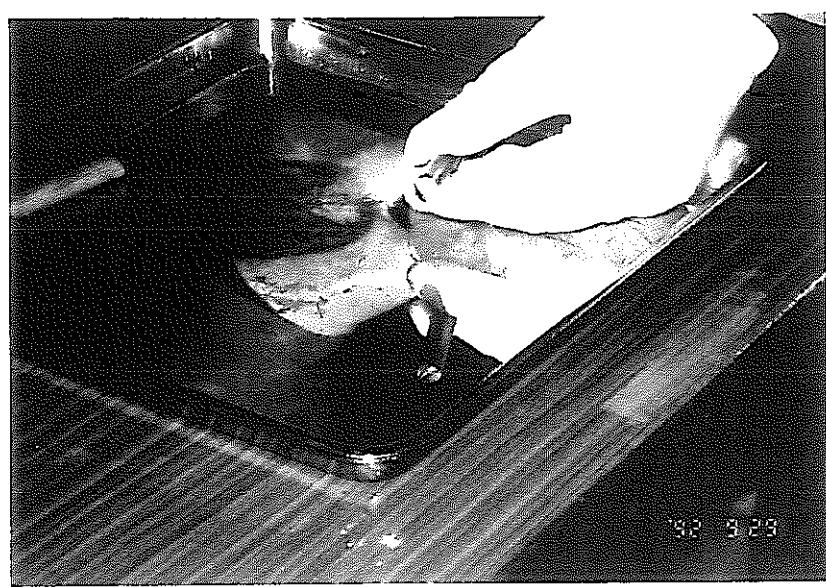


写真10 同上のリチウムの切断面

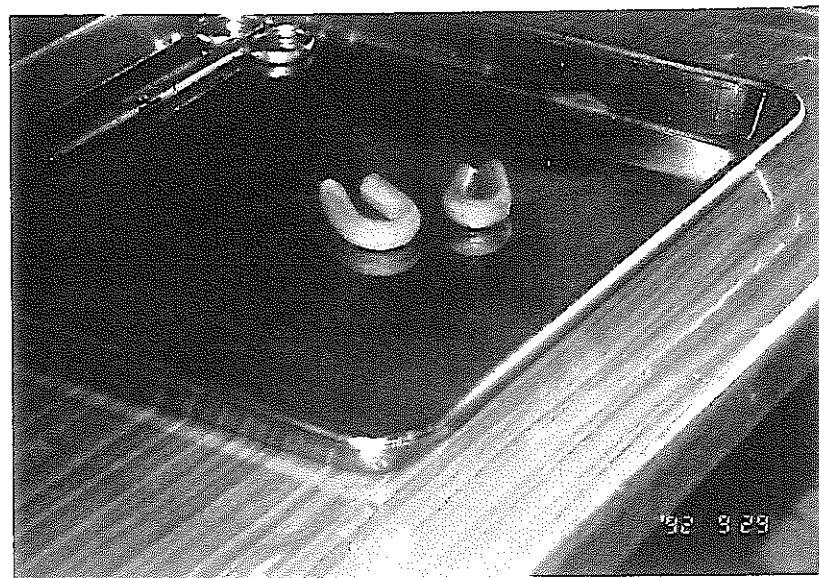


写真11 3時間放置後のリチウムを曲げた状態

左：大気中 3時間

右：窒素中 3時間

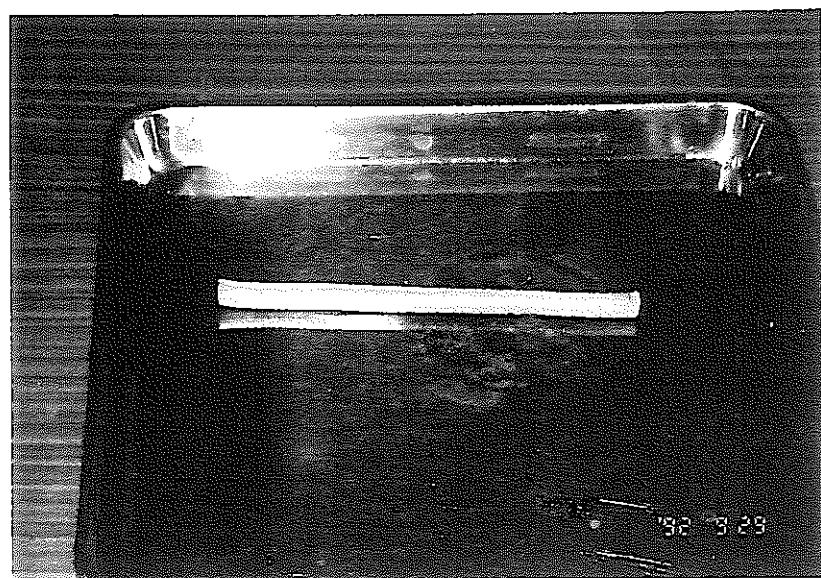


写真12 大気中に5時間置いておいたリチウム



写真13 同上のリチウムの切断面

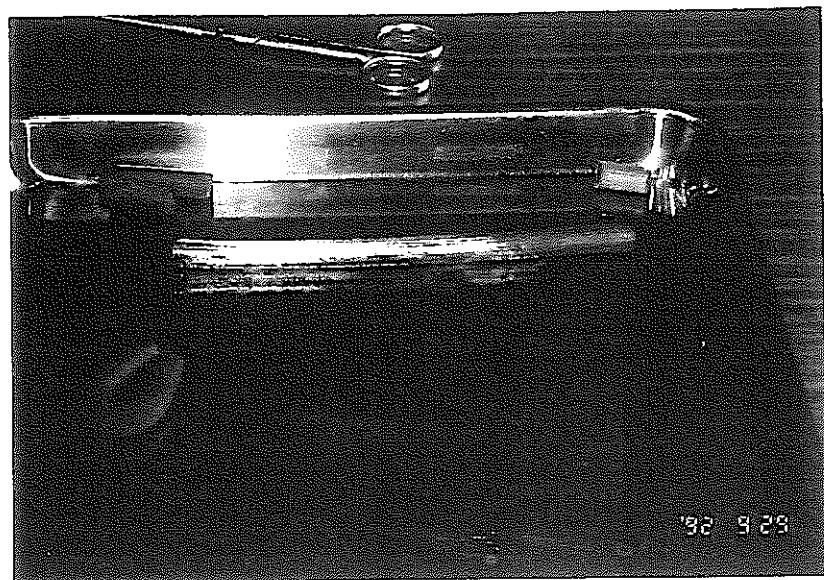


写真14 窒素中に5時間置いておいたリチウム

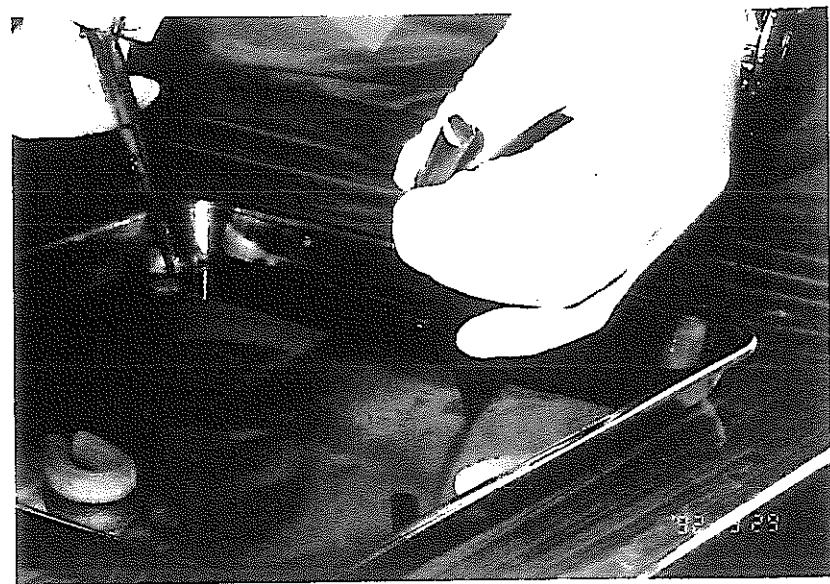


写真15 同上のリチウムの切断面

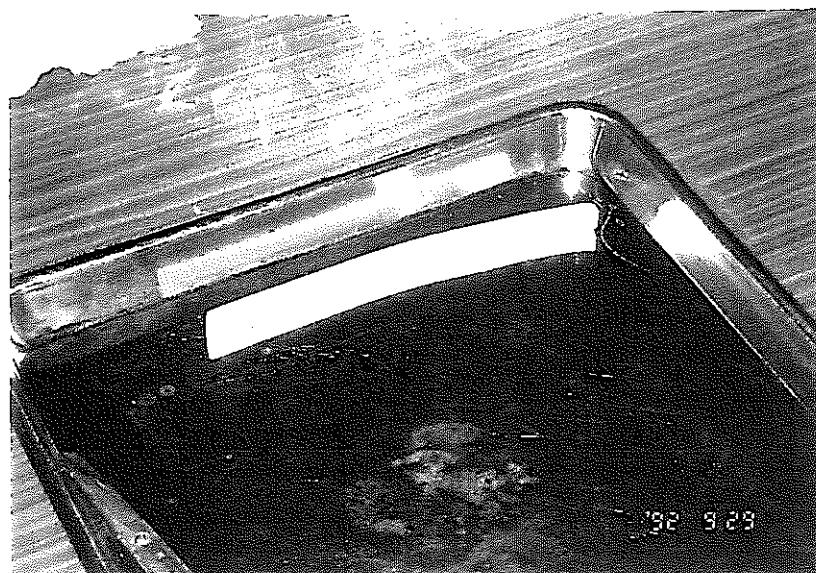


写真16 大気中に24時間置いておいたリチウム

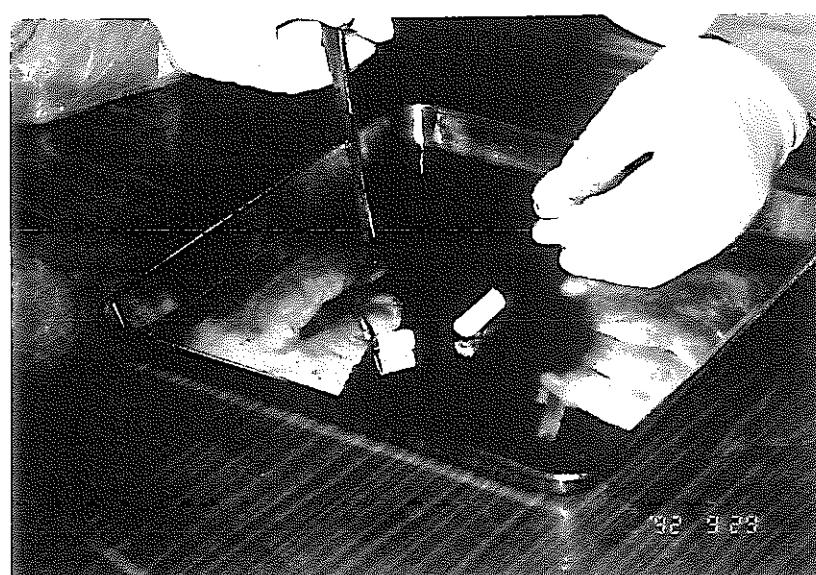


写真17 同上のリチウムの切断面

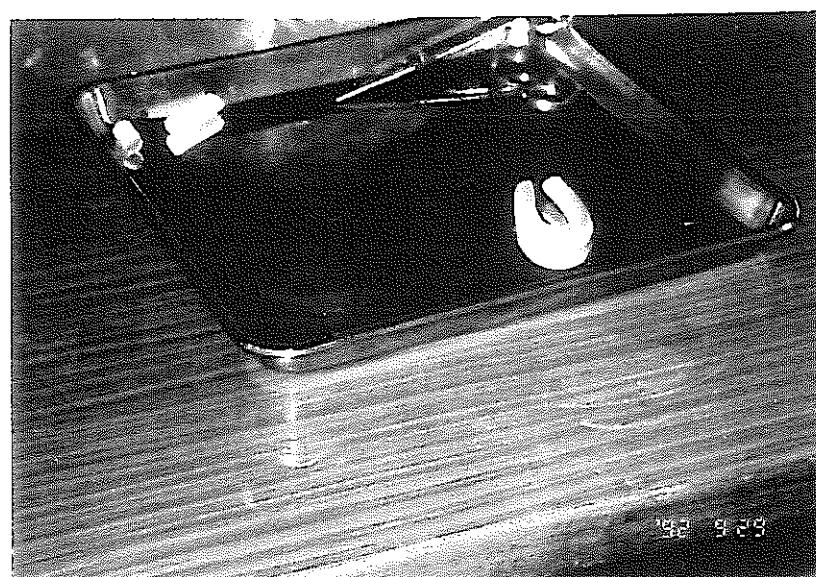


写真18 同上のリチウムを曲げた状態

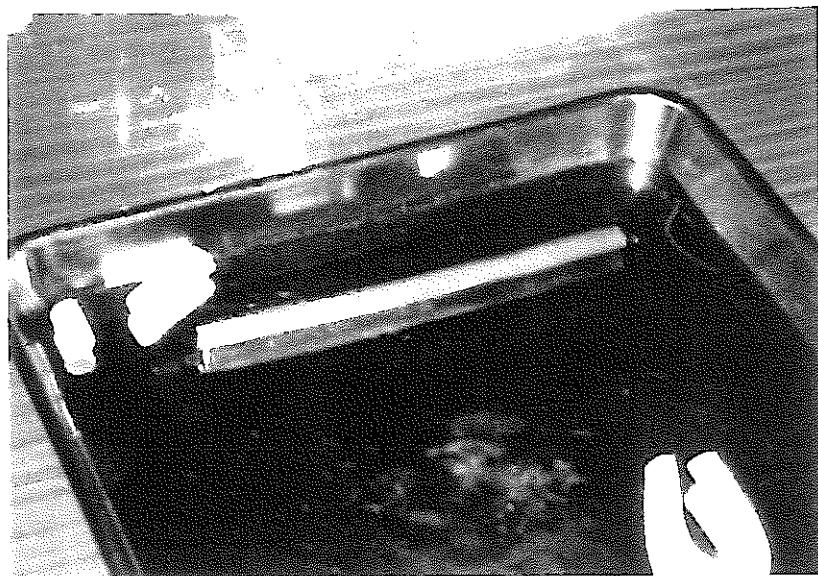


写真19 窒素中に24時間置いておいたリチウム（上）

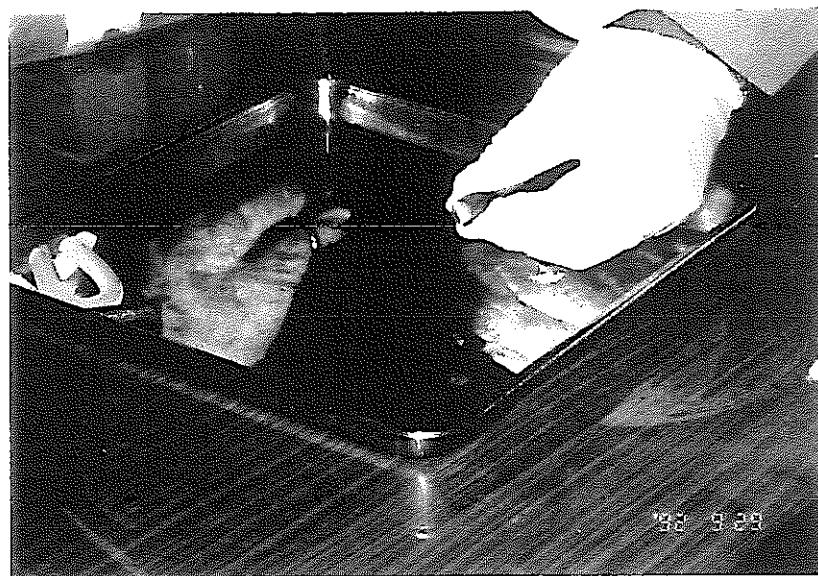


写真20 同上のリチウムの切断面

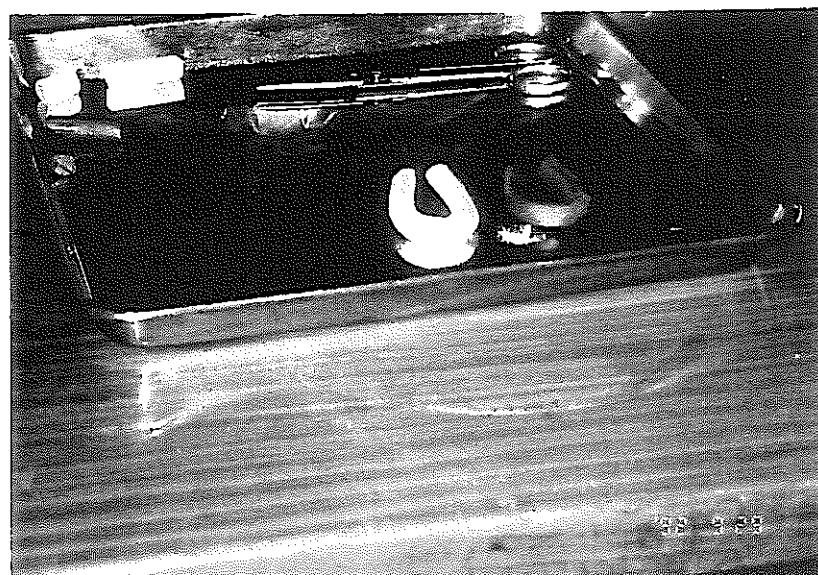


写真21 同上のリチウムを曲げた状態（右）

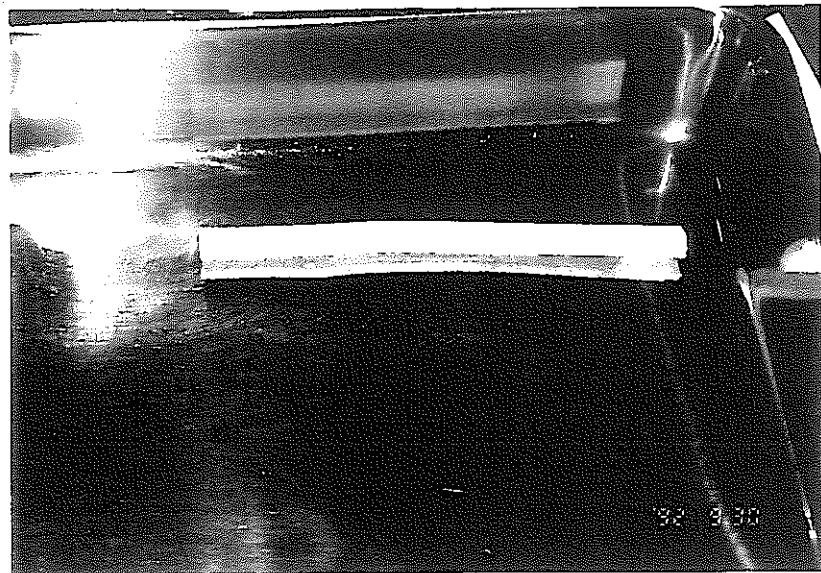


写真22 大気中に48時間置いておいたリチウム

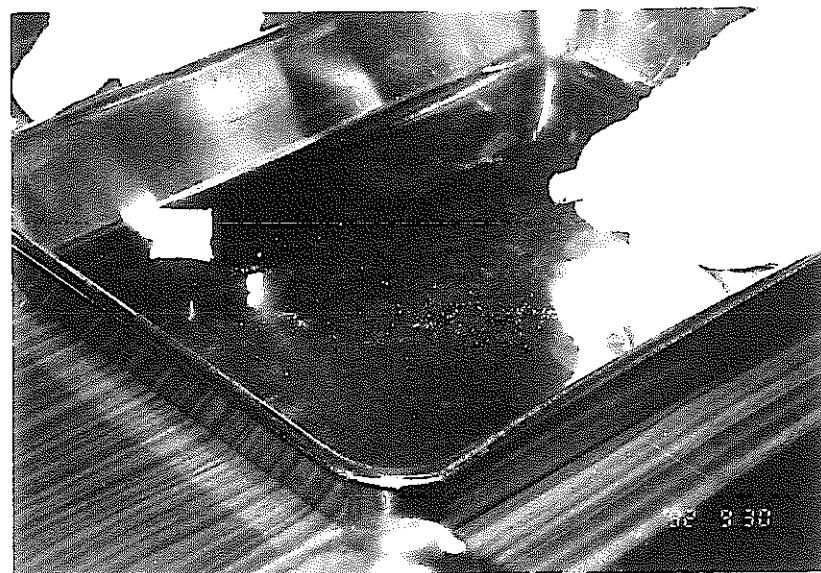


写真23 同上のリチウムの切断面

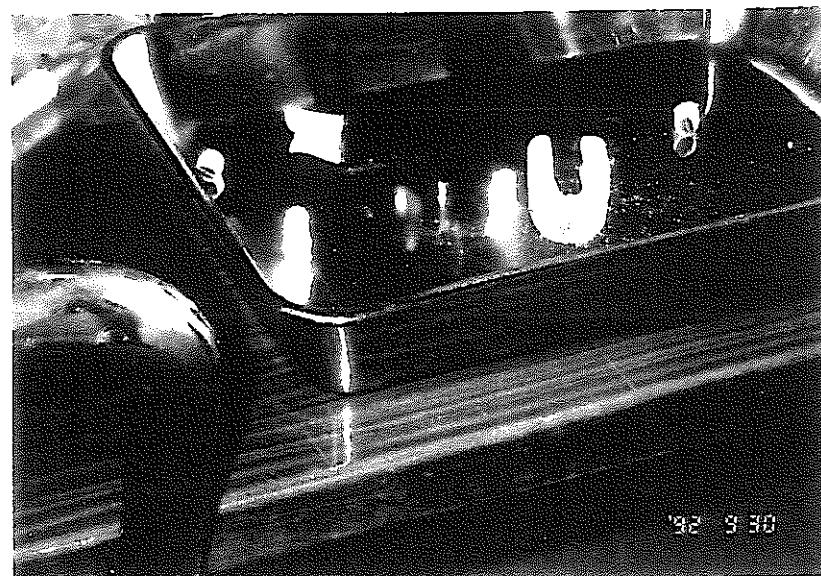


写真24 同上のリチウムを曲げた状態



写真25 窒素中に48時間置いておいたリチウム（下）

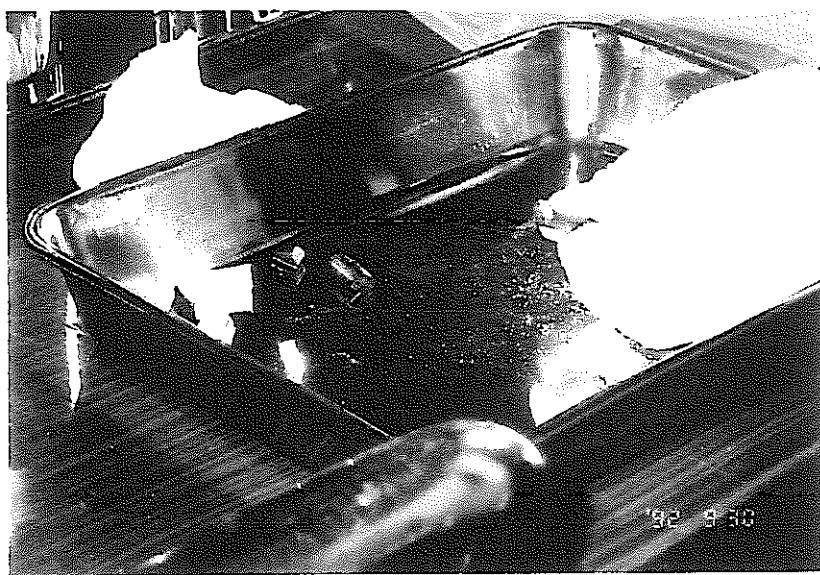


写真26 同上のリチウムの切断面



写真27 同上のリチウムを曲げた状態（右）

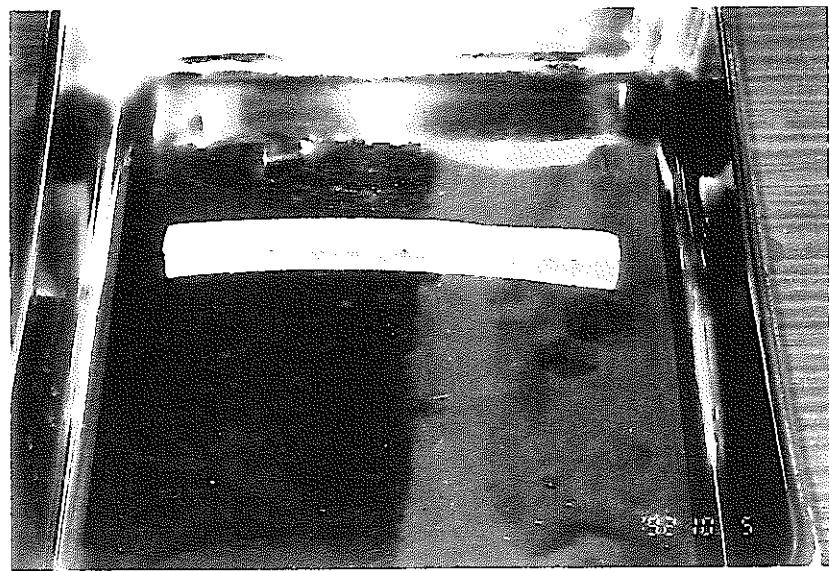


写真28 大気中に1週間置いておいたリチウム



写真29 同上のリチウムの切断面



写真30 窒素中に1週間置いておいたリチウム

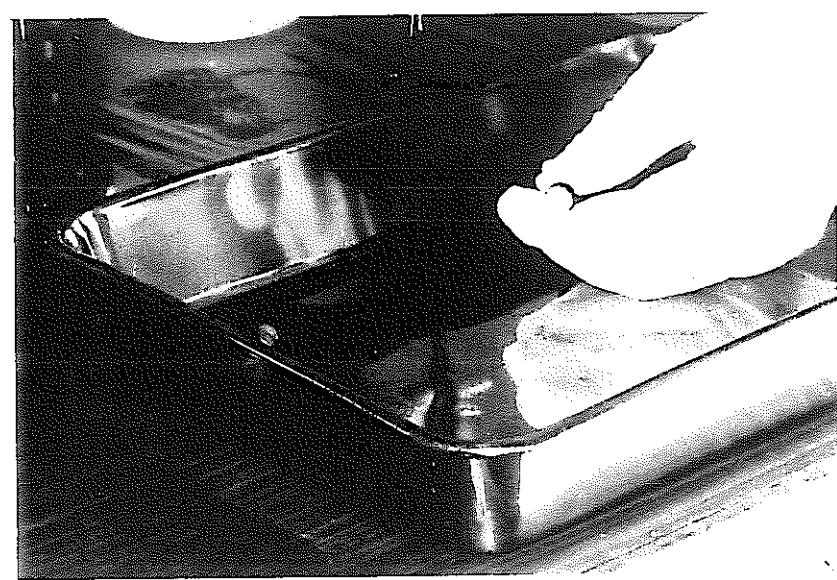


写真31 同上のリチウムの切断面

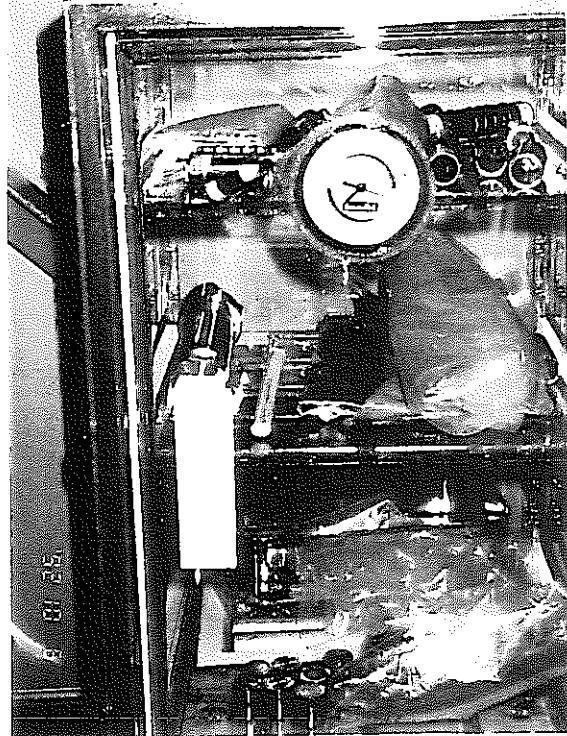


写真32(1) 5日間デシケータ内に入れておいたリチウム

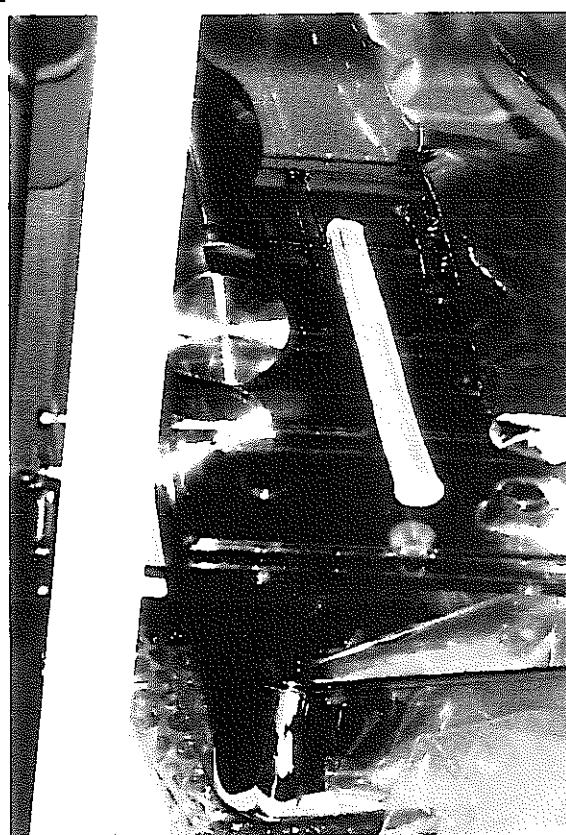


写真32(2) 同上の拡大

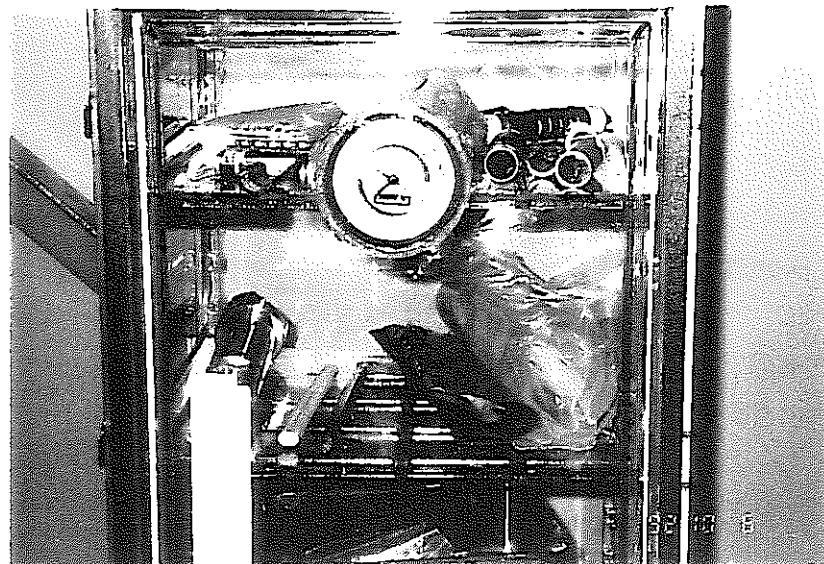


写真33 5日間デシケータ内に入れておいたリチウム（左）と  
新たに入れたリチウム（右）

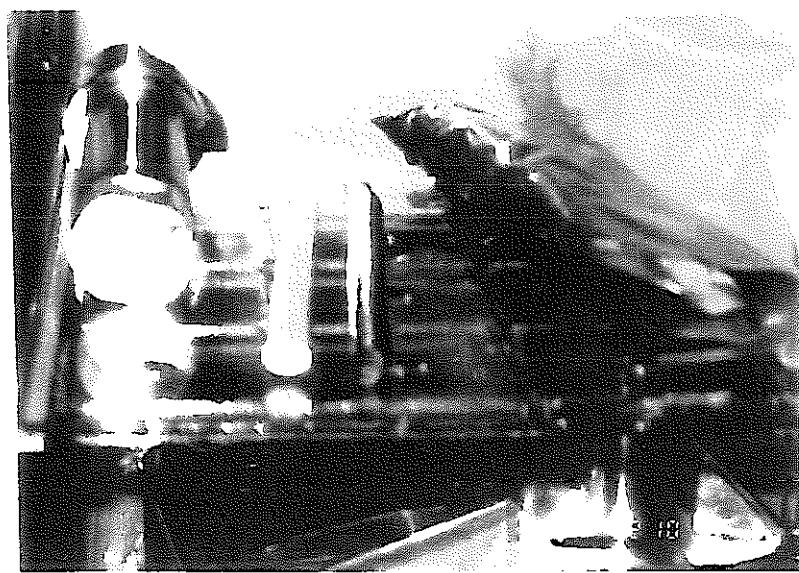


写真33 同上の拡大

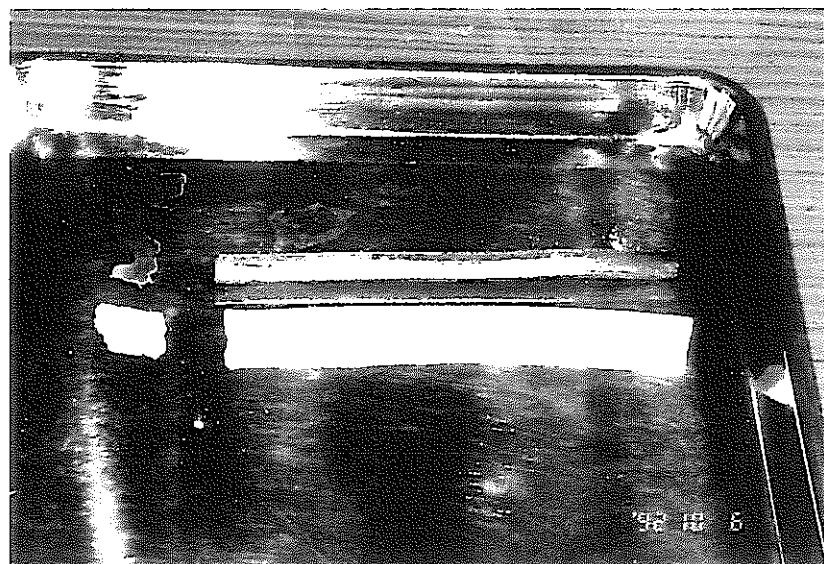


写真34 大気中（下），窒素中（上）に8日間置いておいたリチウム

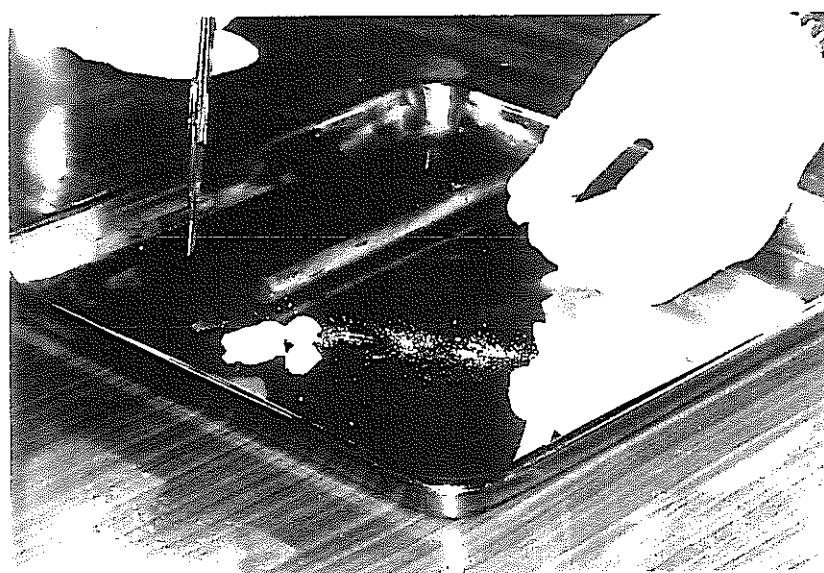


写真35 同上大気中保管リチウムの切断面

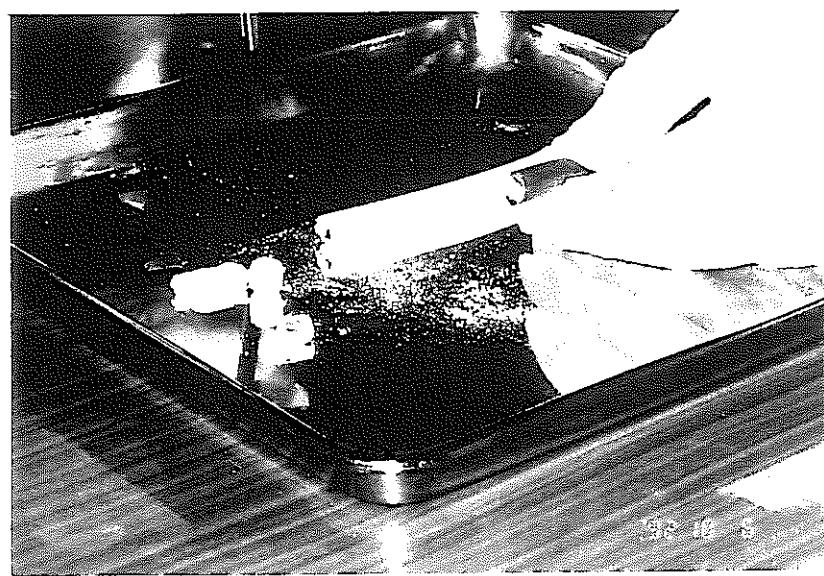


写真36 同上窒素中保管リチウムの切断面

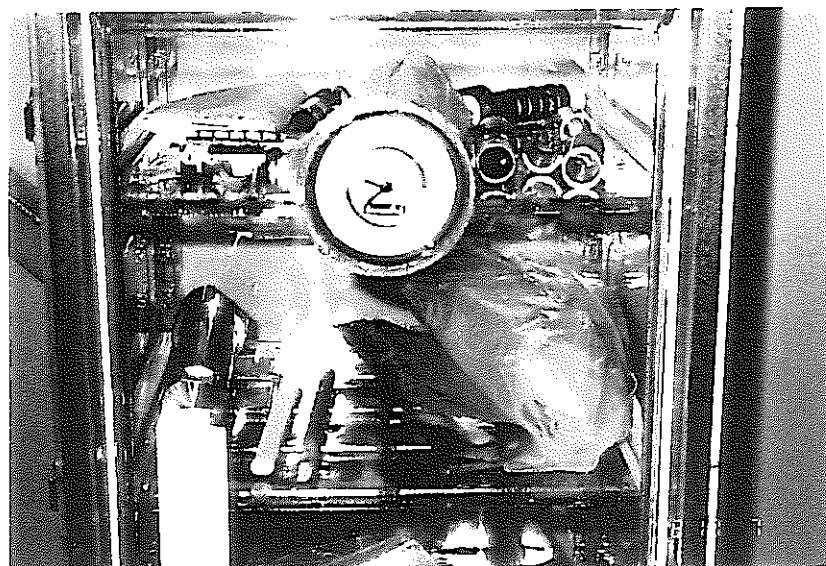


写真37(1) デシケータ内に 6 日間（左）及び 1 日（右）入れておいたリチウム

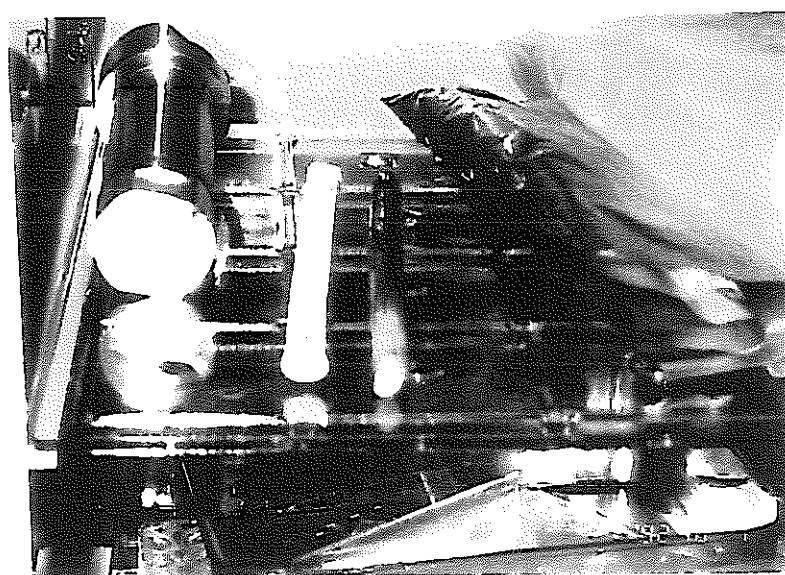


写真37(2) 同上の拡大

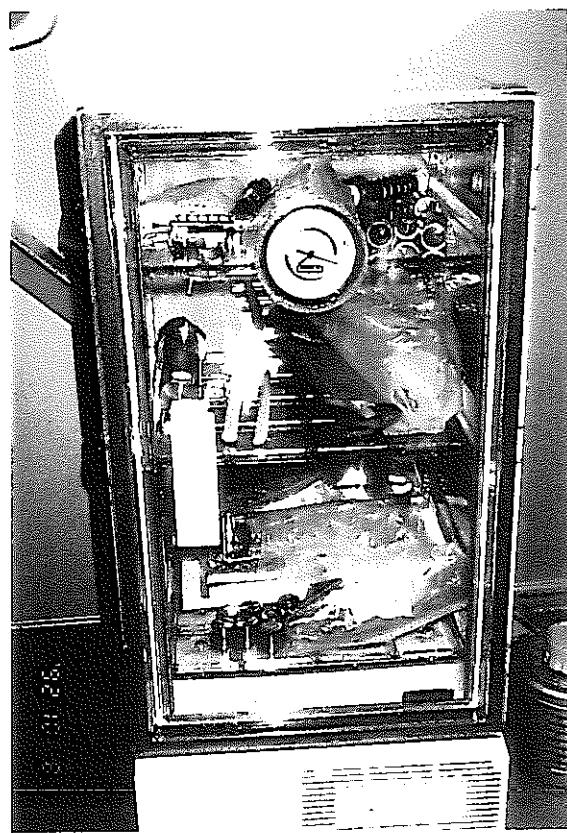
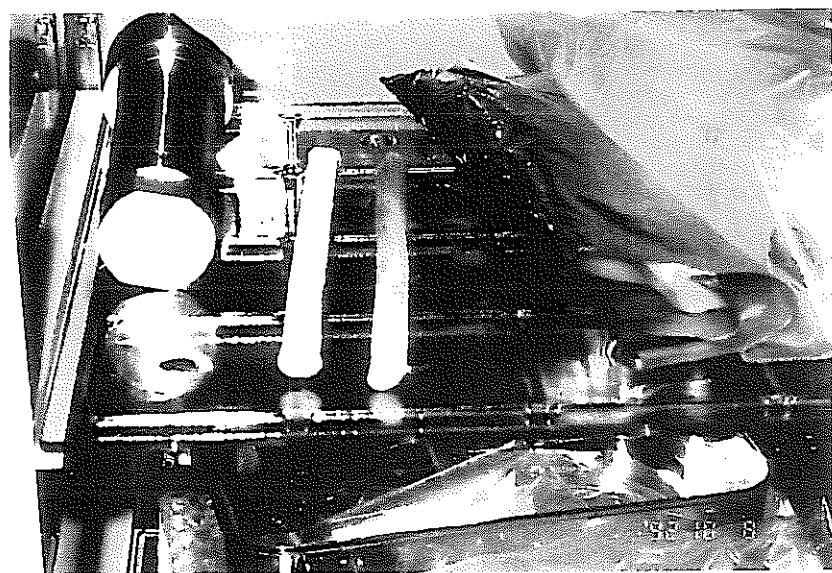


写真38(1) デシケータ内に 7 日間（左）及び 2 日間入れておいたリチウム



写真(2) 同上の拡大

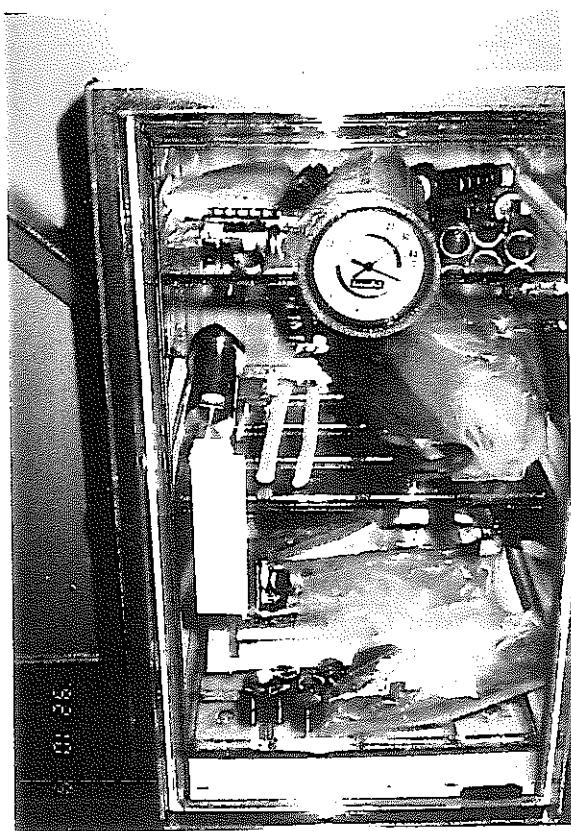


写真39(1) デシケータ内に 8 日間（左）及び 2 日間入れておいたリチウム

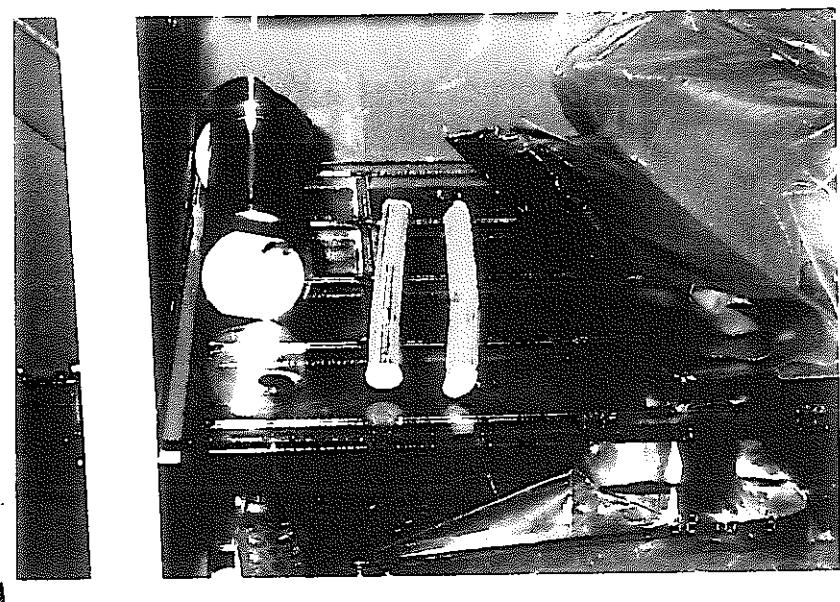


写真39(2) 同上の拡大

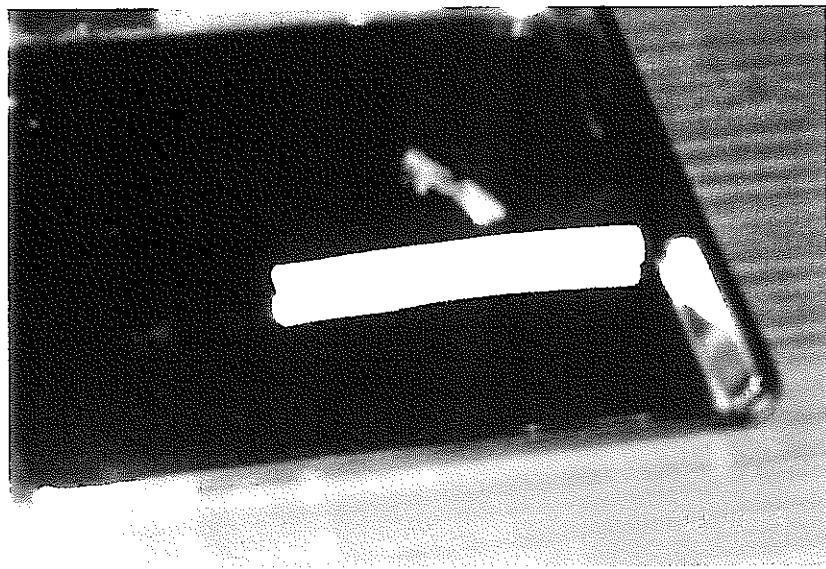


写真40 大気中に10日間置いておいたリチウム

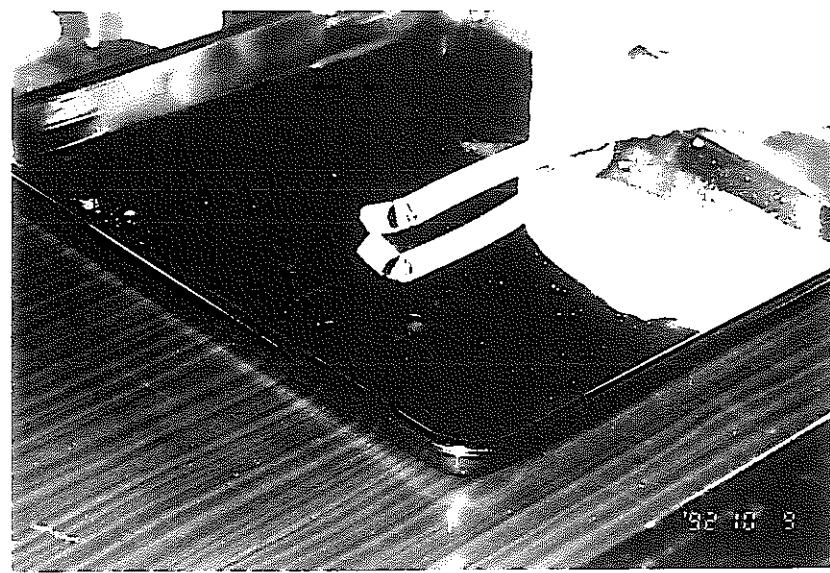


写真41 同上のリチウムを曲げた状態

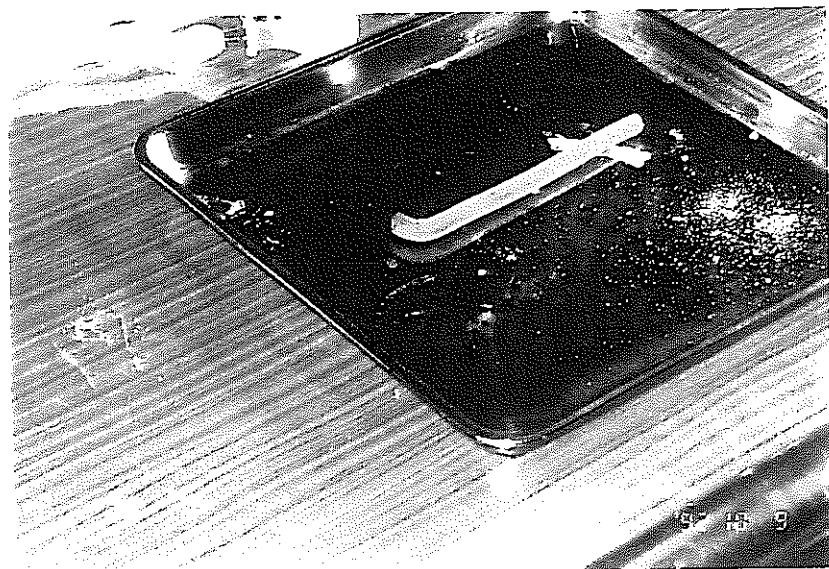


写真42 窒素中に10日間置いておいたリチウム



写真43 同上のリチウムの切断面

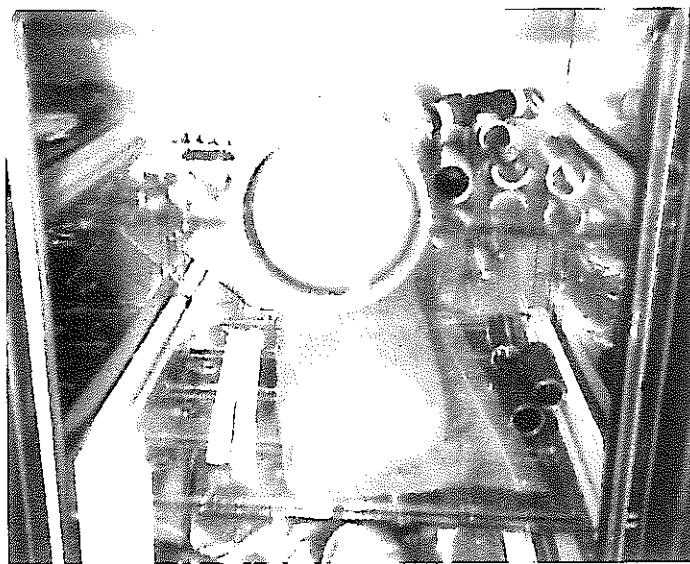


写真44 デシケータ内に保管したリチウム  
左22日間、右16日間

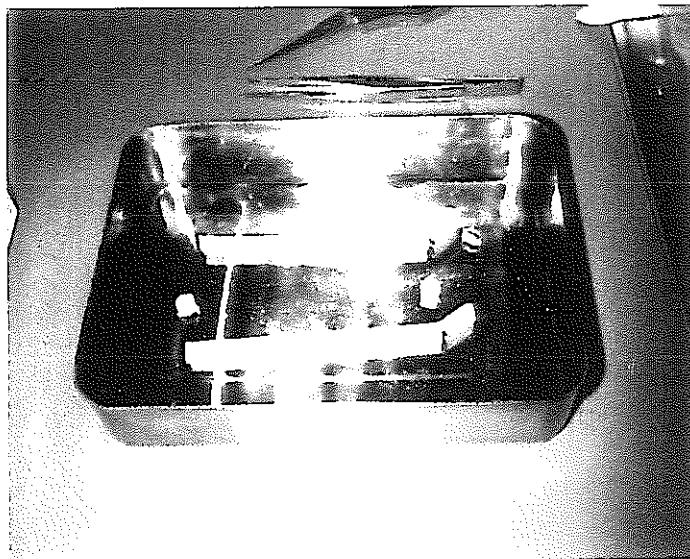


写真45 デシケータ内に保管しておいたリチウムを曲げたところ。割れが入った

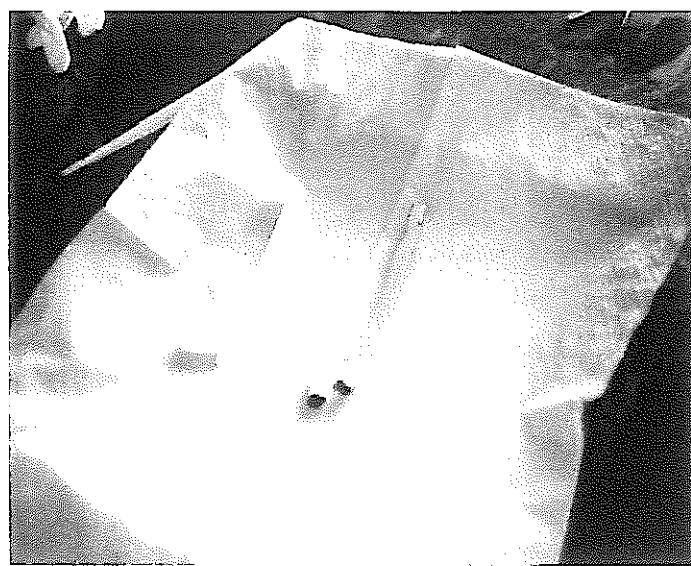


図46 大気中（左）及び窒素中（右）で保管したリチウムを曲げたところ。大気中は表面に割れが入り、窒素中は破断した。

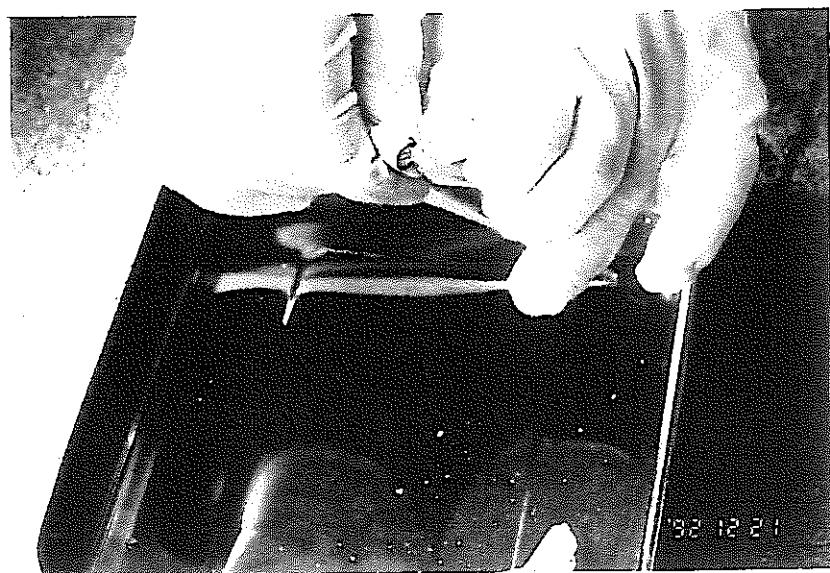


写真47 大気中に84日間置いておいたリチウム。表面から  
1～2 mmは反応し、水酸化物になっているが、内  
部はリチウムのまま。



写真48 窒素中に84日間置いておいたリチウム。反応は  
内部まで進行し、断面全体が茶褐色に変色して  
いる。

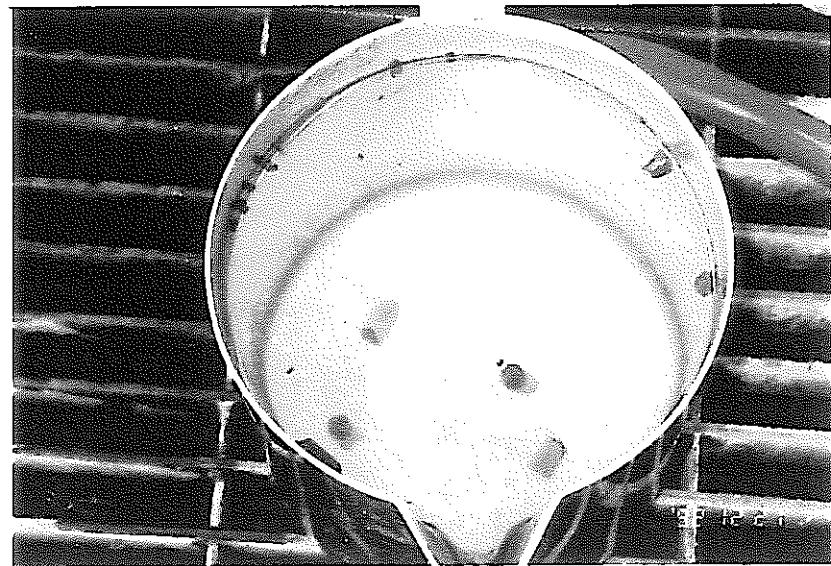


写真49 上述の窒素中リチウム。比重は1前後になっており、反応が内部まで進んでいることが分かる。

Li の比重 0.5

$\text{Li}_3\text{N}$  の比重 1.28

添付資料 2

## リチウム反応試験（2）

1. 日時 1992年10月29～1993年2月2日

2. 試験場所 材料開発室第一試験室、ナトリウム処理室

3. 試験実施者 浅田、河井

## 4. 試験目的

- ① リチウムの大気中、窒素中及び乾燥空气中での反応速度を調べる。

## 5. 試験結果

## 5.1 試験Ⅰ

(1) 10月29日～

- ① アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、リチウム約2g 6個をそれぞれビニール袋に入れ、ポリシーラで密封（写真1）。

グローブボックス内雰囲気条件

酸素濃度 3 ppm

露点 -56°C (水分18 ppm)

## ② 各リチウムの重量を測定

試験No.	重量
D-1	2.03 g
D-2	2.13 g
A-1	2.17 g
A-2	2.01 g
N-1	2.26 g
N-2	2.23 g

- ③ ビニール袋を開封し、以下の雰囲気中にリチウムを保管。

デシケータ（材料開発室第一試験室）内 2個 (D-1, 2 /写真2)

温度 28°C、 湿度 10%

大気中（ナトリウム処理室）

2個（A-1, 2／写真3）

窒素雰囲気中

2個（N-1, 2／写真4）

## 5.2 試験II

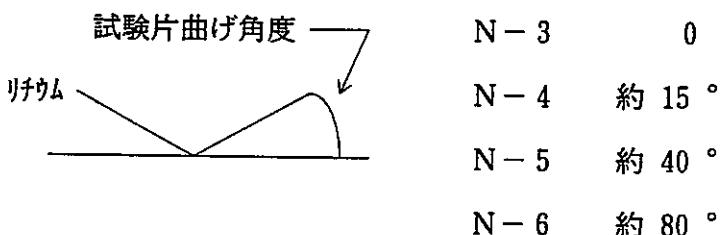
(1) 11月30日～

試験Iで、リチウム棒が真っ直ぐのものと、曲げたものとでは、窒化の進行状態に差が生じたため、リチウム棒の曲げ角度を変えた試料を用いて再確認する。

- ① 大気中で、リチウムを約2gの長さに切り、重量を測定。

試験No.	初期重量
-------	------

N-3	2.30 g
N-4	2.26 g
N-5	2.31 g
N-6	2.41 g



- ② 重量測定後、窒素雰囲気のボックス内に試料を挿入。以降、定期的に重量変化を測定。

(2) 10月30日~

各試験片の重量を継続的に測定。測定時間は試験を開始した午後3時を標準とした。

日時	天候	経過時間 (hr)	重量(重量増)(g)						写 真
			D-1	D-2	A-1	A-2	N-1	N-2	
10/29	雨	—	2.03	2.13	2.17	2.01	2.26	2.23	2-4
10/30	曇	24	2.07 (0.04)	2.19 (0.06)	2.28 (0.11)	2.12 (0.11)	2.26 (0.0)	2.46 (0.23)	5, 6
10/31	晴								
11/1	晴								
11/2	晴	96	2.34 (0.31)	2.45 (0.32)	2.55 (0.38)	2.36 (0.35)	2.24 (-0.02)	3.74 (1.51)	7, 8
11/3	晴								
11/4	晴	144	2.40 (0.37)	2.52 (0.39)	2.73 (0.56)	2.53 (0.52)	2.26 (0.0)	3.79 (1.56)	
11/5	晴								
11/6	曇	192	2.45 (0.42)	2.57 (0.44)	2.91 (0.74)	2.68 (0.67)	2.26 (0.0)	3.80 (1.57)	
11/7	曇								
11/8	曇								
11/9	曇	264	2.50 (0.47)	2.61 (0.48)	3.06 (0.89)	2.81 (0.80)	2.25 (-0.01)	3.81 (1.58)	
11/10	雨								
11/11	晴	312	2.52 (0.49)	2.63 (0.50)	3.17 (1.00)	2.90 (0.89)	2.24 (-0.02)	3.81 (1.58)	
11/12	晴								

## 各試験片の重量測定結果（つづき）

日時	天候	経過時間 (hr)	重量(重量増)(g)						写真
			D-1	D-2	A-1	A-2	N-1	N-2	
11/13	曇	360	2.54 (0.51)	2.65 (0.52)	3.27 (1.10)	2.99 (0.98)	2.26 (0.0)	3.83 (1.60)	
11/14	晴								
11/15	晴								
11/16	晴	432	2.56 (0.53)	2.68 (0.55)	3.40 (1.23)	3.11 (1.10)	3.74 (1.48)	3.82 (1.59)	9,10
11/17	曇								
11/18	晴	480	2.58 (0.55)	2.69 (0.56)	3.49 (1.32)	3.21 (1.20)	3.80 (1.54)	3.82 (1.59)	
11/19	晴								
11/20	雨	528	2.60 (0.57)	2.71 (0.58)	3.60 (1.43)	3.34 (1.33)	3.82 (1.56)	3.83 (1.60)	
11/21	曇								
11/22	晴								
11/23	晴								
11/24	晴	624	2.62 (0.59)	2.73 (0.60)	3.72 (1.55)	3.49 (1.48)	3.83 (1.57)	3.84 (1.61)	
11/27	晴	696	2.63 (0.60)	2.74 (0.61)	3.80 (1.63)	3.60 (1.59)	3.85 (1.59)	3.86 (1.63)	
11/30	晴	768	2.64 (0.61)	2.75 (0.62)	3.88 (1.71)	3.70 (1.69)	3.84 (1.58)	3.85 (1.62)	

## 各試験片の重量測定結果（つづき）

日時	天候	経過時間 (hr)	重量(重量増)(g)						写真
			D-1	D-2	A-1	A-2	N-1	N-2	
12/2	晴	816			3.97	3.80	3.83	3.83	
					(1.80)	(1.79)	(1.57)	(1.60)	
12/4	晴	864	2.65	2.77	4.02	3.87	3.83	3.84	
			(0.62)	(0.64)	(1.85)	(1.86)	(1.57)	(1.61)	
12/7	曇	936			4.13	3.99	3.84	3.83	
					(1.96)	(1.98)	(1.58)	(1.60)	
12/11	晴	1032	2.68	2.80	4.33	4.24	3.86	3.84	
			(0.65)	(0.67)	(2.16)	(2.23)	(1.60)	(1.61)	
12/14	晴	1104	2.70	2.81	4.44	4.33	3.85	3.85	
			(0.67)	(0.68)	(2.27)	(2.32)	(1.59)	(1.60)	
12/17	晴	1176			4.52	4.43	3.86	3.85	
					(2.35)	(2.42)	(1.60)	(1.60)	
12/22	晴	1296	2.71	2.81	4.72	4.62	3.87	3.86	
			(0.68)	(0.68)	(2.55)	(2.61)	(1.61)	(1.61)	
1993									
1/5	晴	1632	2.72	2.83	5.21	5.09	3.86	3.86	
			(0.69)	(0.70)	(3.04)	(3.08)	(1.60)	(1.61)	
1/28	曇	2184			6.15	5.88	3.86	3.85	14
					(3.98)	(3.87)	(1.60)	(1.60)	
2/2		2299	2.80	2.92	6.28	5.98	3.86	3.85	
			(0.77)	(0.79)	(4.11)	(3.97)	(1.60)	(1.60)	

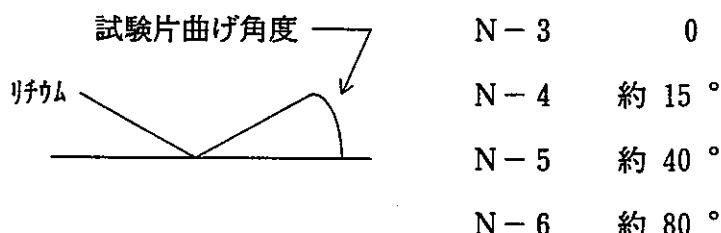
(2) 11月30日~

各試験片の重量を継続的に測定。測定時間は試験を開始した午後3時を標準とした。

試験条件 真空雰囲気中

試験片 10φのリチウム棒

初期重量 約2g



日時	経過時間 (hr)	重量(重量増)(g)				写真	備考
		N-3	N-4	N-5	N-6		
11/30	—	2.30	2.26	2.31	2.41	11	
12/1	24	2.29 (-0.01)	2.26 (0.00)	2.30 (-0.01)	2.41 (0.00)		表面黒色。濡れてい る感じ
12/2	48	2.29 (-0.01)	2.25 (-0.01)	2.30 (-0.01)	2.90 (0.49)		N-6:乾いて、ひび割 れあり
12/3	72	2.29 (-0.01)	2.26 (0.00)	2.29 (-0.02)	3.42 (1.01)		
12/4	96	2.30 (0.00)	2.27 (0.01)	2.32 (0.01)	3.87 (1.47)		
12/7	168	2.29 (-0.01)	2.26 (0.00)	2.31 (0.00)	4.06 (1.65)		
12/8	192	2.30 (0.00)	2.26 (0.00)	2.30 (-0.01)	4.08 (1.67)		
12/9	216	2.30 (0.00)	2.73 (0.47)	2.31 (0.00)	4.10 (1.69)		

## 重量測定結果( つづき)

日時	経過時間 (hr)	重量(重量増)(g)				写真	備考
		N-3	N-4	N-5	N-6		
12/10	240	2.31 (0.01)	3.77 (1.51)	2.30 (-0.01)	4.09 (1.68)	12	
12/11	264	2.80 (0.50)	3.82 (1.55)	2.57 (0.26)	4.09 (1.68)		N-4 に大きな割れあり
12/14	336	3.91 (1.61)	3.86 (1.60)	3.91 (1.60)	4.11 (1.70)		全てに割れあり
12/15	360	3.94 (1.64)	3.86 (1.60)	3.92 (1.61)	4.11 (1.70)		N-3 の一部白色に。 全体的に白い粉をふいた状態。
12/17	408	3.93 (1.63)	3.86 (1.60)	3.92 (1.61)	4.11 (1.70)		
12/22	528	3.93 (1.63)	3.86 (1.60)	3.92 (1.61)	4.10 (1.69)		
1993							
1/5	864	3.94 (1.64)	3.88 (1.62)	3.93 (1.62)	4.13 (1.72)		
1/28	1416	3.94 (1.64)	3.88 (1.62)	3.93 (1.62)	4.12 (1.71)	14	
2/2	1531	3.95 (1.65)	3.88 (1.62)	3.93 (1.62)	4.12 (1.71)		

(2) 1993年2月2日

反応の進んだ試験片の寸法を測定。各試験片の2300時間経過後の直徑は次の通り。

2300時間経過後直徑 (mm)

初期値 10.0mm

試験片 No.	左端	中央	右端	平均	グループ平均
D - 1		10.25			
		10.15		10.2	
D - 2	10.05				
	10.3			10.2	10.2
A - 1	12.2	11.7	12.3		
	11.4	11.2	10.9	11.6	
	11.85		11.7		
	11.35		11.5	11.6	11.6
N - 1	9.7	9.8	9.9		
	9.35	9.25	9.65	9.6	
	9.95		9.9		
	9.45		9.35	9.7	
N - 3	9.9	9.85	9.85		
	9.3	9.1	9.45	9.6	
N - 4	9.8		9.7		
	9.55		9.55	9.7	
N - 5	9.6		9.6		
	9.55		9.45	9.6	
N - 6	9.4		9.4		
	9.7		9.75	9.6	9.6



写真 1 リチウム反応試験用試料  
1ヶ約 2 g

1992. 10. 29

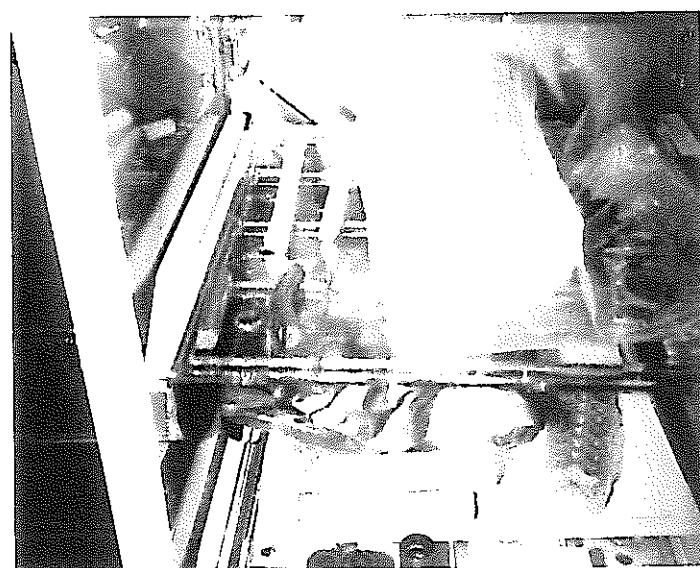


写真 2 デシケータ内に入れたリチウム反応測定用試料  
左 : 2.03 g, 右 : 2.13 g

1992. 10. 29

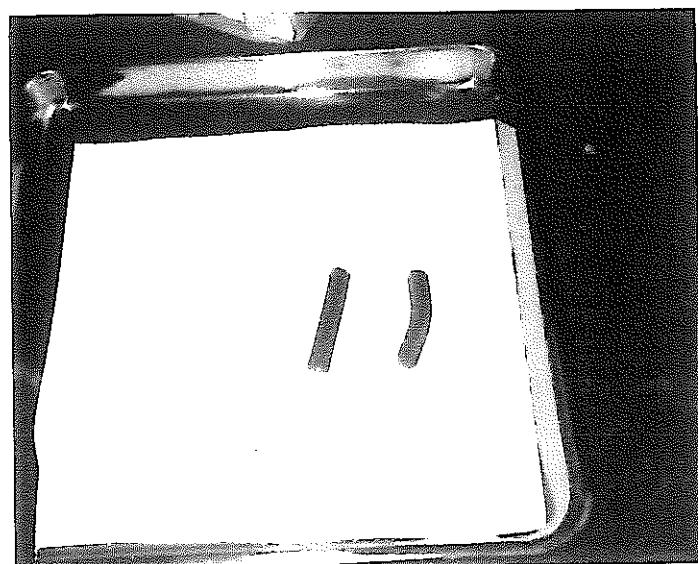


写真3 大気中保管リチウム反応測定用試料  
左: 2.17 g 右: 2.01 g

1992. 10. 29

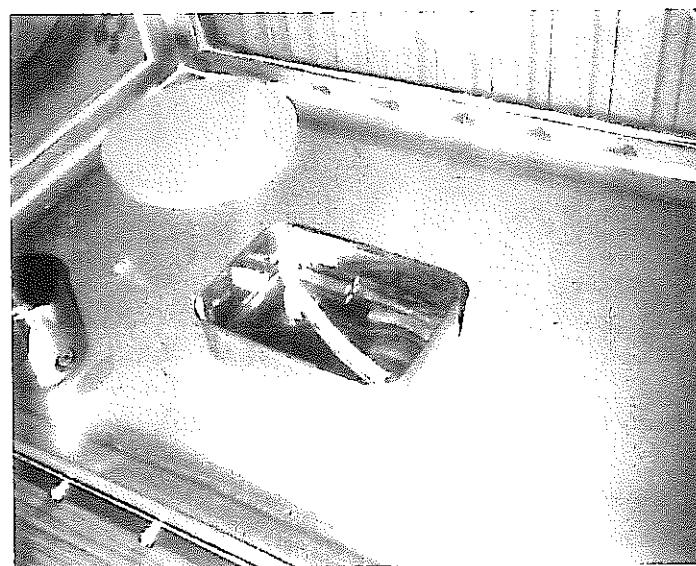


写真4 窒素中保管リチウム反応測定用試料  
左: 2.26 g, 右: 2.23 g

1992. 10. 29

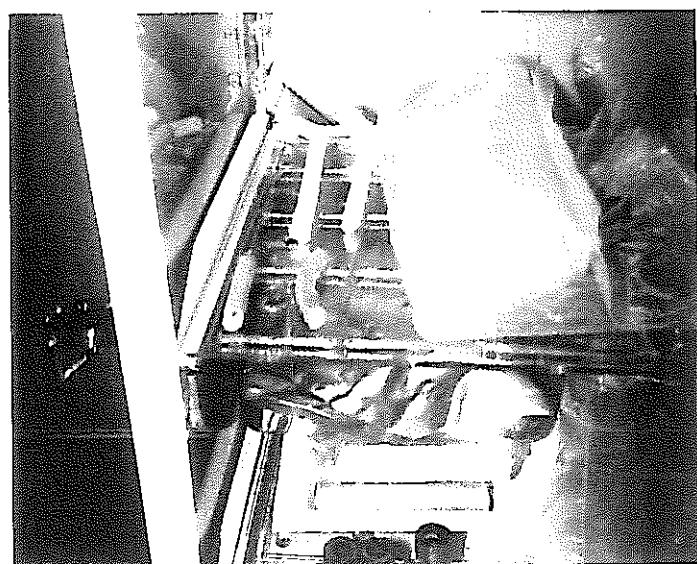


写真5 1日後のデシケータ内リチウム  
重量増 左: 0.04 g 右: 0.06 g

1992. 10. 30

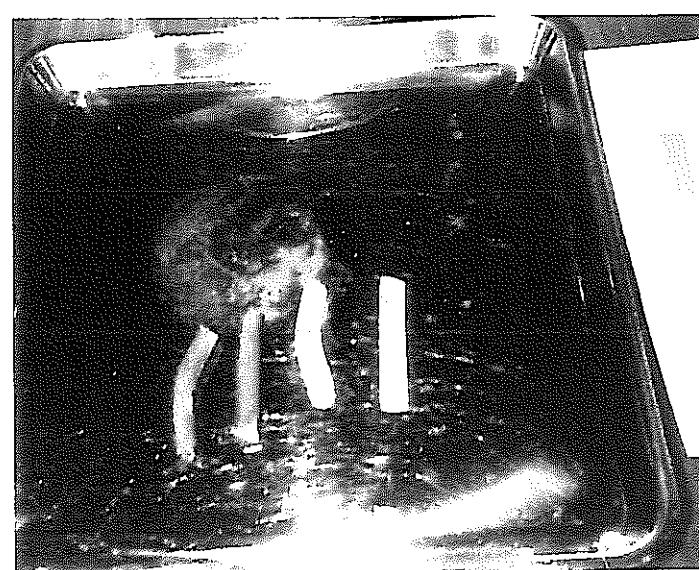


写真6 1日後の窒素中（左側2ヶ）と大気中のリチウム  
重量増 左から0.21 g, 0 g, 0.11 g, 0.11 g

1992. 10. 30



写真 7 デシケータ内に 4 日間置いたリチウム  
增量 左 : 0.31 g 右 : 0.32 g

1992. 11. 2

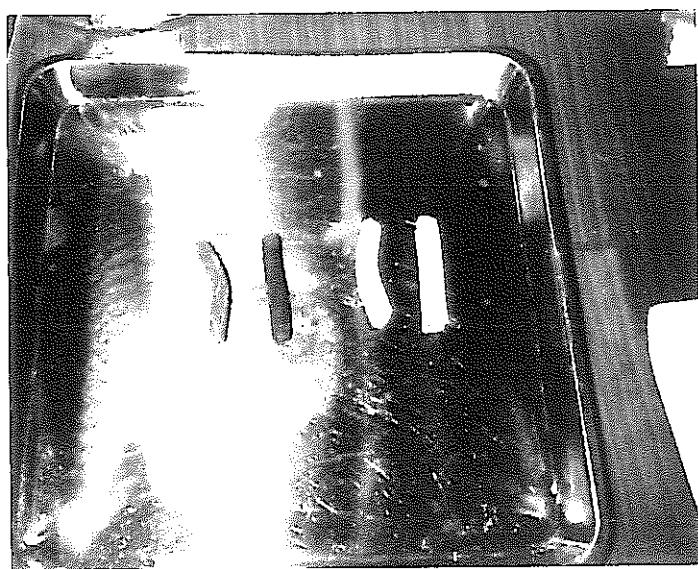


写真 8 窒素中（左 2 個）, 大気中（右 2 個）に 4 日間置いたリチウム  
增量 左から 1.51 g, -0.02 g, 0.35 g, 0.38 g

1992. 11. 2

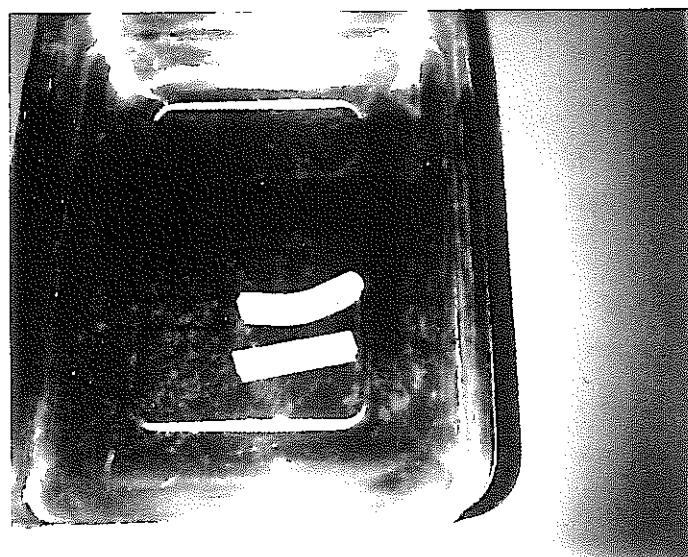


写真9 デシケータ内18日目の試料

1992. 11. 16



写真10 18日目の試料

左：大気中、右：窒素中。前回測定時まで重量増の  
なかった右上のものが、黒から茶褐色に変り重量が  
急増していた。また表面にはき裂が生じていた。

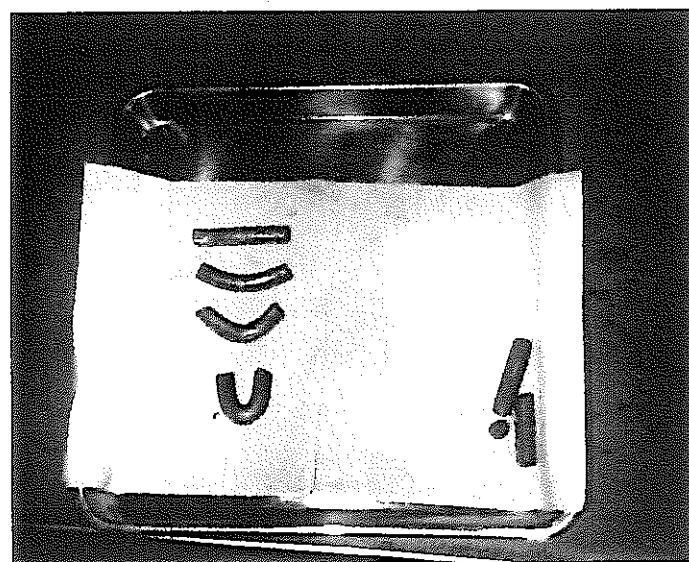


写真11 N<sub>2</sub>中試験用 Li 試料（左側 4 個）  
曲げ角度を変えて窒化速度を測定する。

1992. 11. 30

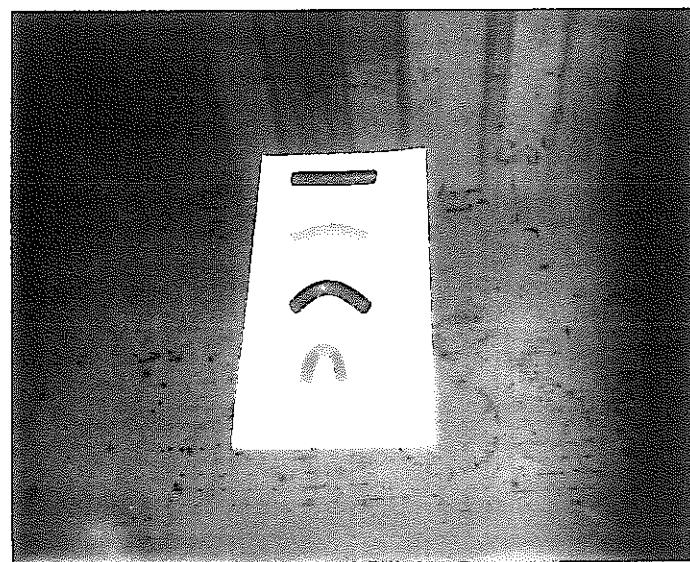


写真12 窒素雰囲気中、10日保管後のリチウム。上から  
2番目と4番目が窒化が進んでいる。

1992. 12. 10

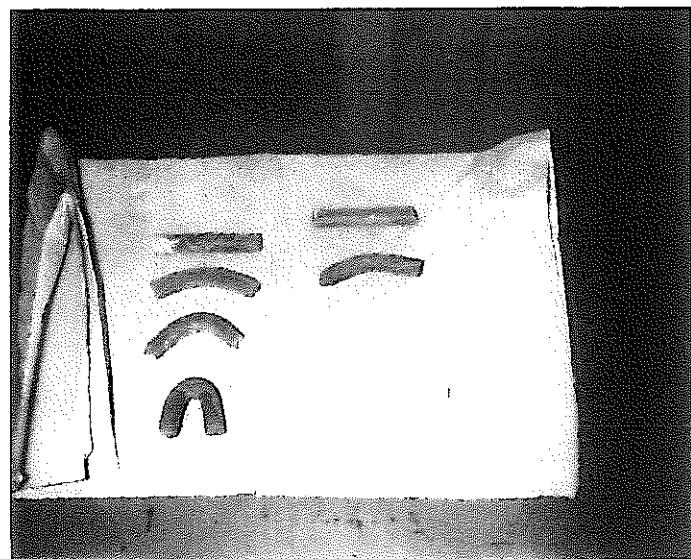
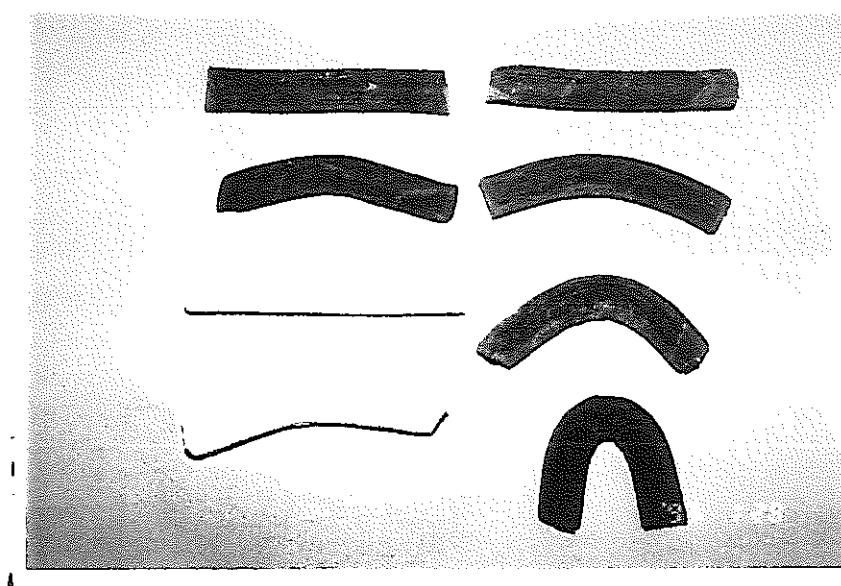


写真13 窒素中及び大気中に置いておいたリチウム  
黒色→窒素中 白色→大気中

1992. 12. 14



窒素中のものは割  
れが入っている。

写真14 窒素中及び大気中に置いておいたリチウム  
黒色→窒素中, 白色→大気中

試験片の配置→

N - 1	N - 3
N - 2	N - 4
A - 1	N - 5
A - 2	N - 6

1992. 1. 28

## リチウム反応試験（3）

1. 日時 1992年9月30～10月7日

2. 試験場所 ナトリウム処理室

3. 試験実施者 浅田、河井

4. 試験経過

## 4. 1 試験目的

- ① アンモニア洗浄によるリチウムの除去量を測定する。
- ② アンモニアとリチウムの反応生成物の性質を調べる。
- ③ 窒化リチウムの反応を確認する。

## 4. 2 試験結果

## (1) アンモニア洗浄後試験片の重量測定

## ① アンモニア洗浄試験後の試験片（ホルダー組込み）重量測定

アンモニア洗浄試験前	82.78 g
アンモニア洗浄試験後	82.12 g
水洗浄後	81.16 g

---

アンモニア洗浄による重量減 0.66 g

水洗浄による重量減 0.96 g

合 計 1.62 g

写真1に試験片の水洗浄状況を示す。

従って、0.11g 中のリチウム量は

$$0.11\text{g} \times 0.28 = 0.031\text{ g}$$

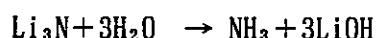
この値は上記の0.02gに近い値になっており、実験誤差を考慮すると、上記推定はほぼ正しいと思われる。

#### (4) 窒素雰囲気中に置いておいたリチウムの比重測定

窒素雰囲気中に1か月置いておいた（9月1日～10月1日）リチウムを取り出し観察した。リチウムは赤褐色をしており、その色から、全体がほぼ窒化物 ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) になっていると推定された。

それを水中に入れると、水の中で浮き沈みし、比重1に近いことを示した。窒化リチウムの比重は1.28であることから、約7割が窒化物になっていると思われる。

この窒化リチウムは水によって分解し、水酸化リチウムに変わる。

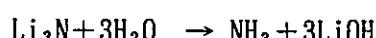


この水溶液はアルカリ性を示した（写真6）。

#### (5) 窒化物の反応確認

窒素雰囲気中に約1ヶ月置いておいたリチウム（約1g）を取り出して水中に入れ、アンモニア検知器でアンモニアの発生を調べた。検知器を反応の起こっている水面に近づけると、検知器の針が振れ、10 ppm 以上のアンモニア濃度を示した。

この結果から、次の反応を確認できた。



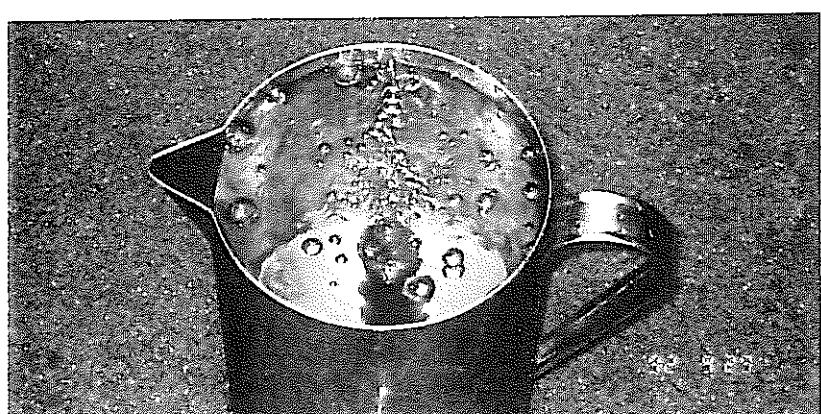
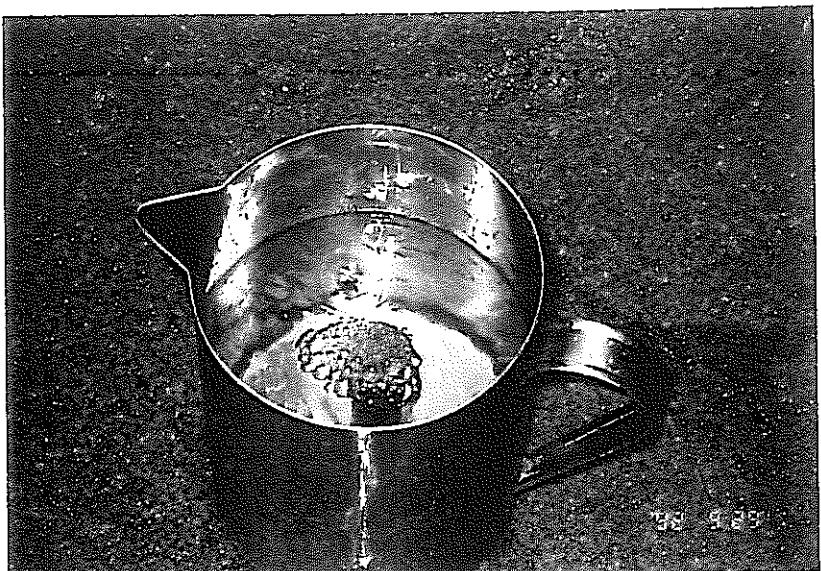


写真1 キャプセル内  
リチウムの水  
洗浄状況

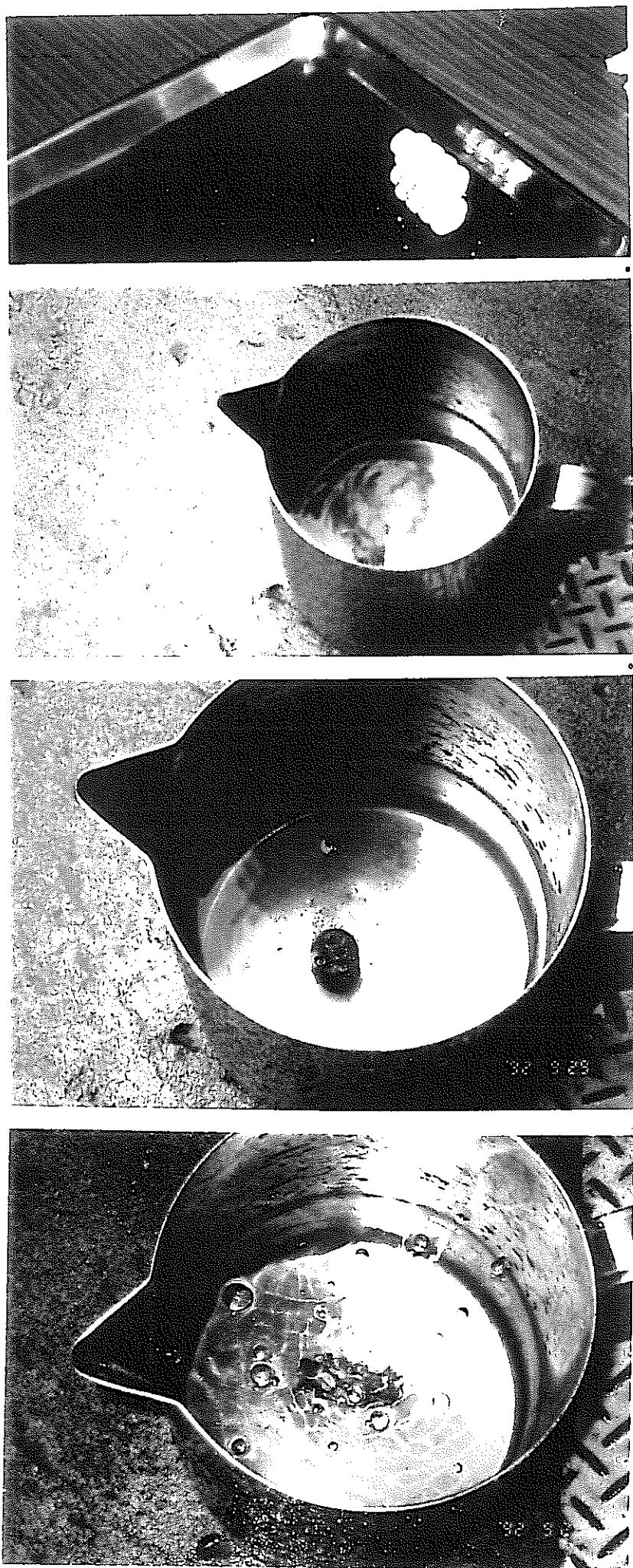


写真2 アンモニア洗浄後  
試験片の水洗浄

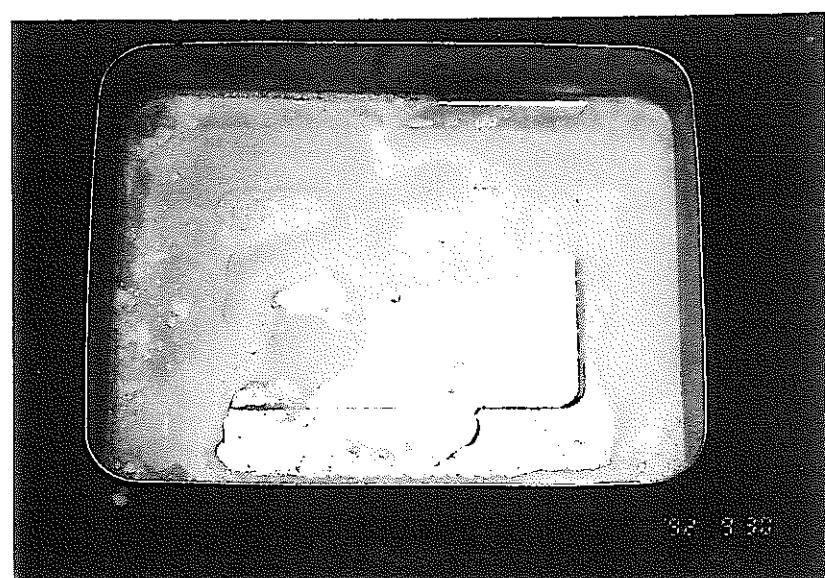
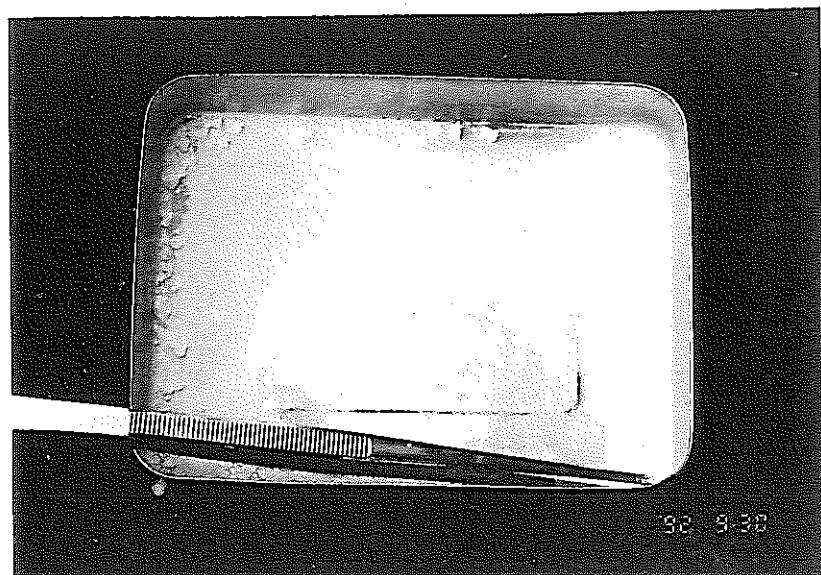


写真3 アンモニアとリチウムの反応生成物の水溶解



写真4 アンモニア洗浄試験後の反応生成物



写真5 アンモニアとり  
チウム反応物の  
pH測定

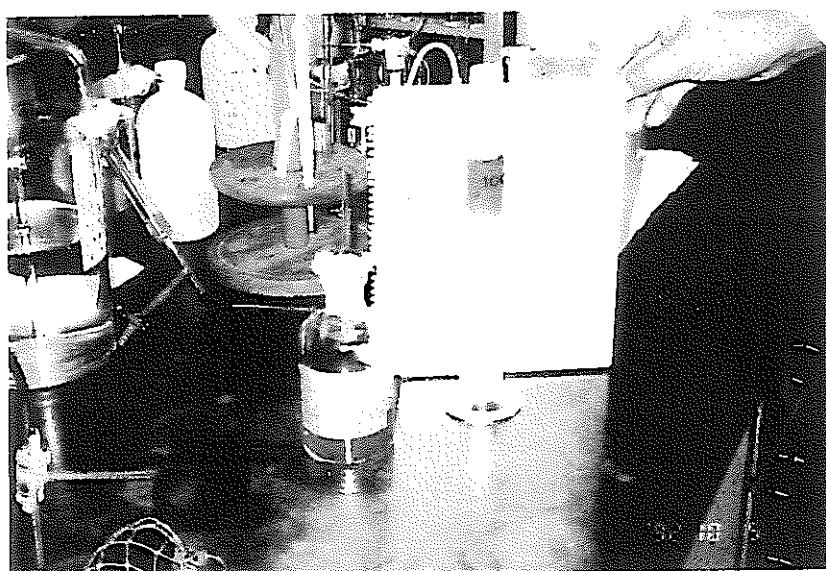
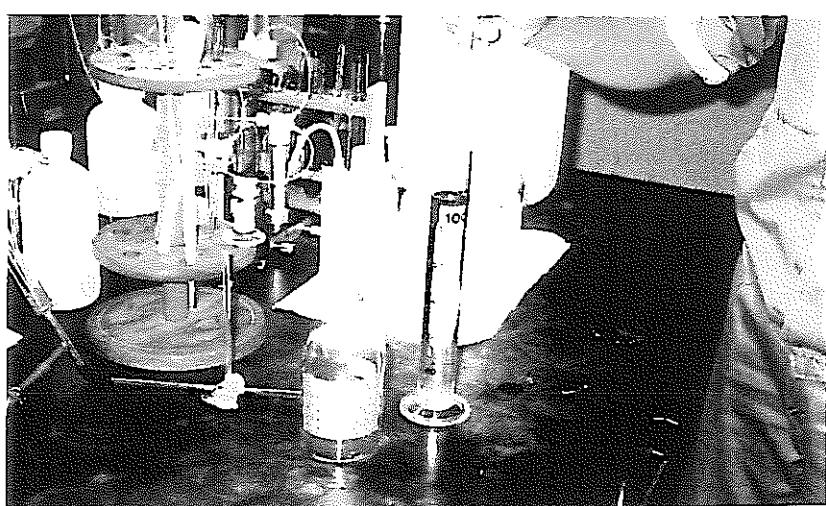
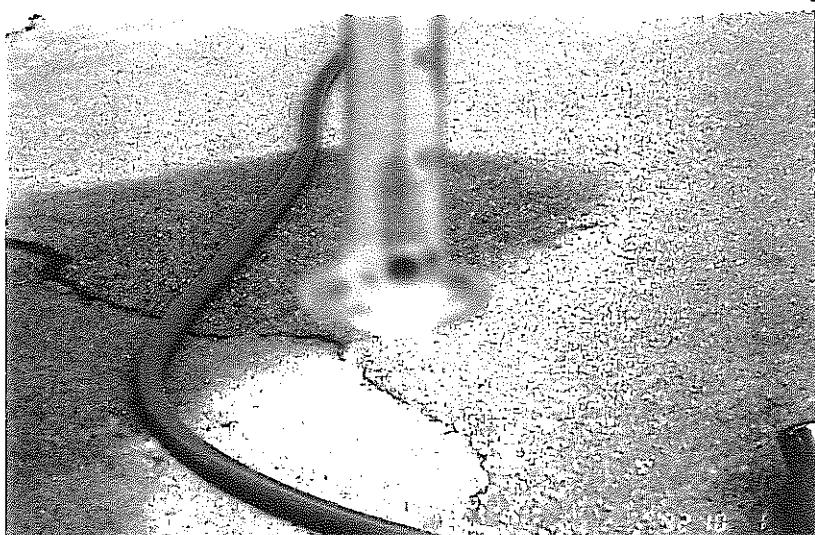
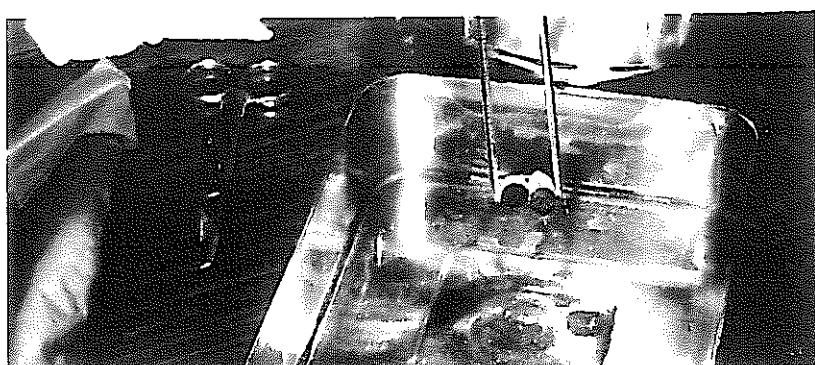


写真 6 リチウム窒化物  
水溶液の pH 検定（アルカリ性  
を示した）

添付資料 4

## アンモニア洗浄試験（1）

1. 日時 1992年9月24、25日

2. 試験場所 ナトリウム分析棟化学実験室B

3. 試験実施者 浅田、河井

4. 試験経過

## 4. 1 試験目的

リチウムの付着した試験片のアンモニア洗浄性能を調べる。

## 4. 2 試験装置

アンモニア洗浄装置（写真1）

## 4. 3 試験準備

- (1) アンモニア洗浄試験に用いるリチウムの付着した試験片フォルダーの重量を測定  
(写真2)

ビニール袋（2重）に入った状態の重量 —— 82.78 g

- (2) 液体アンモニア容器を加熱（約30°C）するためのリボンヒータ取付け（写真3）  
(3) ドラフトチャンバー前扉の開度と風速の関係を測定（写真4及び図1）

ドラフトチャンバー前扉開度 (開口高さ／cm)	風速 (m/s)
5.0	0.65
4.0	0.8
3.0	1.1
2.0	1.6
1.0	2.0
6	2.1

- (4) 液体窒素容器（201）に液化窒素を充填

## 4. 4 アンモニア洗浄試験

(1) 9月24日

13:15 アンモニア冷却装置の予冷開始

窒素ガス圧  $0.3 \rightarrow 0.35 \text{ kg/cm}^2$ 

13:45 アンモニア冷却装置の温度 -38 °Cに。

試料（リチウム付着試験片ホルダー）をデュア瓶1の中に入れ（写真5）、アンモニア供給開始（写真6、7）。ビニール袋に入れて置いた試料の表面は白色に変化していた。

15:00 試料をデュア瓶1の中に入れたまま、デュア瓶2にアンモニアを供給。

15:40 デュア瓶1から試料を取り出し、デュア瓶2に移す。デュア瓶1の溶液はバットにあけた。リチウムの溶けた溶液は最初紺色がかった黒色であったが（写真8-1）、急速に白色に変化した（写真8-2、8-3）。

デュア瓶2のアンモニア液は、試料を入れると短時間で黒色を呈し（写真9）、反応の速いことをうかがわせた。

15:40～ デュア瓶2に試料を入れ、蓋をした状態で翌日まで放置。

(2) 9月25日

8:45 一晩アンモニア液中に置いておいた試料を観察。デュア瓶内はアンモニアが完全に蒸発し、底に黒色と白色の固形物が残っていた（写真10）。試料の表面は灰色であった（写真11）。

8:50 アンモニア冷却装置の予冷開始

窒素ガス圧  $0.3 \rightarrow 0.5 \text{ kg/cm}^2$ 

9:20 アンモニア冷却装置の温度 -43.7°Cに。

新しいデュア瓶にアンモニア供給開始。

アンモニア容器加熱開始 —— 80V、容器温度 23°C

9:34 アンモニア容器加熱ヒータ 100Vに。容器温度 15°C

9:51 アンモニア供給停止。容器温度 -15°C

10:30 途中で試料を観察。

アンモニア液から取り出した直後の試料は、表面が濃い青色であったが

(写真12)、直ぐに白色に変化した(写真13)。

13:30 試料取り出し。

試料表面は青色であり(写真14)、アンモニア溶液も青色であった(写真15)。

アンモニア溶液をバットにあけ(写真16)、しばらくすると、最初青色であった液が次第に白色に変化していき(写真17)、やがて全て白色に変わった。

14:00 アンモニア洗浄後の試料(試験片フォルダー)の重量を測定

初期重量 —— 82.78 g

洗浄後重量 —— 82.17 g

重量減 —— 0.61 g

ホルダー内のリチウムはほぼ溶出した。

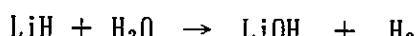
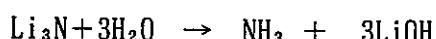
#### 4. 5 アンモニア洗浄試験結果のまとめ

- (1) 2日間の試験結果から、丸一日あれば、試験片ホルダー毎、アンモニアで洗浄できることが分かった。なお、アンモニアとリチウムの反応速度は、リチウム表面に窒化物や水酸化物のない場合は速いようである。
- (2) アンモニアは、気化熱で容器が冷却され、それによって圧力が下がるため、供給能力が次第に落ち、現状では十分なアンモニア液量が得られない。対策としては、アンモニア容器を温めるためのヒータ容量を増すことで対処する。
- (3) アンモニアとリチウムの反応については、まだ良く分からぬが、文献等から判断すると、次のような反応が起こっていると思われる。

##### ① アンモニア液中の反応



##### ② 大気中の水分と触れた時の反応



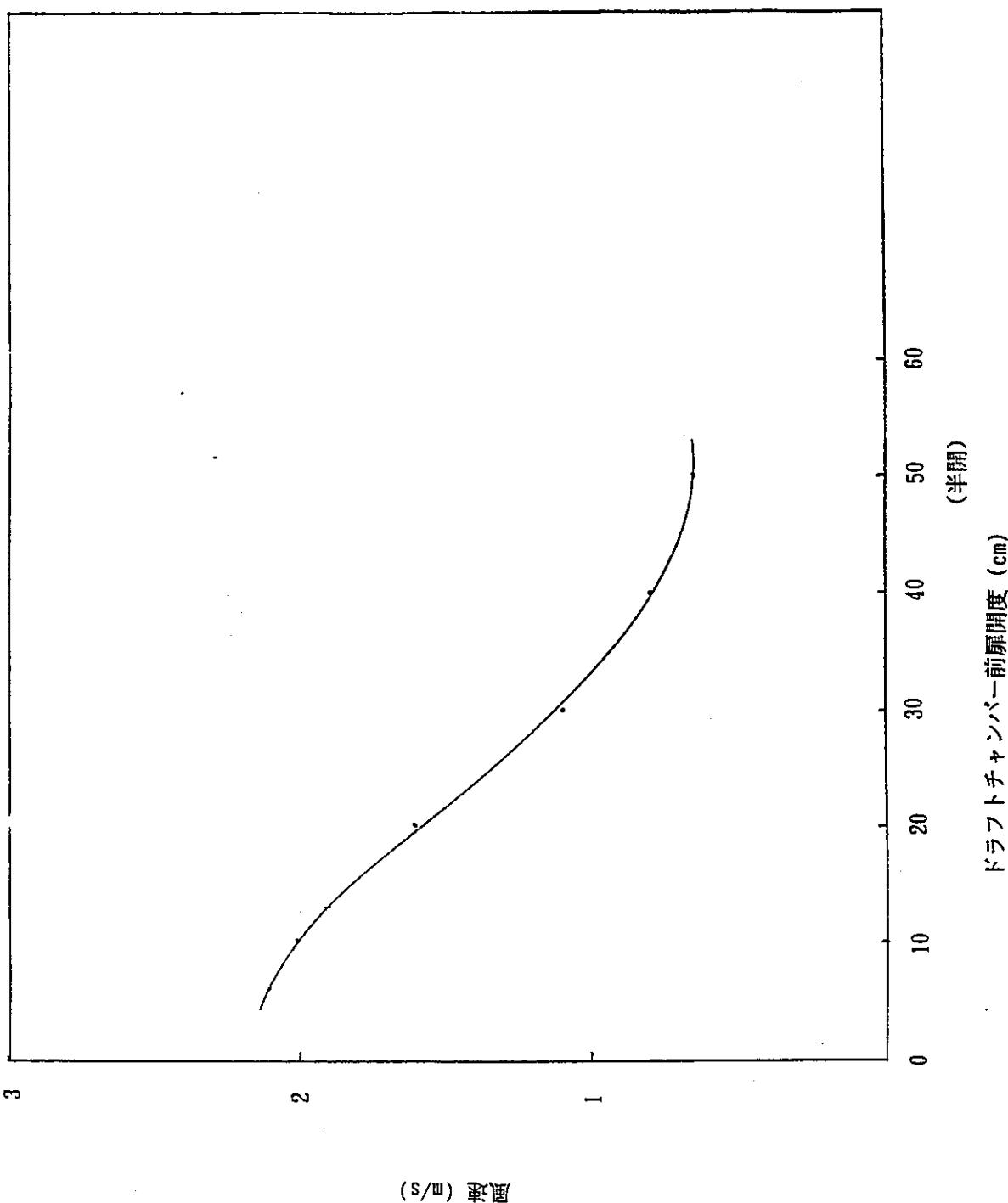
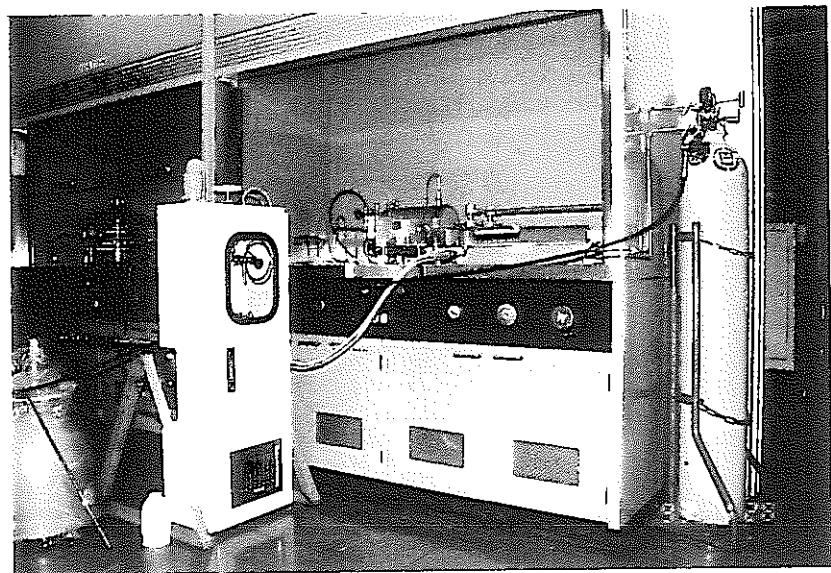
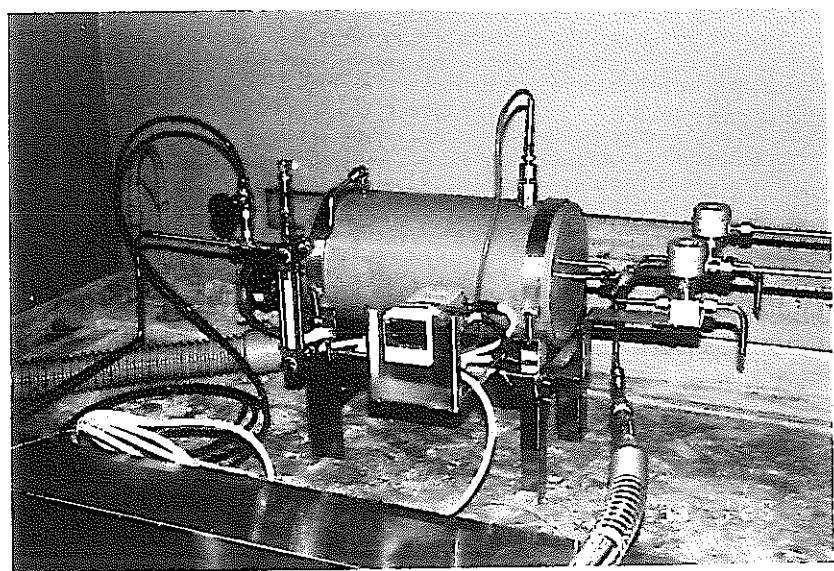


図1 ドラフトチャンバーの開度と風速の関係



装置全景



アンモニア熱交換液化器

写真1 アンモニア洗浄装置

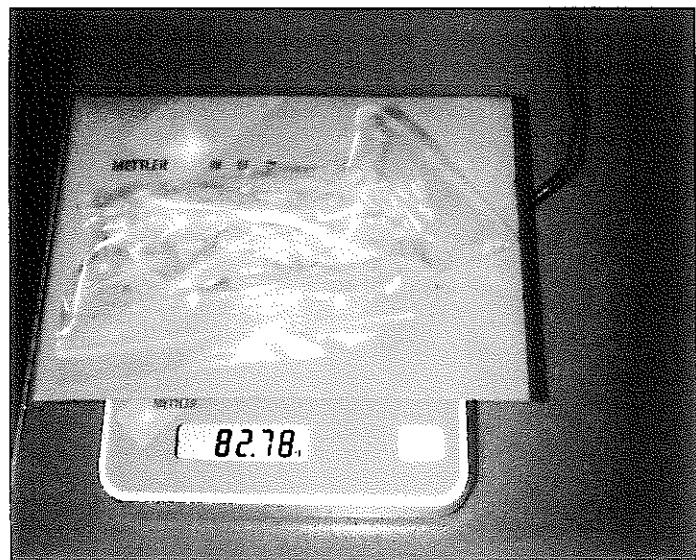


写真2 リチウム付着試験片ホルダーの重量測定

1992. 9. 24

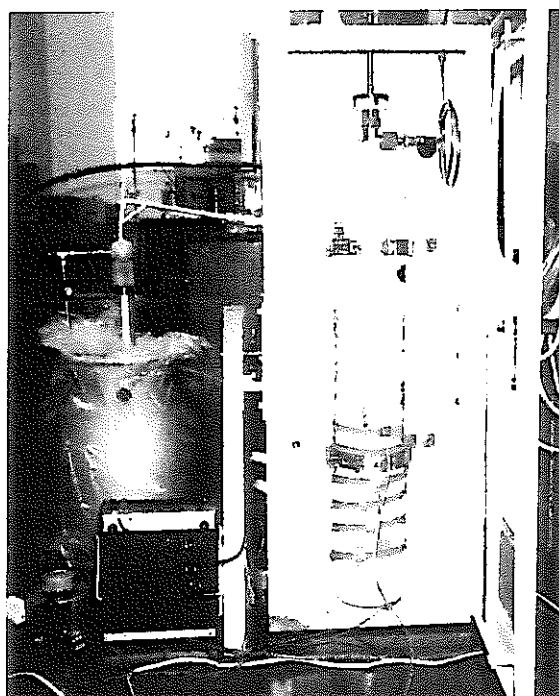


写真3 アンモニア容器加熱用リボンヒータの取付け

1992. 9. 24

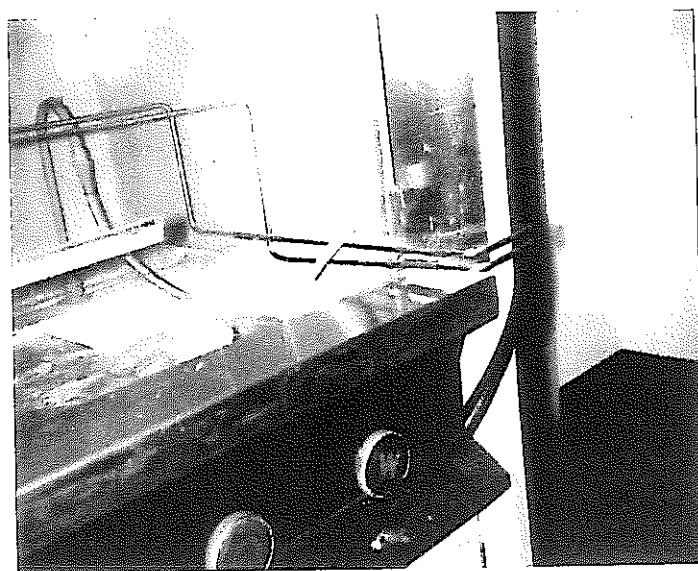


写真4 ドラフトチャンバーの風速測定  
風速 2 m/s

1992. 9. 24

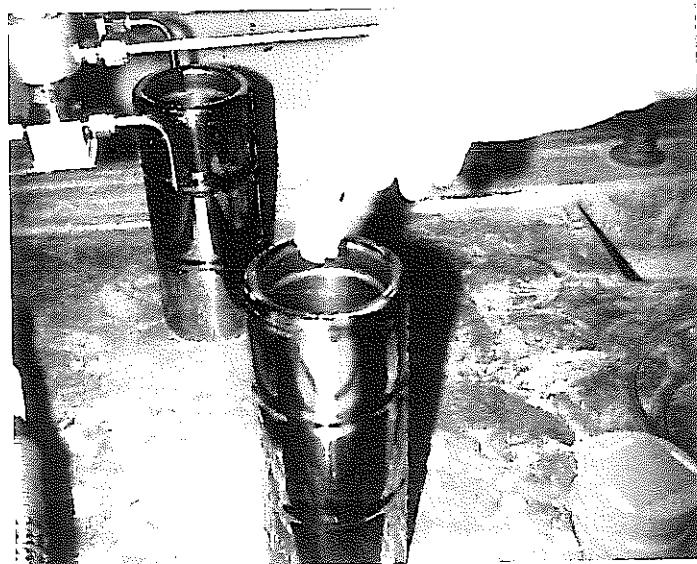


写真5 リチウム付着試験片ホルダーをデュアーボトルに入れるところ  
1992. 9. 24

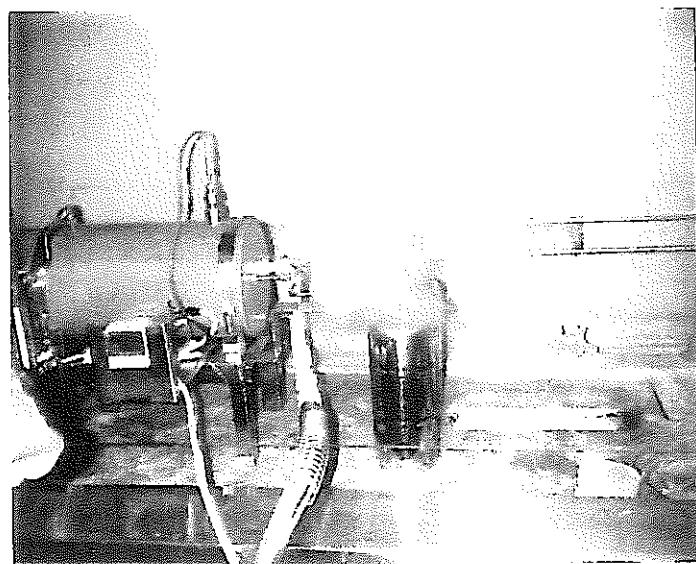


写真 6 アンモニアの供給（初期）

1992. 9. 24

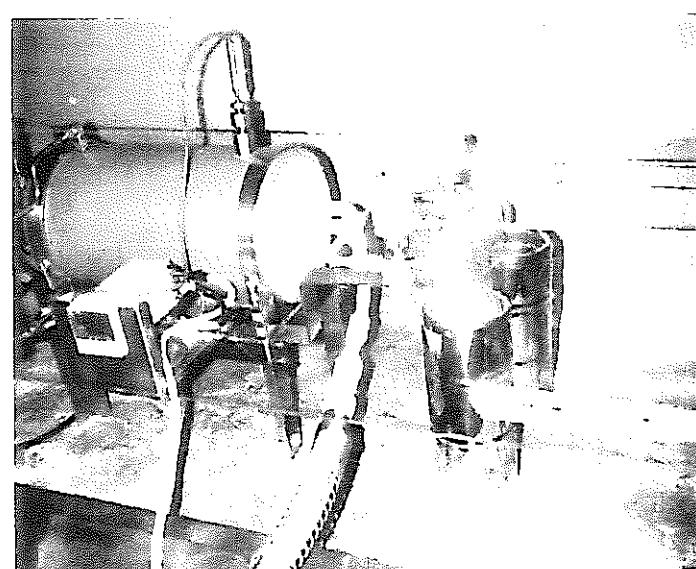


写真 7 アンモニアの供給（定常状態）

1992. 9. 24

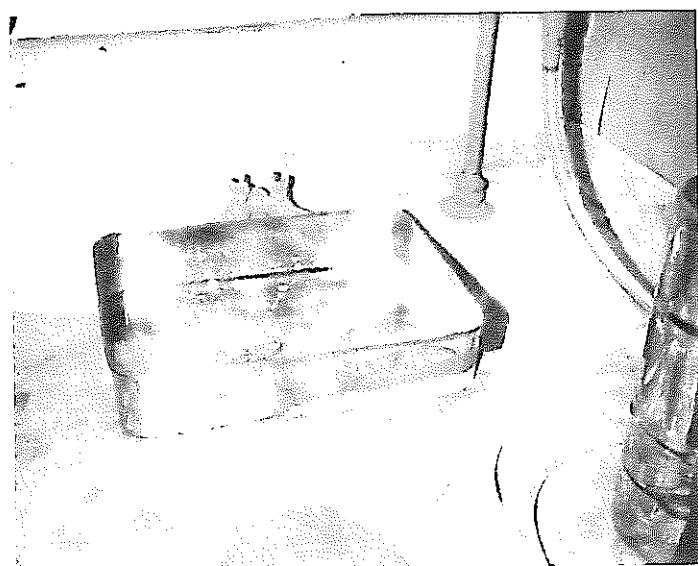


写真 8-1 アンモニアに溶かしたリチウムをデュア一瓶からバットにあけた状態。  
溶液は黒色で次第に白色に変化。

1992. 9. 24

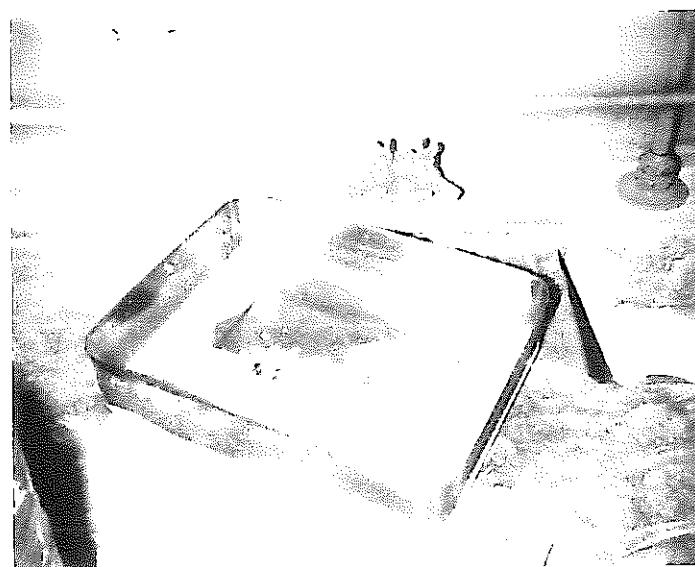


写真 8-2 時間の経過と共に全体が白色に変化

1992. 9. 24

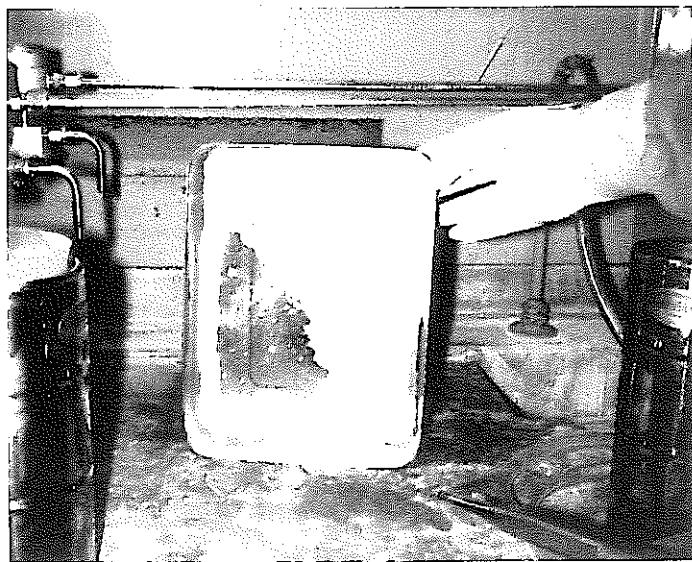


写真 8 - 3 全て白色に変化

1992. 9. 24



写真 9 1度デュワー瓶から取り出した試料を新しいアンモニア液の中に投入。短時間で液は黒色を呈した。

1992. 9. 24



写真10 一晩、試料をアンモニア液中に置いておいた後のデュアーボトル内部。液は完全に蒸発し、黒色と白色の固形物が残っている。

1992. 9. 25

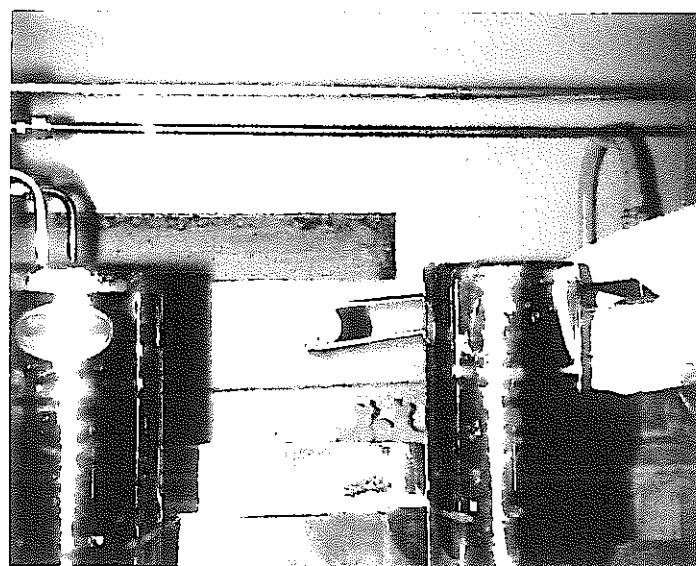


写真11 一晩、アンモニア液中に置いておいた試料。表面は灰色（写真では白色に見える）を示していた。

1992. 9. 25

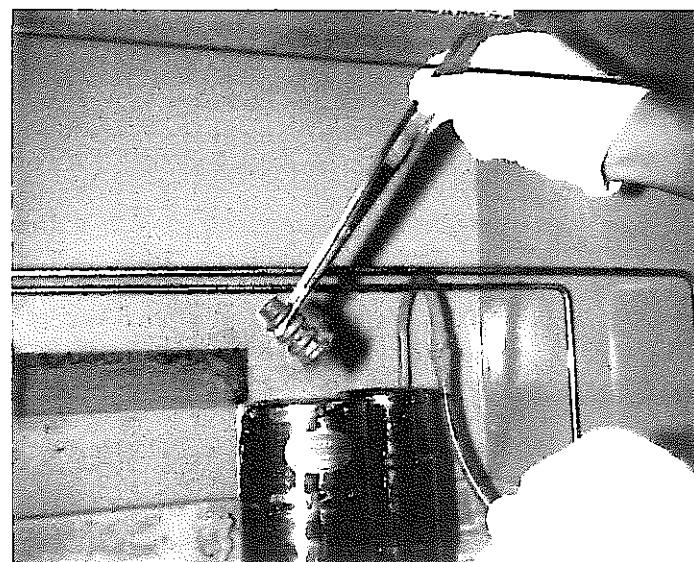


写真12 アンモニア液中から取り出した  
直後の試料。表面は紺色。

1992. 9. 25

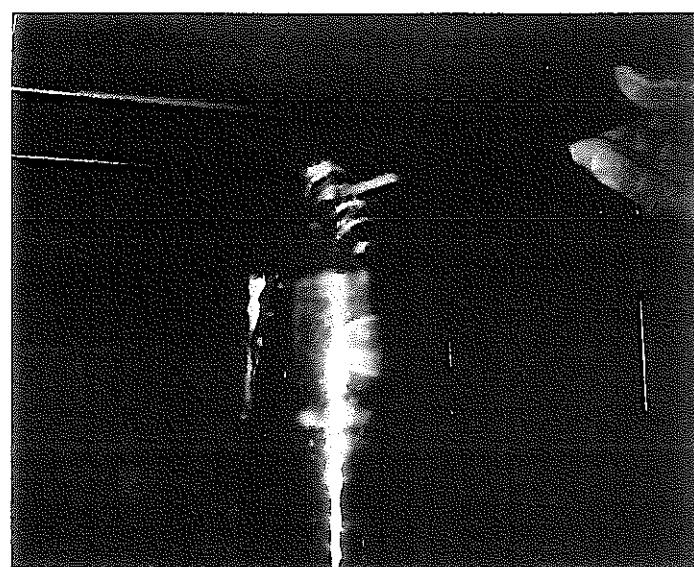


写真13 アンモニア液中から取り出した試料。  
時間の経過（秒オーダ）と共に表面  
は白色に変化。

1992. 9. 25

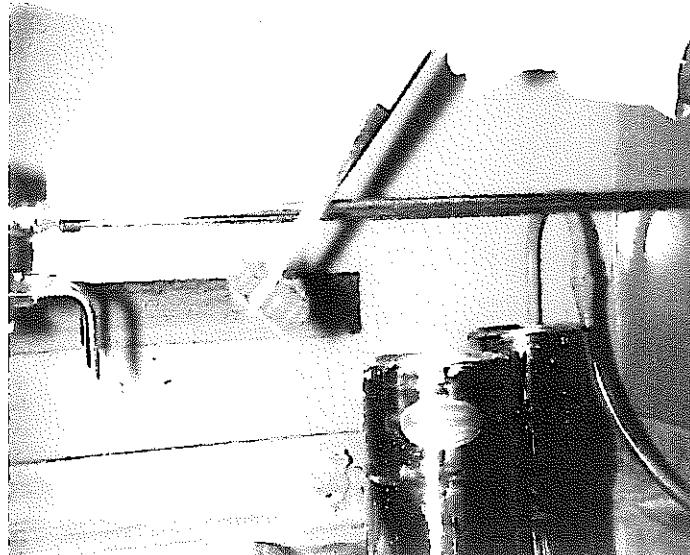


写真14 約3時間、新しいアンモニア液の中に  
試料を漬けた後、試料を取り出した。  
試料表面は青色を呈した。

1992. 9. 25

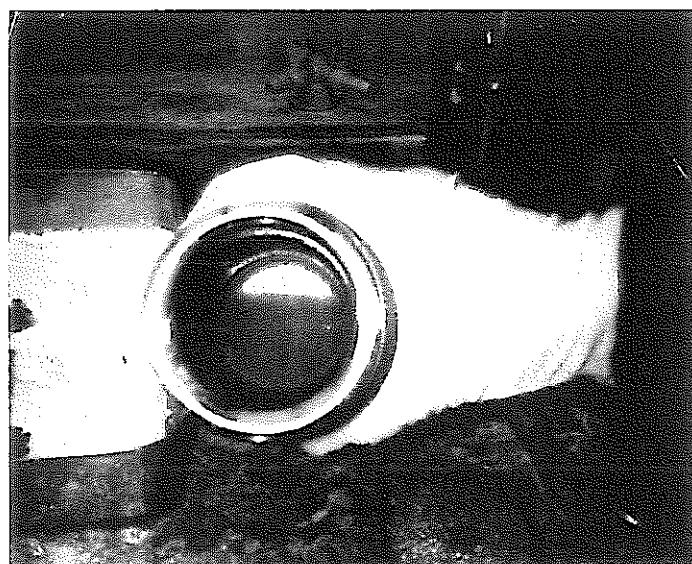


写真15 試料を取り出した後の溶液。色は青。

1992. 9. 25

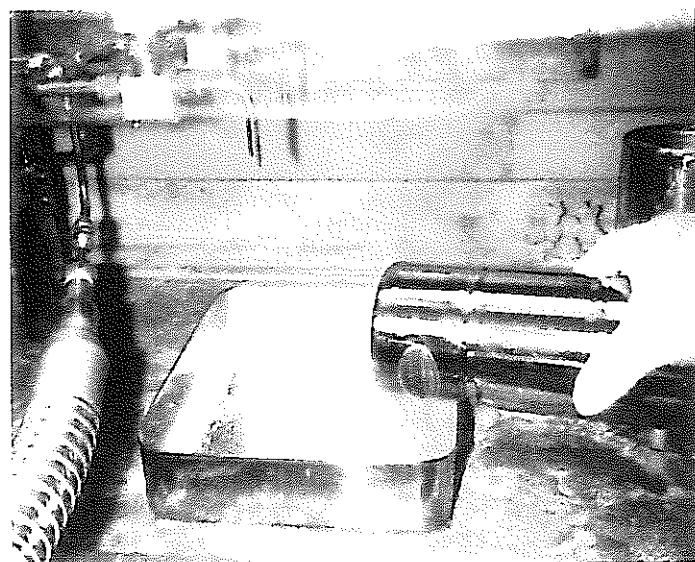


写真16 リチウムを溶かした後のアンモニア溶液を  
バットにあける。色はうすい青色

1992. 9. 25



写真17 アンモニア溶液をバットにあけた後  
数分後の状態。青い部分が次第に白  
色に変わっていった。

1992. 9. 25

添付資料 5

アンモニア洗浄試験（2）

1. 日時 1992年10月27、28日

2. 試験場所 材料室HATAおよびナトリウム分析棟化学実験室B

3. 試験実施者 浅田、河井

4. 試験経過

4. 1 試験目的

リチウムの付着した試験片のアンモニア洗浄法を確立する。

4. 2 試験準備（於 HATA）

10月27日

(1) 試験片と試験片を入れるビニール袋の合計重量を測定 —— 77.01 g

(2) グローブボックス内でキャプセルの中にリチウム 14 g を挿入。

グローブボックス内雰囲気（アルゴン精製装置を作動）

酸素濃度 100 → 1 ppm

露点 -12 → -25 °C (水分 650ppm)

(3) マントルヒータをキャプセルに巻き加熱。ヒータ内壁指示温度 280 °C でリチウム溶融。

(4) ヒータ電源を切り、冷却。リチウムが固まったのを確認し、試験片をキャプセル内に挿入。

(5) 再び加熱。ヒータ内壁指示温度 300 °C になったところで、ピンセットを用いて試験片（ホルダー）を取り出し、冷却。

(6) 試験片が室温付近まで冷却された後、試験片をビニール袋に入れ、ポリシーラで密封。

密封時のグローブボックス内雰囲気

露点 -68 °C (水分 3.4ppm)

10月28日

(1) ビニール袋に入れたリチウム付着試験片の重量を測定 —— 78.08 g

付着リチウム量 78.08 - 77.01 = 1.07 g

(2) 魔法瓶(201)に液化窒素を充填

(2) 液体アンモニア容器を加熱(約30°C)するためのリボンヒータ取付け(写真1)

## 4. 3 アンモニア洗浄試験(於 ナトリウム分析棟化学実験室B)

(1) 10月28日

10:00 アンモニア冷却装置の予冷開始

設定 -38°C

窒素ガス圧 0.3 kg/cm<sup>2</sup>

10:50 アンモニア冷却装置の温度 -43°C に。アンモニア供給開始。

11:30 ビニール袋に入った試験片(写真2)のビニール袋を開封し、試験片を取り出して、アンモニア液の溜まったデュア瓶1の中に入れる(写真3)。

13:10 ~ デュア瓶1から試験片(ホルダー)を取り出す。デュア瓶内の溶液は黒色であった(写真4)。試験片(ホルダー)の表面は最初黒色であったが(写真5)、時間の経過と共に白色に変化していった(写真6)。その後、試験片ホルダーを分解し、試験片を取り出した。試験片の表面は完全に白色に変化していた(写真7)。その試験片のみをアンモニア液の溜まったデュア瓶2に入れ、デュア瓶2には引き続きアンモニア液を供給。

デュア瓶1の中に残っていたリチウム溶解後のアンモニア溶液をバットにあけ(写真8)、アンモニアを蒸発させた。リチウムを溶解した後の溶液は黒に近い茶褐色であり(写真9)、しばらくすると青色から白色に変化していき(写真10)、やがて全て白色に変わった。また、アンモニア洗浄後の試験片は表面が白色になった(写真11)。

14:15 アンモニア供給停止。アンモニア供給速度は、約200cc/hrであった。

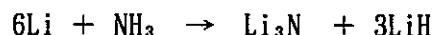
その後試験片を水中に投入。泡の発生は無く、リチウムはほぼ完全に除去されていた。

回収リチウム反応物量 4.63 g (水分を含む)

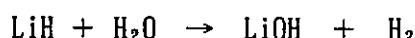
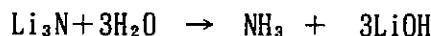
#### 4. 4 アンモニア洗浄試験結果のまとめ

- (1) アンモニア洗浄前のリチウムをなるべく空気に触れさせないようにしてアンモニア洗浄を行えば、一日で試験片ホルダー毎アンモニアで洗浄できることが確認できた。
- (2) アンモニア洗浄手順としては、最初試験片ホルダー毎アンモニア容器の中に入れてリチウムを溶かし、次にホルダーを分解して試験片を取り出し、新しいアンモニア液中に試験片のみを入れてすぎ洗いするのが最も効率的である。
- (3) アンモニア容器が気化熱で冷却され、圧力低下によって供給能力が落ちる件に関しては、アンモニア容器を温めるためのヒータ容量を増強することで解決できた。それによるアンモニア液の供給能力は、約 200 c c / h r であった。
- (4) リチウムを溶解した後のアンモニア溶液を大気中にあけた時の色の変化については次のように推定できる。

① リチウムを溶解した後の茶褐色の色は、次の反応で生じた Li<sub>3</sub>N の色であろう。



② 大気に触れると、大気中の水分と反応して LiOH になり、白色に変わる。途中の青色は変化の途中の色であろう。



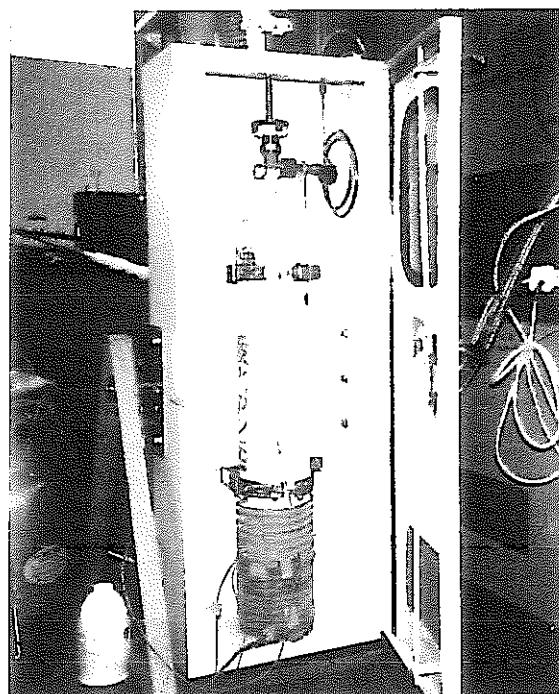


写真1 ヒータを巻いたアンモニア容器

1992. 10. 28

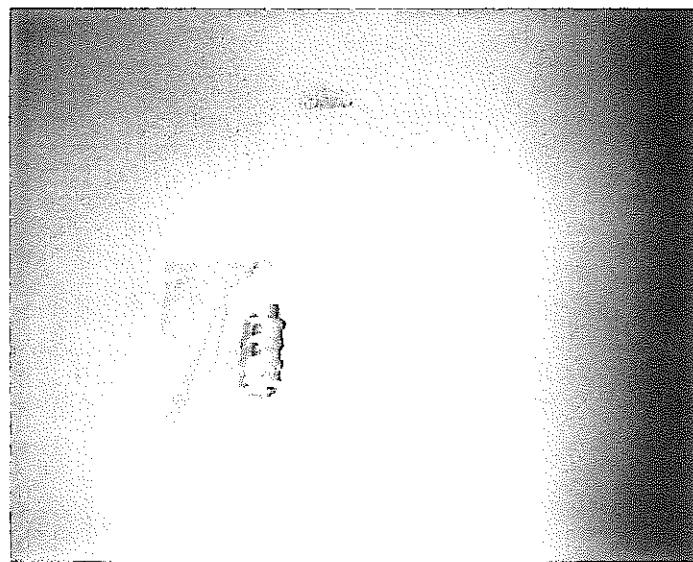


写真2 アンモニア洗浄用試験片  
リチウム付着量 1.07 g

1992. 10. 28

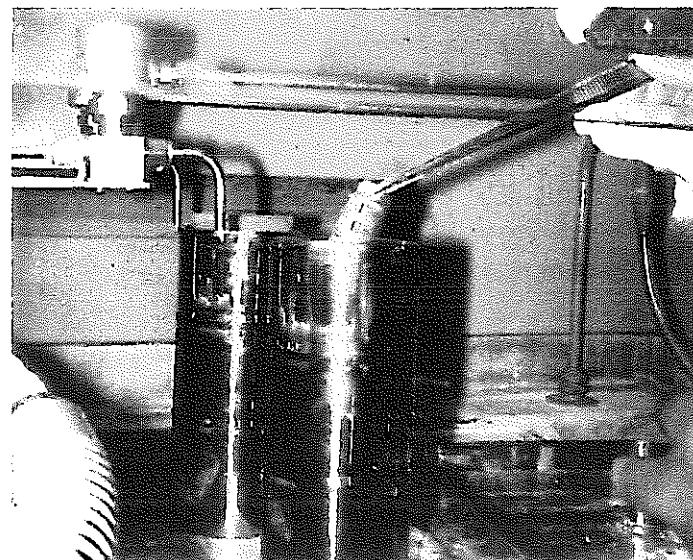


写真3 リチウムの付着した試験片をアンモニア液の  
入ったデュアーフラスコに入れるところ

1992. 10. 28

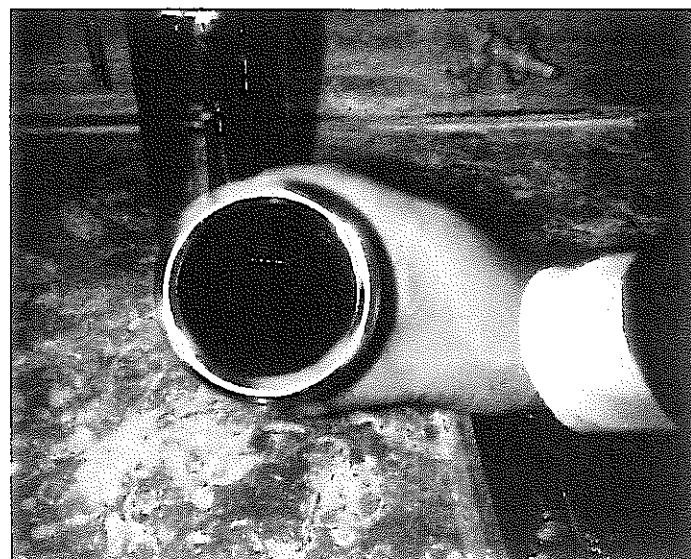


写真4 リチウムをアンモニアで溶解した後の溶液。  
黒は黒に近い。

1992. 10. 28



写真5 アンモニア液中から取り出した直後の試験片。  
表面は黒色。

1992. 10. 28



写真6 アンモニア液中から取り出し、数分経過した  
後の試験片。一部白色に変化している。

1992. 10. 28



写真7 試験片ホルダーを分解したところ。正方形のものが  
試験片。表面は白色に変化している。

1992. 10. 28

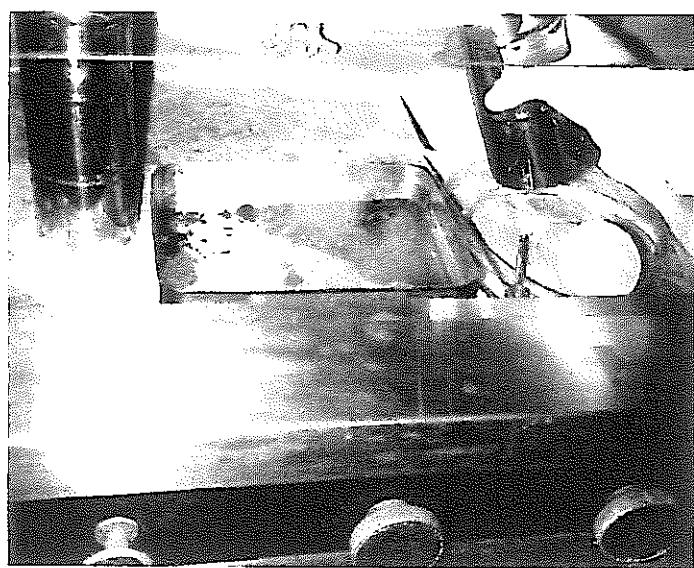


写真 8 試験片を取り出した後にデュアーボトル内の溶液を  
バットにあけた直後。溶液の色は濃い茶褐色。

1992. 10. 28

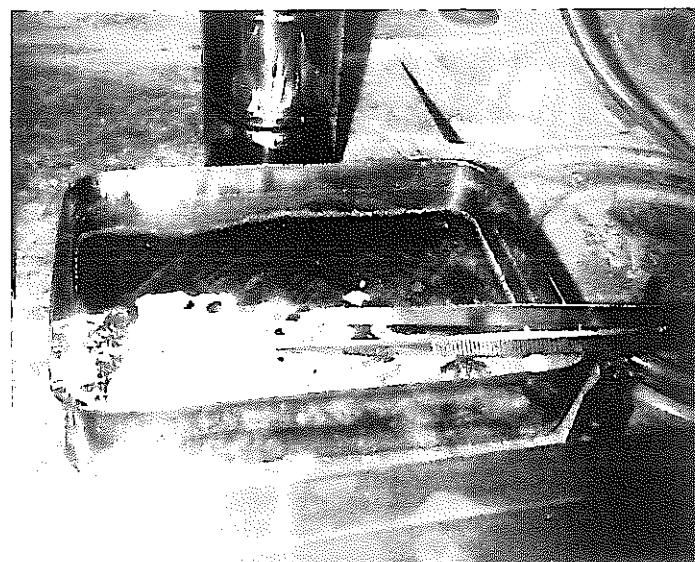


写真 9 数分経過した後の溶液。色はまだ茶褐色。

1992. 10. 28



写真10 時間経過と共に溶液の色は青から白へと変化。

1992. 10. 28



写真11 アンモニア洗浄後の試験片  
表面が白色に變った。

1992. 10. 28