

複合環境下におけるセラミック材料の 特性変化と組織変化（Ⅱ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書）

1997年3月

東京大学工学部

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Nareta-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-13, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1997

複合環境下におけるセラミックス材料の 特性変化と組織変化 (II)

寺井 隆 幸*

原子力材料は高温、熱過渡、放射線照射、液体金属腐食、イオン・粒子注入、電場、磁場などの各種極限条件下で使用されることが多く、このためこれらの条件下におけるそのふるまいを解明することが望まれているが、そのふるまいはこれらの環境因子の複合作用によりきわめて複雑になる。これら複合条件下における材料の特性変化についてはこれまであまり研究が行われておらず、基礎・応用の両面から興味を持たれている。

本研究では、上記複合環境下における各種セラミックスの微細組織・組成・結晶構造の変化、照射欠陥や注入イオンの分布と存在状態の解析、電気伝導率などの物理的特性変化、腐食等による化学的特性変化や機械的特性変化などを検討・評価することにより、これらの複合条件下でのセラミックスの劣化・損傷の機構を解明し、高性能・高機能を有する新型セラミックスの創製研究に資することをその内容としている。

本研究は昨年度に引き続き実施するものであり、セラミックコーティング材料について、フロンティア材料研究の一環として実施している高速炉冷却材としてのリチウムおよび核融合炉液体増殖材料の候補であるリチウム及びリチウム鉛(Li17-Pb83)との両立性やこれらの材料と接触した場合の電気伝導率の変化を測定した。

その結果、ほとんどすべての場合にこれらの材料の両立性は熱力学的予測結果と一致したが、 Y_2O_3 の場合には、不定比性化合物 Y_2O_{3-x} や複合化合物 $LiYO_2$ が生成することにより、その挙動が複雑になるという知見が得られた。

本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080D0139

事業団担当部課室および担当者：大洗工学センター先進技術開発室 加納茂機

*東京大学工学部システム量子工学科

Change in Property and Structure of Ceramics under Complex Conditions (II)

Takayuki Terai*

Abstract

Nuclear materials are often utilized under severe conditions such as high temperature, thermal transient, irradiation, corrosion by liquid metal, particle implantation, electric field and magnetic field, and an investigation on the behavior of the materials is strongly required. However, the property change is so complicated by cooperative effects of these conditions that there have been few studies on it.

This project aims to clarify degradation mechanism of ceramics under the complex conditions and to contribute to the development of new advanced ceramics and surface modification. For such purposes, (1) to clarify the change in microstructure, composition and crystal structure of ceramics, (2) to analyze the distribution and condition of radiation defects and implanted ions, (3) to measure physical properties such as electric conductivity and (4) to investigate chemical and mechanical property change due to corrosion are to be carried out.

In FY 1996, compatibility of several kinds of ceramic coating materials with liquid metals such as molten lithium and lithium-lead alloy (Li17-Pb83) and electrical resistivity change of these materials in the presence of the liquid metals were investigated. As a result, most of the results were in good agreement with a thermodynamic prediction and most of the compounds maintained their high electrical resistivity even in the presence of liquid lithium and lithium-lead alloy. In addition, it was pointed out that in case of Y_2O_3 , a complex compound ($LiYO_2$) and a non-stoichiometric compound (Y_2O_{3-x}) were formed, which was out of the thermodynamic prediction.

Work performed by the University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
PNC Liaison: Oarai Engineering Research Center, Shigeki Kano

* Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo

目 次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 核融合炉液体ブランケット用セラミックコーティング材料 と液体金属との両立性に関する研究の必要性と本研究の目的 ..	4
第2章 実験方法	11
2.1 セラミックス板試料と液体増殖材との両立性試験の実験方法 ..	12
2.2 イットリア溶射膜と液体増殖材との両立性試験の実験方法	12
2.3 腐食実験と腐食後試料の取り扱い	13
第3章 実験結果及び考察	23
3.1 リチウムに浸漬した多結晶イットリア板について	24
3.2 リチウムに浸漬した単結晶スピネル板について	25
3.3 リチウムに浸漬した単結晶アルミナ板について	28
3.4 リチウム鉛に浸漬した多結晶イットリア板について	28
3.5 リチウム鉛に浸漬した単結晶スピネル板について	29
3.6 リチウム鉛に浸漬した単結晶アルミナ板について	30
3.7 リチウムに浸漬したイットリア溶射膜について	30
3.8 リチウム鉛に浸漬したイットリア溶射膜について	31
3.9 腐食挙動の比較	32
第4章 結論	73
参考文献	75

第 1 章

序論

1.1 はじめに

原子力材料は高温、熱過渡、放射線照射、液体金属腐食、イオン・粒子注入、電場、磁場などの各種極限条件下で使用されることが多く、このためこれらの条件下におけるそのふるまいを解明することが望まれているが、そのふるまいはこれらの環境因子の複合作用によりきわめて複雑になる。これら複合条件下における材料の特性変化についてはこれまであまり研究が行われておらず、基礎・応用の両面から興味を持たれている。

また、高速炉などの原子力プラントの飛躍的な性能向上および既存の原子力技術のブレークスルーのためには、原子力複合環境に適用できるセラミックスなどの新素材の開発が最有力の手段であると考えられているが、そのためには、これらの複合環境下におけるセラミックス材料の特性変化と組織変化の解明が必要である。

動力炉・核燃料開発事業団では、原子力用材料クロスオーバー研究として「複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発」というテーマで研究が進められているが、本研究はこのテーマに関連して、上記複合環境下におけるセラミック材料の諸特性の変化と組織・構造変化の解析評価を行うことを目的としている。

具体的には、上記複合条件下における各種セラミックスの微細組織・組成・結晶構造の変化、照射欠陥や注入イオンの分布と存在状態の解析、電気伝導率などの物理的特性変化、腐食等による化学的特性変化や機械的特性変化などを検討・評価することにより、これらの複合条件下でのセラミックスの劣化・損傷の機構を解明し、高性能・高機能を有する新型セラミックスの創製研究や表面改質技術の開発に資することをその内容としている。

本研究は昨年度に引き続き実施するものであり、セラミックコーティング材料について、フロンティア材料研究の一環として実施している高速炉冷却材としてのリチウムおよび核融合炉液体増殖材料の候補であるリチウム及びリチウム鉛(Li17-Pb83)との両立性やこれらの材料と接触した場合の電気伝導率の変化を測定した。

その結果、ほとんどすべての場合にこれらの材料の両立性は熱力学的予測結果と一致したが、 Y_2O_3 の場合には、不定比性化合物 $Y_{2O_{3-x}}$ や複合化合物 $LiYO_2$

が生成することにより、その挙動が複雑になるという知見が得られた。

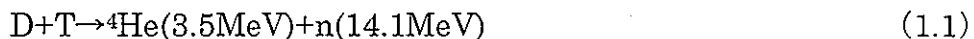
関係各位におかれては、地味ではあるが、本研究のような基礎研究の重要性をお認めいただき、引き続き今後ともご指導とご支援をお願い申しあげる次第である。

1.2 核融合炉液体ブランケット用セラミックコーティング材料と液体金属との両立性に関する研究の必要性和本研究の目的

1.2.1 核融合炉ブランケット

わが国のエネルギー使用量は、産業や社会の発展に伴い増大してきている。これは世界全体を通じての傾向であり、エネルギー資源の確保は人類に課せられた大きな課題である。これまでエネルギー源としては、水力、石油、石炭、天然ガス等に主として依存してきているが、その中でも主要な位置を占める石油資源に限りがあることから、近年、原子力発電によるエネルギー供給率が高まり、また新エネルギー開発の動きが活発化している。このような情勢の中で核融合炉は現在の核分裂炉に継ぐエネルギー供給システムとして大きく注目されている。

いくつかの核融合反応のうち、次の式



(ここで D は重水素、T は三重水素 (トリチウム)、n は中性子)

に示す反応を利用する D-T 反応炉は、その反応が、多くの核融合反応の中で最低の約 1 億度という温度で進行し、核反応断面積も大きいことから、最も早く実現するものと考えられており研究が進められている。しかしながら、トリチウムは半減期 12.3 年の放射性同位元素であり、かつ天然の水素中には 10^{-18}T/H しか存在しないので、核変換により人工的に生産しなければならない。そのために、実際には入手しやすく反応断面積の大きいリチウムを、炉心を取りまくブランケットとよばれる部分に装荷する。リチウムは ${}^6\text{Li}$ が 7.42%、 ${}^7\text{Li}$ が 92.5% の同位体組成比で天然に存在するので、リチウムを使ったトリチウム生成反応としては、



の 2 つが知られている。Li 中の ${}^6\text{Li}$ による核反応である (1.2) 式は発熱反応であり、 ${}^7\text{Li}$ による核反応である (1.3) 式は吸熱反応であるが、どちらも中性子を必要とするので、D-T 核反応においては、(1.1) 式で生成する中性子を利用することが考えられている。

核融合炉ブランケットの主な役割は、1) 炉心で発生した中性子をブランケット内の金属リチウムあるいはリチウム化合物 (トリチウム増殖材料) に照射することによりトリチウムを生成すること、2) この中性子のもつ 14.1MeV のエネルギーを熱エネルギーに変換してこのエネルギーを取り出すこと、3) 炉心プラズマで発生した中性子や γ 線の遮蔽等である。ブランケット内でトリチ

ウムを増殖するための材料をトリチウム増殖材料と称するが、その存在状態により固体増殖材と液体（融体）増殖材に分けられ、これらを用いたブランケット様式をそれぞれ固体ブランケットおよび液体ブランケットと呼んでいる。なお、液体ブランケットではトリチウム増殖材料が冷却材をかねる場合がある。

1.2.2 液体ブランケットにおけるセラミックコーティングの必要性

これらのブランケット概念のうち、液体増殖材料を冷却材料兼用で使用するいわゆる自己冷却型の液体ブランケットにおいては、液体金属である液体増殖材を流すときに生じるいわゆる MHD 圧力損失が問題となる。この MHD 圧力損失は、液体金属が磁場に垂直に流れたとき、電気的なポテンシャルの差が液体金属内で生じ、その結果液体金属が流れる配管に電流が流れ、その電流と磁場が相互に影響しあって生じるローレンツ力によって引き起こされ、液体金属を流す際の妨げとなる。

MHD 圧力損失はおよそ以下の式で与えられる⁽¹⁾。

$$\Delta P = L \cdot B^2 \cdot v \cdot \sigma_w \cdot t_w / a$$

ここで、L : 流路の長さ
 B : 磁場の強さ
 v : 液体金属の流速の平均値
 σ_w : 配管の壁の材料の電気電導率
 t_w : 磁場 B に垂直な方向の配管の壁の厚さ
 a : 磁場 B に平行な方向の流路の幅の半分

である。この近似式によると、MHD 圧力損失は磁場に垂直方向の壁の厚さに比例する。つまり、MHD 圧力損失に対抗するために液体金属に大きな圧力をかけようとするならば、その圧力に耐えられるために配管の壁の厚さを厚くしなければならず、配管の壁の厚さを厚くした結果 MHD 圧力損失も大きくなるので、この方法では MHD 圧力損失の問題は解決できない。また、普通は磁場の強さや流路の面積や液体金属の流速などは、冷却というコンセプトの中で前もって決定されているものである。これらのことをふまえた上で、現時点で最も有効であると考えられている MHD 圧力損失を減じる方法の一つとして、絶縁性セラミックコーティングを配管の壁の表面に施すことにより、液体金属と配管の壁を電氣的に絶縁するという方法が検討されている。このセラミックコーティングに求められる重要な性能は、ブランケットの総寿命の間に液体金属と配管の壁が直接接触することがないように、割れたり、はがれたり、すり減ったりしないで液体金属と共存しなければならないことである。しかし、このセラミックコーティングに対する電氣的な絶縁の要求は ITER の基準で $0.1 \Omega \cdot m^{2/1}$

μm 以上程度と決して高くはなく、ポテンシャル差も 2~3V 生じるだけであるので耐電圧性能は低くてもよい。

またセラミックコーティングには、配管構造材料からのトリチウムの漏洩を防ぐトリチウムバリアーとしての役割や、配管構造材がリチウムに腐食されるのを防ぐという役割も期待されている。

配管構造材表面に施すセラミックコーティングの材料は、その性質として、ある程度の絶縁特性や、液体増殖材との高い共存性が求められる。液体増殖材料の一つであるリチウムとセラミックスの両立性については、すでに ANL で腐食実験による評価が行われており、高純度 BeO , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ThO_2 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, AlN , Y_2O_3 等が、 375°C における液体リチウム共存下で高い耐食性を示したと報告されている⁽²⁾。これらのセラミックス材料の中で、高温の液体リチウムと接触していてもある程度の絶縁性を持ち、なおかつコーティングとしての健全性が長時間保てるものがコーティング材料としては望ましい。

1.2.3 セラミックコーティングの特徴

セラミックスは、金属(合金)に比較して高硬度で耐磨耗性、耐熱性に優れているため、これを成膜化することによって多くの機能を有する表面を創製することが可能である。例えば従来の金属材料が保有している防錆、防食性能に加え、

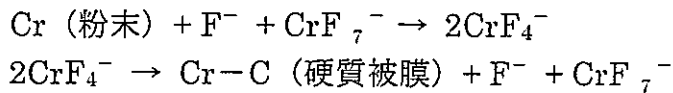
- 機械的機能 : 高硬度, 高耐摩耗性, 高潤滑性など
- 電氣的機能 : 絶縁性, 半導性, イオン導電性, 超伝導性など
- 化学的機能 : 吸着性, 触媒性, 高耐食性, 高耐酸化性など
- 熱的機能 : 高耐熱性, 高耐酸化性など
- 生体機能 : 組織適合性など
- 磁氣的機能 : 強磁性, 高透磁性など

等の高度な諸機能を発現させることができ、セラミックコーティングは高付加価値表面改良技術の一つとして定着しつつある。

1.2.4 湿式法によるコーティング

(1) 溶融塩浸漬法

ほう砂, 炭酸塩, ハライド塩を主成分とする溶融塩中に Cr, V, W, Ti 等の金属粉末を添加し、被処理体の炭素鋼を浸漬すると前記金属が鋼上に析出するとともに鋼中の炭素と反応してそれぞれ硬質の炭化物被膜を生成する。例えば Cr_2C の生成は次に示すような反応によって行われる。

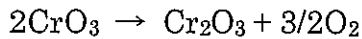


(2)ゾル-ゲル法

金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応によるゾル-ゲル法転移を利用して核種の金属酸化物被膜を形成させるものである。0.1~0.3 μmの薄膜である。低温処理が可能で広い面積に処理できる特徴がある。光学機能,電磁機能,触媒機能を利用するコーティングとして期待されている。

(3)化学緻密化法

例えばクロム酸の濃厚水溶液を基板上に塗布した後、これを熱分解すると次に示すように分解して Cr₂O₃ を生成する。



あらかじめ基板上に SiO₂-Al₂O₃ のペーストを塗布し、これを乾燥しておくこと極めて多孔質な被膜となるが、その後クロム酸の濃厚水溶液を含浸させた後これを焼結(450~550℃)すると緻密で硬質なセラミックコーティングが得られる。SiO₂-Al₂O₃ に限らず、多孔質な焼結体,溶射被膜の緻密化処理としても用いられている。

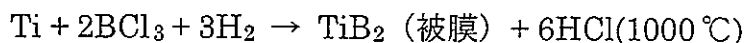
1.2.5 乾式法によるコーティング

(1)化学蒸着法

化学蒸着法は、化学反応によって生成する金属およびその化合物を被処理体上に析出させて被膜形成する方法である。化学反応は高温ほど激しく早く起こるため、処理はもっぱら高温下で行う。基本反応の概略は次の通りである。

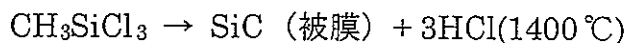
①基板反応法(CVD)

被処理体自体が環境成分と反応して被膜を形成する。



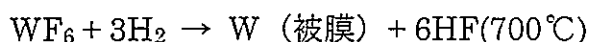
②熱分解法

反応ガスの熱分解成分を被処理体表面に形成させる。



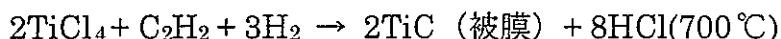
③水素還元法

水素で還元された金属を被処理体表面に析出させる。



④反応蒸着法

化学反応を被処理体表面で起こさせ、反応生成物を被膜化させる。



(2)物理蒸着法(PVD)

物理蒸着法に属するものに真空蒸着法,スパッタリング法,イオンプレーティング法等がある。特にイオンプレーティング法では電子ビームによって金属を蒸発させるとともに、その一部をイオン化させて蒸発粒子の平行自由行路を長く、また飛行速度を大きくして密着力のよいコーティングを形成させる。この環境に蒸発粒子と化学反応する気体成分を存在させておくと、粒子と反応してセラミックコーティング層が得られる。

(3)溶射法

溶射法は、金属,セラミックス,サーメットなど微粉末を高温の熱源によって溶融させ、これを被処理体表面に吹き付けて被膜を形成させる技術である。昨今の溶射は、プラズマに代表される熱源の高温化によって、高融点の各種酸化物,ほう化物,炭化物の成膜化が容易となる一方、高速ガス炎による溶射材料の高速化および衝突エネルギーの利用によって、高温で分解されたり、変質しやすい材料、たとえば炭化物の良質な被膜が得られるようになってきた。

1.2.6 核融合炉液体ブランケットにおけるセラミックコーティングの材料の選択

核融合炉液体ブランケットで用いるセラミックコーティングは、液体増殖材に対して安定である方が望ましい。しかし液体増殖材であるリチウムやリチウム鉛は極めて活性の高い物質であるため実際にセラミックコーティングの材料として対象となる物質は限られてくる。液体増殖材料として今回用いるリチウムやリチウム鉛に対して熱力学的に安定であり、電気的に絶縁体であるという条件を考慮すれば、酸化物セラミックスが候補となる。この観点から熱力学的データベース MALT2^③を用いて Li あるいは Li-Pb 合金に対する安定性の評価を行ったとき、少なくとも Li-Pb 合金中の Li に対して安定なのは Al_2O_3 以下 MgO , CaO , BeO , 希土類酸化物である。これらのうち取り扱いの安定性、空気中での安定性を考えるとイットリア(Y_2O_3),スピネル($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$),アルミナ(Al_2O_3)が考えられる。これら金属元素の酸素 1mol での酸化物生成自由エネル

フを Fig.1.1 に示す。ただしリチウム鉛中のリチウムの活量は以下の式で計算した⁽⁴⁾。

$$\ln a_{\text{Li}} = -6960/T + 0.0245 \quad (a_{\text{Li}} : \text{リチウム鉛中のリチウムの活量} \quad T : \text{温度})$$

熱力学的にみると今回の実験での温度である 773K では、リチウムに激しく腐食されるのはアルミナ試料とスピネル試料中の Al_2O_3 成分であり、リチウム鉛に激しく腐食される試料はないと予測される。またリチウムとリチウム鉛ではリチウムの方がより激しく腐食されるであろうことも予測される。

1.2.7 本研究の目的

動力炉・核燃料開発事業団では、原子力用材料クロスオーバー研究として「複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発」というテーマで研究が進められているが、本研究はこのテーマに関連して、上記複合条件下における各種セラミックスの微細組織・組成・結晶構造の変化、照射欠陥や注入イオンの分布と存在状態の解析、電気伝導率などの物理的特性変化、腐食等による化学的特性変化や機械的特性変化などを検討・評価することにより、これらの複合条件下でのセラミックスの劣化・損傷の機構を解明し、高性能・高機能を有する新型セラミックスの創製研究や表面改質技術の開発に資することをその目的としている。

具体的には、セラミックコーティング材料について、フロンティア材料研究の一環として実施している高速炉冷却材としてのリチウムおよび核融合炉液体増殖材料の候補であるリチウム及びリチウム鉛(Li17-Pb83)との両立性を調べるために、これらの材料に、セラミックコーティング材料として有望だと考えられているイットリア(Y_2O_3)、スピネル($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)、アルミナ(Al_2O_3)を浸漬することにより、これらセラミックスの抵抗率や健全性などの変化を調べ、高速炉冷却材としての可能性およびセラミックコーティング材料としてふさわしいかどうかを調べることを目的とする。また実機への適用を考え、最も安定と考えられるイットリアのコーティング膜についても腐食挙動を調べることも目的とする。

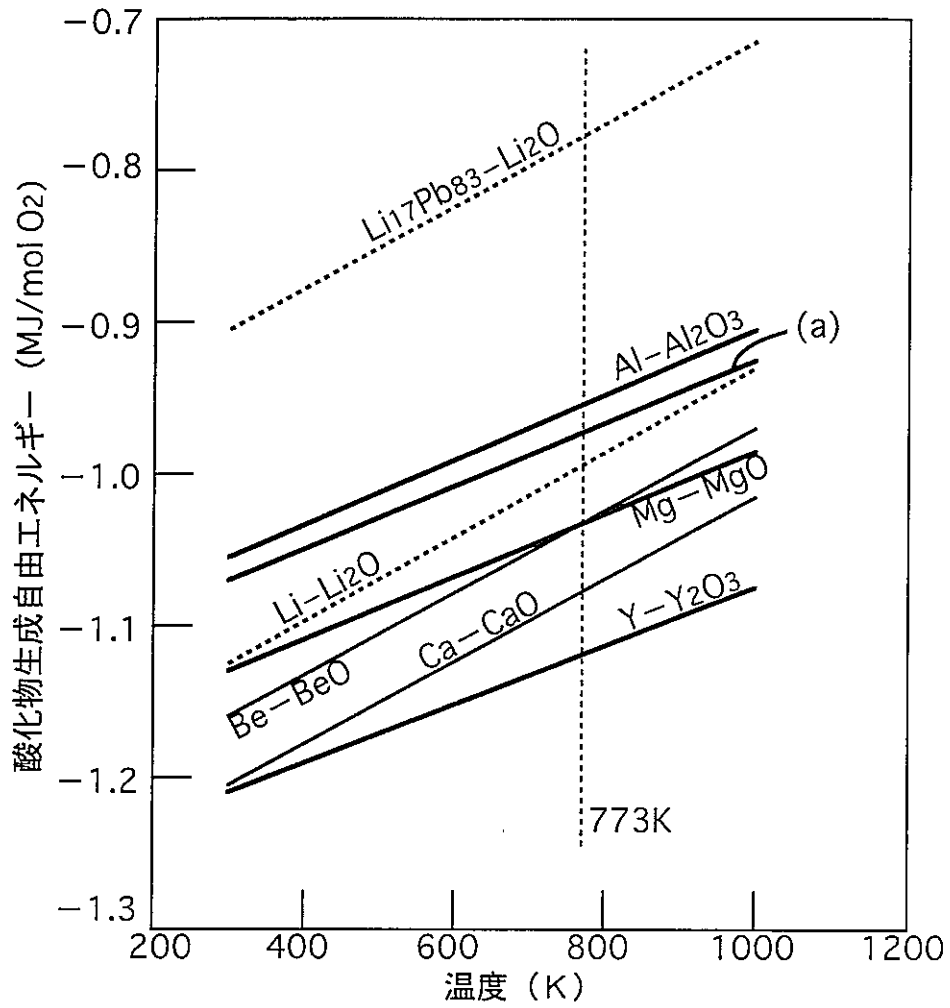


Fig.1.1 実験に用いる金属元素の酸素1molあたりの
酸化物生成自由エネルギー

第2章

実験方法

2.1 セラミックス板試料と液体増殖材との両立性試験の実験方法

実験に用いた試料は、イットリア試料は 17mm×17mm の大きさで厚さが 1mm の多結晶イットリア板(理論密度 98.5%以上),アルミナ試料はφ 20mm の大きさで厚さが 1mm の単結晶アルミナ板,スピネル(MgAl₂O₄)試料はφ 24mm の大きさで厚さが 1mm の単結晶スピネル板である。アルミナとスピネルについて単結晶試料を用いた理由は、単結晶の方が粒界等がなく腐食挙動の解明が容易だからである。このうちスピネル試料の不純物も含む化学組成を Table2.1 に示す。スピネルの化学組成は、通常は MgO と Al₂O₃ のモル比が 1:1 であるが、単結晶のスピネル試料としては MgO と Al₂O₃ のモル比が 1:3 のものしか得られなかったため実験にはこの試料を用いた。

これら試料板とリチウムおよびリチウム鉛との両立性試験は、Fig.2.1 に示すような装置を用いて行った。金属リチウムおよびリチウム鉛（試薬級のリチウムと鉛からアルゴン雰囲気グローブボックス中で調製）と試料の容器への封入はグローブボックス中 Ar 雰囲気で行った。まず SUS316 製のつぼ中に金属リチウムまたはリチウム鉛と試料を入れ、つぼごと容器底部に設置した。その後、容器ごと加熱して試料を金属リチウムまたはリチウム鉛中に浸漬し封入した。金属リチウムおよびリチウム鉛は SUS316 製のつぼ中で熔融し、試料は完全にリチウム中に浸漬している。また試料は取り出しやすいように SUS304 製の針金に結びつけておいた。またリチウムに浸漬したアルミナ試料とスピネル試料は同じ容器で腐食実験を行った。またリチウム-鉛に浸漬した試料についても全て同じ容器で実験を行った。

2.2 イットリア溶射膜と液体増殖材との両立性試験の実験方法

実験に用いた試料を Fig.2.2 に示す。実験に用いた試料は、直径 20mm、全長 200mm の SUS316 製中実棒に、溶射法により約 160 μm の SUS410 のアンダーコーティングを施し、さらにその上に約 50 μm のイットリア溶射膜を施した（（株）トーカロで実施）ものである。アンダーコーティングの目的は、イットリアと SUS316 の中間の熱膨張率を持つ材料により発生する熱応力を緩和させるためである。参考までに本試料の調整方法を Fig.2.3 に示す。また、試料の仕様と試料原料の化学組成をそれぞれ Table2.2 ,Table2.3 に示す。

この試料とリチウムおよびリチウム鉛との両立性試験は Fig.2.4 に示すような装置を用いて行った。金属リチウムおよびリチウム鉛と試料の容器への封入はグローブボックス中 Ar 雰囲気で行った。まず、SUS316 製のつぼ中にリチウムまたはリチウム鉛を入れ、つぼごと容器の底部に設置した。その後、容器

ごと加熱し、溶融したリチウムまたはリチウム鉛中に SUS304 線で吊り下げた試料を浸漬し封入した。またリチウム鉛を用いた実験の際には、イットリアをはさむ SUS316 及びリチウム鉛の間にリチウム鉛側を正、試料側を負として 35V の電圧を印加した。またイットリア溶射膜の抵抗値の変化を測定するため、回路を流れる電流を回路中に入れた抵抗部によって電圧に変換し測定した。なお回路中に入れた抵抗は $1k\ \Omega + 7k\ \Omega$ であり、電圧測定はこのうち $1k\ \Omega$ の抵抗部で行った。これらの抵抗は試料と直列に入っており電源保護用である。

2.3 腐食実験と腐食後の試料の取り扱い

腐食実験は試料を 773K のリチウム及びリチウム鉛に浸漬することにより行った。それぞれの試料のリチウム及びリチウム鉛への浸漬時間を以下に示す。

	イットリア	イットリア 溶射膜	スピネル	アルミナ
大きさ	17×17×1mm	溶射膜の厚さ	φ 24×1mm	φ 20×1mm
重さ	約 1.4 g	50 μ m	約 1.7g	約 1.2g
Li 浸漬時間 (hr)	72 232 636 1419	150	190 352 789 1405	190
Li-Pb 浸漬時間 (hr)	1280	1280	1280	1280

またリチウムに浸漬したアルミナ及びスピネルは同一の試料容器で実験を行った。リチウム鉛に浸漬した試料についてもすべて同一の試料容器で実験を行った。

腐食実験後、取り出した試料はまず表面についたリチウム及びリチウム鉛を取り除くため、リチウム腐食した試料については水に、リチウム鉛により腐食した試料については過酸化水素水と酢酸を 1:3 の割合で混合した溶液に浸漬した。表面に付着したリチウム及びリチウム鉛を完全に取り除いた後、アルコールにより脱水、乾燥した。

試料の腐食挙動を調べるため行った分析手法は以下の通りである。

- (1) 試料の厚さ及び質量の変化の測定
- (2) 実体顕微鏡による低倍率での試料表面の観察
- (3) 試料の抵抗率の測定
- (4) XMA による高倍率での試料表面の観察
- (5) XRD による試料の組成分析

これらの分析手法を通じてそれぞれの試料の腐食挙動の解明を行った。

Table 2.1 単結晶スピネル板の化学組成

試料の主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 3 : 1$

	Na	K	Fe	Si	Ca
不純物分析組成(wt. ppm)	36	75	7	7	25

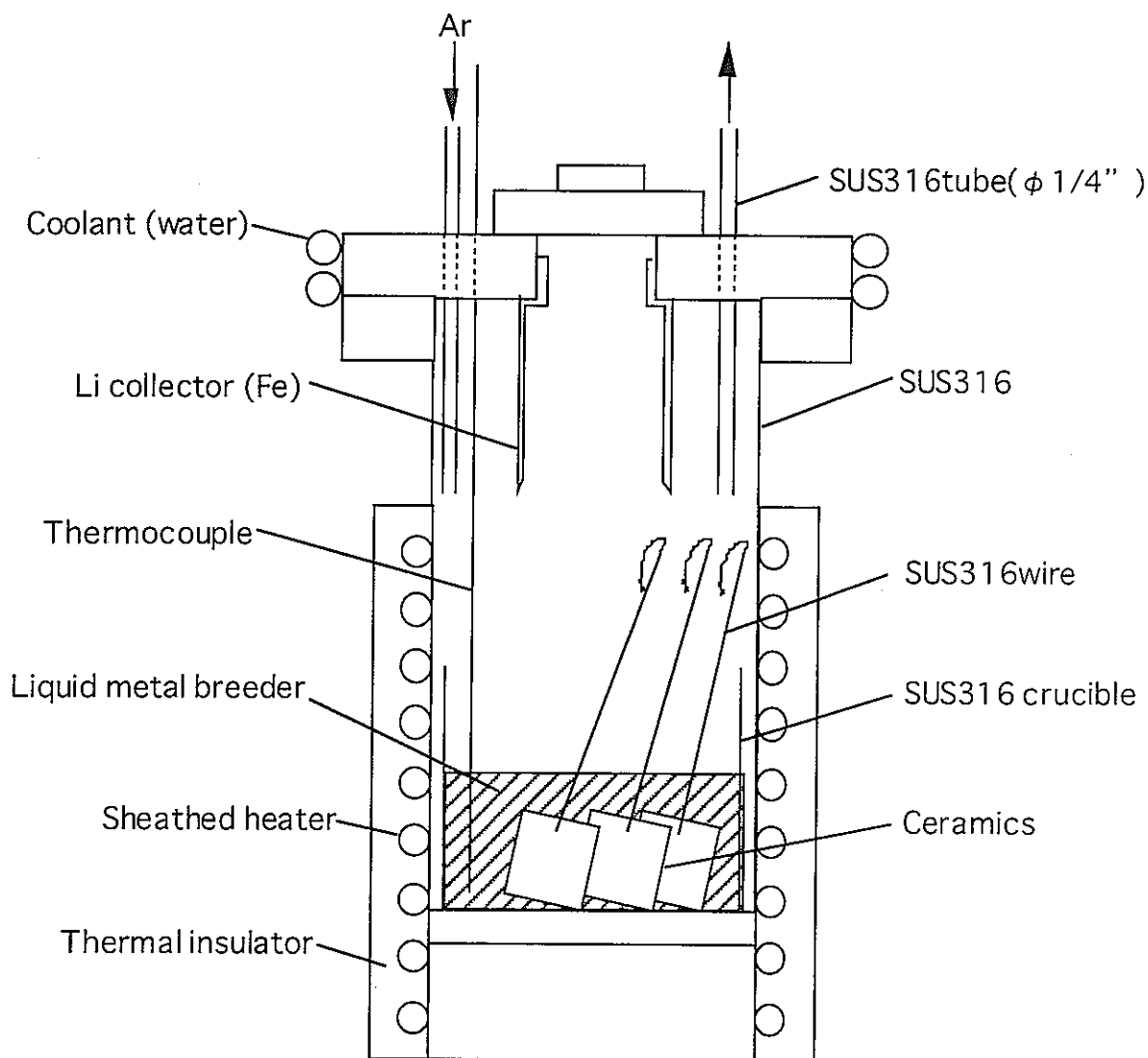
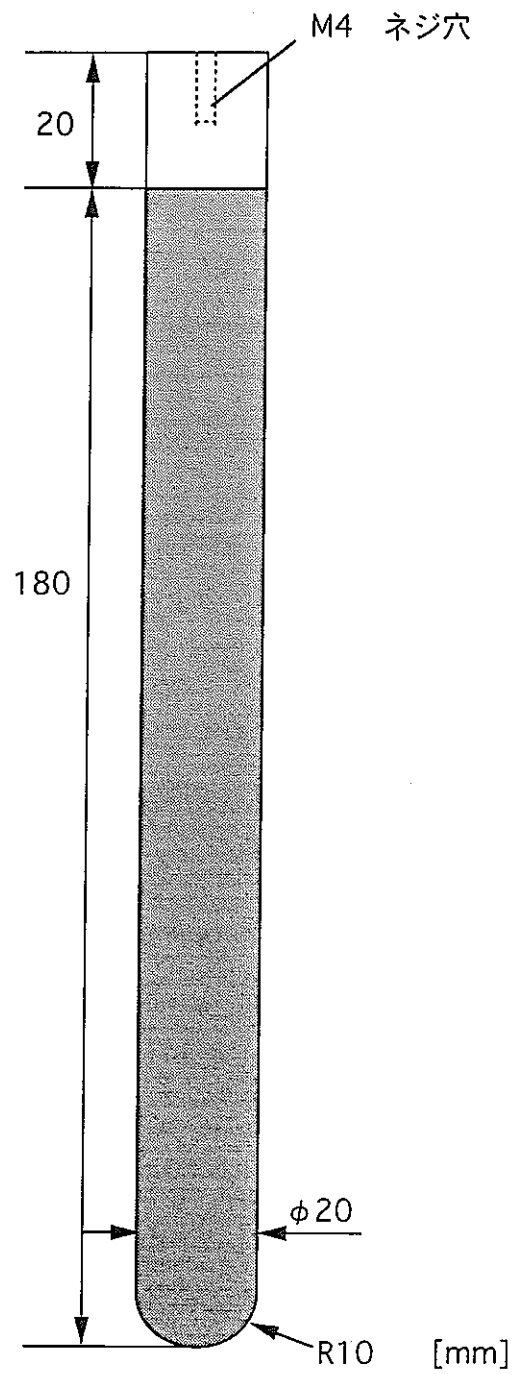


Fig.2.1 セラミックス板と液体増殖材料との両立性試験の実験装置



SUS410アンダーコーティング : 163 μm
Y₂O₃ コーティング : 52 μm

Fig.2.2 イットリア溶射膜試料

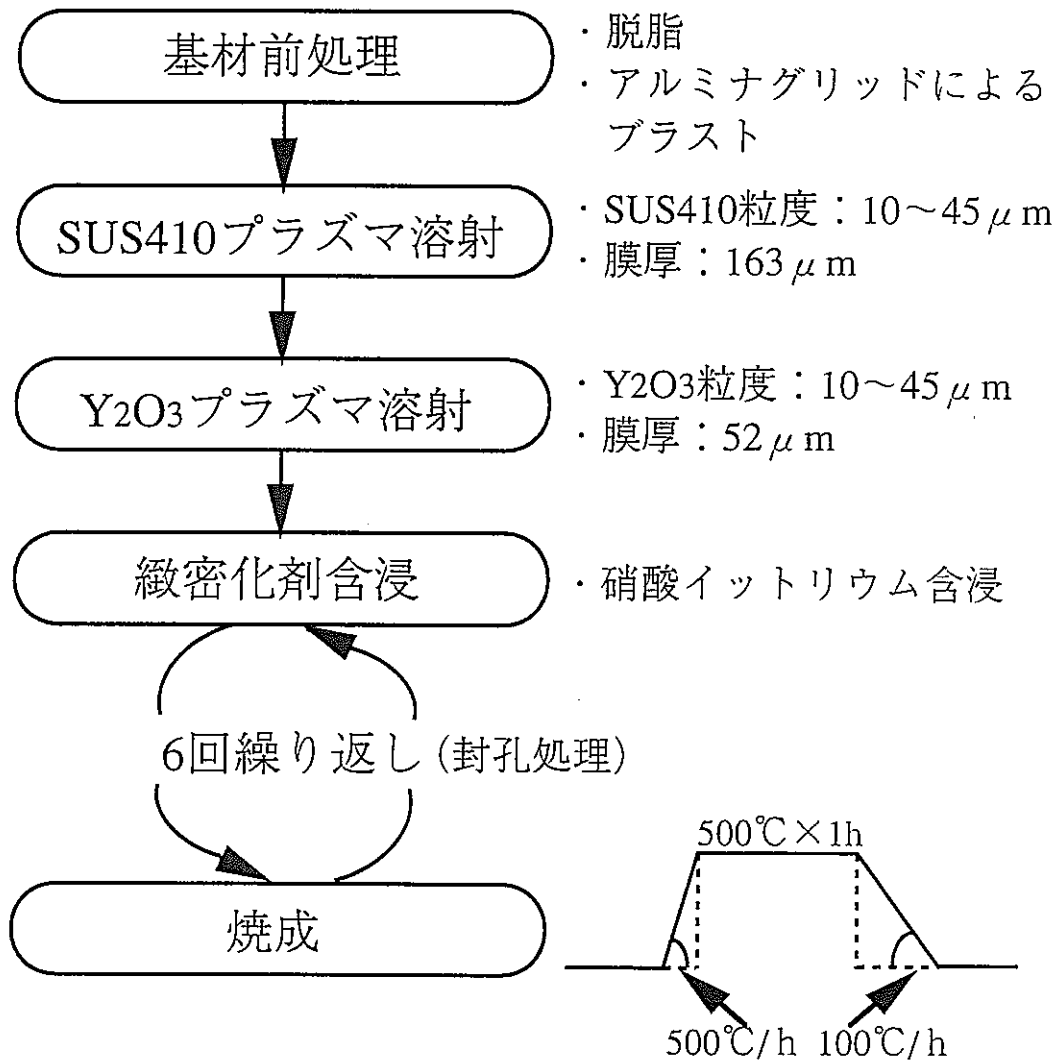


Fig.2.3 イットリア溶射膜の調整方法

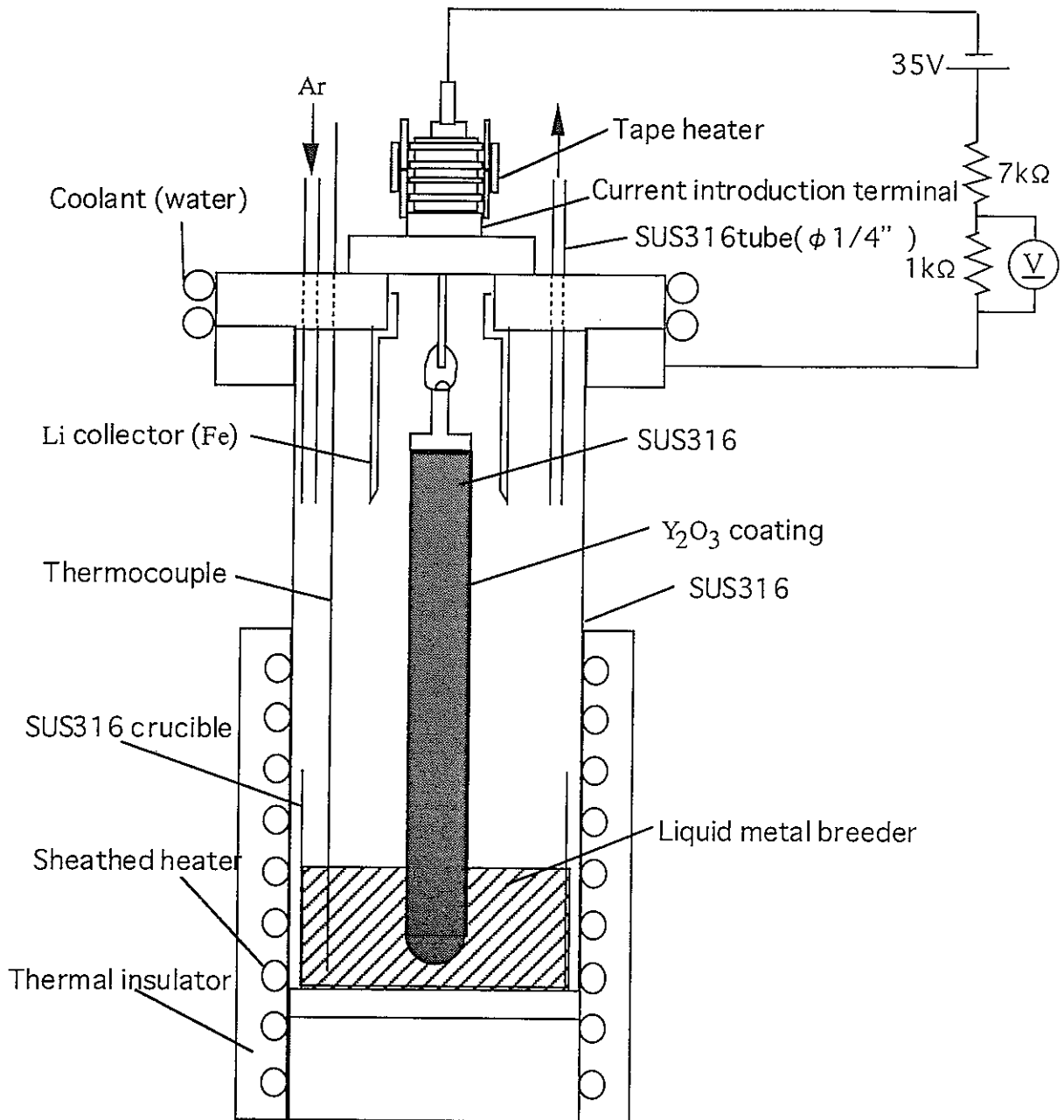


Fig.2.4 イットリア溶射膜試料と液体増殖材料との両立性試験の実験装置

Table 2.2 イットリア溶射膜試料の仕様

母材	SUS316 $\phi 20 \times 200 \text{mm}$
アンダーコーティング	SUS410 粉末粒度：10~45 μm 膜厚：163 μm
セラミックコーティング	Y_2O_3 粉末粒度：10~5 μm 膜厚：52 μm
含浸材及び含浸焼成回数	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 6回
電気抵抗率*	$2.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$

*原研・大洗研にて測定

Table 2.3 イットリア溶射膜試料の化学組成

化学組成 (wt.%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
SUS316 母材	0.04	0.36	1.36	0.035	0.026	17.01	10.08	2.63
SUS410 原料粉末	0.01	0.081	0.018	0.025	0.010	12.19	0.013	—

化学組成(wt.%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Y ₂ O ₃ 原料粉末	0.02	0.02	0.01	99.95

第 3 章

実験結果及び考察

3.1 リチウムに浸漬した単結晶イットリア板について

リチウムと多結晶イットリア板との共存性の実験は、多結晶イットリア板を 773K のリチウム中に浸漬し、72 時間,232 時間,636 時間,1419 時間ごとに試料を取り出すことによって実験を行った。

リチウム中から取り出したイットリア板は、まず表面に付着したリチウムを取り除くため水中に 12 時間浸漬し、その後アルコールで脱水、乾燥した。取り出した試料は、全ての試料において、試料の表面の色がリチウムに浸漬する前の白色に対して全面的に黒色に変色していた。また試料を割ってその断面を肉眼で観察したところ、72 時間リチウムに浸漬したイットリア板については中心部に変色していない白色の層が約 0.3mm 程度の幅でみられたが、それ以上の時間リチウムに浸漬した試料については完全に試料の中心部分まで黒色に変色していた。この変色は、本来白色であるイットリアが黒色である亜定比のイットリア(Y_2O_{3-x})に還元されたために起こったものだと考えられる。このイットリアの亜定比への還元の様子は、72 時間でせいぜい数 $10 \mu m$ オーダーであり、予想に比べて極めて速いものであった。また試料の形状については、厚さが 1419 時間浸漬した試料で 1%程度という増加の徴候がみられた以外は外観に全く変化はなく健全性は保たれていた。

XRD による分析結果の代表的な図を Fig.3.1(a)に示す。試料からはイットリアのピークの他に弱い $LiYO_2$ のピークが観察された。次に $LiYO_2$ のピーク強度の浸漬時間に伴う変化を Fig.3.1(b)に示す。 $LiYO_2$ のピーク強度は、リチウムに浸漬する時間の経過にしたがって増加する傾向がみられた。

XMA により試料の断面観察を行った。その写真を Fig.3.2 に示す。試料の表面にやや暗く写っている層は、XRD による分析の結果より $LiYO_2$ 層であると考えられる。Fig.3.2 より、この層の厚さがリチウムに浸漬する時間に従って増加しているのがわかる。これは XRD による分析で $LiYO_2$ のピーク強度が浸漬時間とともに増加しているのとは一致する。この $LiYO_2$ 層は、リチウムが極めて活性な金属であるため、イットリアを黒色の亜定比のイットリアへ還元すると同時にリチウム自身が酸化されて Li_2O となり、さらにイットリアと反応して形成されたものと考えられる。

試料の室温における抵抗率の測定結果を Fig.3.3 に示す。試料の抵抗率は、リチウムへの浸漬時間が長くなるに従って減少する傾向がみられた。これは、リチウムへの浸漬時間が長いほど、イットリアがより抵抗率の小さい亜定比のイットリアへと還元が進むためだと考えられる。1419 時間リチウムに浸漬したイットリアの室温での抵抗率は $10^7 \Omega \cdot m$ オーダーであったが、この値は ITER で要求されている $0.1 \Omega \cdot m/1 \mu m$ という値と比べて十分大きい値であった。

しかしこれは室温での値なので、高温での抵抗率の測定も必要である。

今回の実験ではイットリアの亜定比への還元速度が予想していたよりもかなり速いということが明らかになった。例えば、過定比のイットリアをチタンで定比のイットリアに還元する実験の結果として求められたイットリア中の酸素の拡散定数⁽⁶⁾を外挿して、500℃,72 時間での酸素の空孔の拡散深さを計算すると 26 μm 程度にしかならない。このことより、イットリアの亜定比への還元は酸素の拡散という通常モデルではなく、イットリアをリチウムに浸漬したという特殊な条件を考慮に入れて、リチウムがイットリア内部に浸透して Li_2O を生成し、その分亜定比に還元されるというモデルが妥当であると考えられる。

多結晶イットリア板試料は、 LiYO_2 や $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{x}$ などの生成はあるものの、高温のリチウムに長時間浸漬しても健全性や絶縁性の大きな低下もなく、リチウムに対して良好な耐食性を示した。したがって、イットリアはリチウムを用いた液体ブランケットで用いるコーティング材料としてかなり有望な物質であるといえる。

3.2 リチウムに浸漬した単結晶スピネル板について

リチウムと単結晶スピネル板($\text{MgO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$)との両立性の実験は、単結晶スピネル板 4 枚を 773K のリチウムに浸漬し、190 時間,352 時間,789 時間,1405 時間ごとに試料を取り出すことによって実験を行った。

リチウム中から取り出したスピネル板は、まず表面に付着したリチウムを取り除くため水中に 12 時間浸漬し、その後アルコールで脱水、乾燥した。また取り出したスピネル試料は全てリチウムに浸漬中に割れており、特に 190 時間及び 789 時間リチウムに浸漬した試料については、割れた試料の一部がリチウム中に残ってしまい試料を完全に取り出すことができなかった。この割れの原因ははっきりしないが、試料内部の残留応力などが原因として考えられる。

リチウム腐食後のスピネル板の外観の写真を Fig.3.4 に示す。取り出した試料は、浸漬時間が長くなるほど腐食が激しくなり、腐食された部分は元の半透明に近い白色から黒色に変色していた。また試料の周辺部の約 0.5mm 及び試料の中心部は腐食が軽く、この間のドーナツ状の領域では腐食が顕著にみられ、黒っぽい腐食生成物が集中してみられた。この試料の場所による腐食の程度の違いはスピネル試料の組成が試料の場所によって異なるためだと考えられる。また試料の破断面については、試料表面は腐食されているものの、試料の内部には健全な腐食されていない単結晶スピネル部分が観察された。

スピネル試料内部で組成が異なる理由を以下のように考察した。まず MgO と Al_2O_3 の状態図を Fig.3.5 に示す⁽⁶⁾。この状態図のうち

MgAl₂O₄(MgO:Al₂O₃=1:1)より右側の部分でさらに固相線と液相線を仮定した状態図を Fig.3.6 に示す。まずこのスピネル試料のモル比は MgO:Al₂O₃=1:3 なので Fig.3.6 では線 X の場所になる。このスピネル試料はベルヌーイ法により製造されたものなので、MgO:Al₂O₃=1:3 の液体を徐々に冷やして固体化させることにより作られたものである。はじめにこの液体の中で最も温度が低い部分が点 A の温度になったとする。液相線で点 A の温度のとき固相線では点 B になるので、結果的に点 C での MgO と Al₂O₃ のモル比をもつ結晶が析出する。点 C での MgO と Al₂O₃ のモル比は 1:1 に近く、はじめの液体よりも MgO の割合が高いため、残った液体の MgO と Al₂O₃ のモル比は、1:3 よりも Al₂O₃ の割合が高くなり、Fig.3.6 の状態図では線 Y の場所になる。同じように、残った液体の中で最も温度の低い部分が点 D の温度になったとき、その部分が点 F での MgO と Al₂O₃ のモル比で析出し、これははじめの点 C での MgO と Al₂O₃ のモル比より Al₂O₃ の割合が高い。また残った液体の MgO と Al₂O₃ のモル比はさらに Al₂O₃ の割合が高くなる。これをまとめると、このスピネル試料は、ベルヌーイ法によって製造する際に、MgO:Al₂O₃=1:3 のモル比の液体を冷却する段階で、液体の温度が低い部分に比べ液体の温度が高い部分ではより Al₂O₃ リッチな結晶が析出したと考えられる。

次にスピネル試料の液体から冷却するときの温度状態を考えてみる。このスピネル試料は円柱状のスピネルの棒を輪切りにすることにより作られている。この円柱を作るときの略図を Fig.3.7 に示す。このスピネルの円柱状の棒は、スピネルの固体の結晶の上に液体である溶けたスピネルを加え、この液体のスピネルを冷却することによりスピネルの固体の結晶を成長させて作る。単結晶作成時の試料中の温度分布はバーナー形状に大きく影響され、固体であるスピネルの結晶部分が Fig.3.7 のような形状をしておれば、やや逆説的ではあるが、円柱状のスピネルの棒の中心部及び周辺部では液深が小さいために液体と固体の境界の温度は低くなり、逆に液深が大きい部分では温度が高くなる。その結果、スピネル試料の中心部及び周辺部の結晶の組成は Al₂O₃ の割合が低く、中心部と周辺部の間のドーナツ状の部分の結晶の組成は Al₂O₃ の割合が高くなる可以考虑することができる。熱力学的に Al₂O₃ は MgO に比べて不安定なので、よりリチウムに腐食されやすく、そのためスピネル試料の中でも Al₂O₃ の割合が高い部分は腐食されやすい。これが試料の中心部及び周辺部があまり腐食されておらず、その間のドーナツ状の部分が激しく腐食された理由だと考えられる。

試料の厚さ及び重さの測定を行った。その結果を Fig.3.8 に示す。試料の一部を取り出すことができなかつたため 190 時間リチウムに浸漬したスピネル試料については重さが、789 時間浸漬した試料については厚さも重さも測定できなかった。試料の厚さも重さも浸漬時間が長くなるにしたがって減少していたが、

試料の厚さの減少に比べ重さの減少が大きかった。これは凹凸のある試料表面の厚さを測定する際に凸部分の厚さを測定してしまい、また浸漬時間が長くなるにしたがって試料の表面の凹凸が激しくなるため、浸漬時間が長い試料ほど実際の試料の厚さの減少に比べ測定した試料の厚さの減少が小さくでるためだと考えられる。

XRD による分析結果の図を腐食前の試料については Fig.3.9 に、190 時間浸漬した試料については Fig.3.10 に、以下 352 時間, 789 時間, 1405 時間浸漬した試料についてはそれぞれ Fig.3.11, Fig.3.12, Fig.3.13 に示す。試料からはスピネルのピークのほかに MgO と $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが観察された。この MgO はスピネル中の Al_2O_3 の部分が選択的にリチウムに腐食されて取り除かれ、その結果 MgO が露出したものだと考えられる。また $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、取り出した試料からリチウムを取り除くために試料を水に浸漬したときに、試料の表面の MgO が水中の CO_2 と反応してできたものだと考えられる。この MgO の生成は、 MgO と Al_2O_3 のモル比が 1:1 のスピネル試料を用いた場合でも、リチウムによって腐食される可能性を示していると思われる。また激しく腐食され、表面に黒い腐食生成物がついている試料のドーナツ状の部分と、あまり腐食が激しくない部分との XRD を比べてみたが変化はまったくなかった。このことより黒い腐食生成物はアモルファス状態で表面に付着しているものと考えられる。

実体顕微鏡により試料の表面及び断面観察を行った。190 時間, 352 時間, 789 時間, 1405 時間浸漬した試料の断面写真を Fig.3.14~Fig.3.17 に、表面写真を Fig.3.18~Fig.3.21 に示す。断面写真より、浸漬時間が長くなるにしたがって腐食が激しくなること、また試料の中央部と周辺部はあまり腐食されていないが、その間のドーナツ状の部分の部分が激しく腐食されており、この部分では試料の厚さが大きく減少していることがわかる。また腐食後試料の断面の模式図を Fig.3.22 に示す。腐食されるのは試料の表面だけで、試料の内部には健全な単結晶スピネル部分が存在している。表面写真からは、断面と同じように浸漬時間が長くなるにしたがって腐食が激しくなっていること、また試料の中央部及び周辺部はあまり腐食されておらず、実験前のスピネル試料に近い半透明がかかった白色をしているが、中央部と周辺部の間のドーナツ状の部分は激しく腐食されており、試料表面に黒色の腐食生成物が付着しているのがわかる。また断面及び表面写真より、試料の中央部及び周辺部のあまり腐食されていない部分では試料表面は凹凸が少なく平らであるが、その間のドーナツ状の部分では浸漬時間が長くなり、腐食が進むにしたがって、表面の凹凸が激しくなり、厚さも減少していることがわかる。また 789 時間以上リチウムに浸漬したスピネル試料については、腐食のため試料に穴があいていることがわかった。その写真を Fig.3.23 に示す。

190 時間及び 352 時間リチウムに浸漬したスピネル試料については、試料表裏間の室温での抵抗率の測定も行った。その結果、190 時間及び 352 時間リチウムに浸漬した後もスピネル試料の抵抗率は $10^9 \Omega \cdot m$ よりはるかに大きいことがわかった。これは前述したように試料の内部に健全な単結晶スピネル部分が存在するためである。789 時間以降の試料では、腐食のため試料に穴が空いていることがわかったため抵抗値の測定は行わなかった。

XMA により試料の表面及び断面観察を行った。XMA による試料の断面写真を Fig.3.24, Fig.3.25 に、表面写真を Fig.3.26, Fig.3.27 に示す。断面写真より、高倍率で見ると試料の表面には鋭いクラックが数多くみられることがわかった。また表面写真より、高倍率で見ると腐食された試料の表面がピット状になっていることがわかった。

単結晶スピネル板試料 ($MgO-3Al_2O_3$) は、リチウムに浸漬した場合、試料中の Al_2O_3 成分が選択的にリチウムに腐食されて溶けだし、その結果試料の健全性に著しい問題を生じた。また試料表面に MgO が析出したことより、 MgO と Al_2O_3 のモル比が 1:1 の等モルのスピネル試料についてもリチウムにより腐食される可能性を示していると思われる。しかし、今回の腐食後試料中のあまり腐食されていなかった部分の組成を等モルのスピネル試料に近いと考えると、等モルのスピネル試料のリチウムに対する腐食速度は今回の実験に比べて極めて遅いと考えられる。よって等モル組成のスピネル試料であれば、リチウムを用いた液体ブランケット用のコーティング材料として使用可能であると思われる。

3.3 リチウムに浸漬した単結晶アルミナ板について

リチウムと単結晶アルミナ板試料との両立性の実験は、単結晶アルミナ板 4 枚を 773K のリチウムに浸漬し、190 時間、352 時間、789 時間、1405 時間ごとに試料を取り出す予定で実験を行った。

しかし 190 時間後に最初の試料を取り出したときには、アルミナ板は完全にリチウムに溶解しており、跡形もなかった。したがって確認のため全試料 4 点ともこの時点で取り出してみたが、全て同様にリチウムに溶解していた。これは 773K において熱力学的にみてリチウムに対してアルミナが不安定であるためであるが、 Li_2O と Al_2O_3 の複合酸化物の生成もみられず、リチウムによるアルミナの腐食速度が意外とはやいことを示している。

単結晶アルミナ試料はリチウムに対して全く腐食抵抗性を示さず、リチウムを用いた液体ブランケット用のコーティング材料として不適當である。

3.4 リチウム鉛に浸漬した多結晶イットリア板について

リチウム鉛と多結晶イットリア板との両立性の実験は、多結晶イットリア板を 773K のリチウム鉛中に浸漬し 1280 時間後に取り出すことによって行った。

リチウム鉛中から取り出したイットリア板は、まず表面に付着したリチウム鉛を取り除くために過酸化水素水と酢酸を 1:3 の割合で混合した溶液に 1 時間浸漬し、その後水、アルコールで洗浄した。腐食後のイットリア板の外観写真を Fig.3.28 に示す。試料は表面がやや緑色に変色していた以外は形状についての変化はなく、健全性についても保たれていた。この変色は、あまり強くない還元雰囲気下にイットリアを長時間おいたことにより、本来白色であるイットリアの一部がやや還元されて亜定比のイットリアになったためだと考えられる。

XRD による分析の結果を Fig.3.29 に示す。試料からはイットリアのピーク以外は観測されず、リチウム鉛に浸漬したことによる影響はみられなかった。

このようにイットリアは高温のリチウム鉛に長時間浸漬してもあまり腐食されず、リチウム鉛とイットリアの両立性は非常に良いことがわかった。リチウム鉛に浸漬した試料の方がリチウムに浸漬した試料よりも腐食が軽かった原因は、リチウム鉛中のリチウムの活量が合金化によって大幅に減少したためだと考えられる。よってイットリアはリチウム鉛を用いた液体ブランケット用のコーティング材料として有望であるといえる。

3.5 リチウム鉛に浸漬した多結晶スピネル板について

リチウム鉛と単結晶スピネル板($MgO-3Al_2O_3$)の両立性の実験は、単結晶スピネル板を 773K のリチウム鉛中に浸漬し、1280 時間後に取り出すことにより行った。

リチウム鉛中から取り出したスピネル板は、まず表面に付着したリチウム鉛を取り除くために過酸化水素水と酢酸を 1:3 の割合で混合した溶液に 1 時間浸漬し、その後、水、アルコールで洗浄した。

腐食後の試料の外観写真を Fig.3.30 に示す。試料は表面がやや変色した以外は外見や形状に変化はなく、健全性も保たれていた。

XRD による分析の結果を Fig.3.31 に示す。試料からはスピネルのピーク以外は観測されず、リチウム鉛に浸漬したことによる影響はみられなかった。

このように、スピネルは高温のリチウム鉛に長時間浸漬してもほとんど腐食されなかったため、リチウム鉛とスピネルとの両立性は非常に良いといえる。リチウム鉛に浸漬した試料の方がリチウムに浸漬した試料よりも腐食が軽かった原因は、イットリア板と同じくリチウム鉛中のリチウムの活量が合金化によって大幅に減少したためだと考えられる。よってスピネルはリチウム鉛を用い

た液体ブランケット用のコーティング材料として有望であるといえる。

3.6 リチウム鉛に浸漬した単結晶アルミナ板について

リチウム鉛と単結晶アルミナ板との両立性の実験は、単結晶アルミナ板を 773K のリチウム鉛に浸漬し、1280 時間後に取り出すことにより行った。

リチウム鉛中から取り出したアルミナ板は、まず表面に付着したリチウム鉛を取り除くために過酸化水素水と酢酸を 1:3 の割合で混合した溶液に 1 時間浸漬し、その後、水、アルコールで洗浄した。

腐食後の試料の外観写真を Fig.3.32 に示す。試料の外見や形状に変化はなく、表面の変色もなく、健全性も保たれていた。

アルミナは高温のリチウム鉛に長時間浸漬してもほとんど腐食されないため、リチウム鉛とアルミナとの両立性は非常に良いといえる。リチウム鉛に浸漬した試料の方がリチウムに浸漬した試料よりも腐食が軽かった原因は、イットリア板と同じくリチウム鉛中のリチウムの活量が合金化によって大幅に減少したためだと考えられる。よってアルミナはリチウム鉛を用いた液体ブランケット用のコーティング材料として有望であるといえる。

3.7 リチウムに浸漬したイットリア溶射膜について

イットリア溶射膜とリチウムとの両立性の実験は、イットリア溶射膜を 773K のリチウムに 150 時間浸漬することにより行った。

その後、試料を容器から取り出し、表面に付着したリチウムを取り除くため水中に浸漬した。その際、溶射膜の一部が剥離し、また被膜の亀裂と思われる部分から、リチウムと水との反応による微細な水泡がみられた。これはイットリア溶射膜の内部にリチウムが侵入していることを示しており、溶射膜の内部に入ったリチウムを完全に除去するためにさらに水に浸漬した。約 12 時間水にさらした後は、剥離したコーティングが水中に沈殿しているのがみられた。これはわずかにしか繋がっていなかった溶射膜部分が、水泡の発生の圧力によって破損し、その結果溶射膜が剥離したものだと考えられる。試料の外観写真を Fig.3.33 に示す。リチウムに浸漬前に比べてリチウムと接触していた部分の溶射膜は黒く変色し、かなりの部分が剥離しており、残存している溶射膜部分も非常に脆くなっていた。このように溶射膜の健全性に著しい問題が生じた原因は、イットリア溶射膜に存在する多数のクラックを介してリチウムが溶射膜内部に入ったためだと考えられる。

XMA により試料の断面観察を行った。リチウムに浸漬前の試料の断面および

浸漬後の試料の断面の写真を Fig.3.34 に示す。リチウムに浸漬後の試料では、溶射膜の大部分が剥離しており、残存している溶射膜の内部にも多数の亀裂がみられ、中には完全に母材が露出して部分もみられた。

またリチウム側を正、試料側を負としてイットリア溶射膜に 50V の電圧の印加を行った以外は本実験と全く同じ条件でイットリア溶射膜とリチウムとの両立性の試験を行った結果が報告されている⁽⁷⁾。その結果と今実験の結果にほとんど差がないことから、溶射膜の腐食に電位の有無はあまり関係がないと考えられる。またリチウムと試料の間に電圧を印加した実験では、試料を水に浸漬した際に水中で剥離した溶射膜を、表裏ともに XRD による分析を行ったところ、表裏ともに LiYO_2 のピークが観測されたという報告もされていた。その事より、リチウムは溶射膜内部に完全に侵入していると考えられる。XMA によるリチウムに浸漬前の試料の表面及び断面写真を Fig.3.35 に示す。この写真より、溶射膜には製造段階から多数のクラックがあることがわかる。リチウムはこのクラックを介して溶射膜内部に侵入していったと考えられる。

多結晶イットリア板がリチウムに対して健全であったのに比べ、イットリア溶射膜については全面的な剥離がみられた。したがって、イットリアをコーティングの材料として考えるときの今後の課題は、クラックのないコーティング形成方法、もしくはコーティング中のクラックの封孔処理方法を開発することである。

3.8 リチウム鉛に浸漬したイットリア溶射膜について

イットリア溶射膜とリチウム鉛との両立性の実験は、イットリア溶射膜を 773K のリチウム鉛に 1280 時間浸漬することにより行った。またその際にリチウム鉛側を正、試料側を負としてイットリア溶射膜の表裏間に 35V の電圧の印加を行ったが、電圧印加開始の 30 分後に短絡状態となり、イットリア溶射膜による絶縁状態は破壊された。溶射膜の絶縁が破壊された原因は、後述するように溶射膜の内部に多数みられるクラックを介してリチウム鉛が溶射膜に侵入したためだと考えられる。この時点で電圧の印加は停止した。

腐食終了後、試料を容器から取り出し、表面に付着したりチウム鉛を取り除くため過酸化水素水と酢酸を 1:3 の割合で混合した溶液に 1 時間浸漬した。その際、溶液とリチウム鉛との反応による微細な水泡がみられた。この溶液から取り出した後、水及びアルコールで試料を洗浄した。試料の外観写真を Fig.3.36 に示す。リチウム鉛浸漬前に比べてリチウム鉛と接触していた部分の溶射膜が黒く変色し、中には溶射膜が剥離している部分もみられ、溶射膜の健全性にかなり問題を生じた。この原因もやはり溶射膜に存在する多数のクラックが原因

と考えられ、このクラックを介してリチウム鉛が溶射膜の内部に入りイットリアを腐食したためだと考えられる。しかしリチウムに浸漬したイットリア溶射膜に比べた場合、約 8 倍の浸漬時間にもかかわらずリチウム鉛に浸漬した試料の方が腐食の程度は軽かった。リチウム鉛に浸漬した試料の方がリチウムに浸漬した試料よりも腐食が軽かった原因は、リチウム鉛中のリチウムの活量が合金化によって大幅に減少したためだと考えられる。

XMA により試料の断面観察を行った。リチウムに浸漬後の試料の断面写真を Fig.3.37 に示す。リチウムに浸漬後の試料では、溶射膜の一部に剥離がみられ、残存している溶射膜の内部にも亀裂が入っている部分がみられた。

このようにイットリア溶射膜は、同じ条件で浸漬したイットリア板に比べ、非常に激しくリチウム鉛に腐食されていた。この原因は、イットリア溶射膜がリチウムに腐食されたのと同じように、溶射膜中のクラックの存在であると考えられる。よって、リチウム鉛を用いた液体ブランケット用のコーティング材料としてイットリアを考える場合、リチウムの場合と同じようにクラックのないコーティング方法やクラックの封孔処理方法の開発が今後の課題である。

3.9 腐食挙動の比較

今回の実験での熱力学的予想は、実験の温度が 773K であることを考慮すると、リチウムに激しく腐食されるのはアルミナ試料とスピネル試料中の Al_2O_3 成分であり、リチウム鉛に激しく腐食される試料はないというものであった。またリチウムとリチウム鉛ではリチウムの方がより激しく腐食されるであろうことも予想されていた。次に今回行った腐食実験結果の簡単なまとめを Table3.1 に示す。この実験結果と熱力学的考察とを比較、検討した結果、以下のように結論づけた。

(1) 多結晶イットリア板のリチウムによる腐食では、 LiYO_2 という複合酸化物や、 Y_2O_{3-x} という亜定比のイットリアの生成のため、全く腐食されないだろうという予想よりもやや腐食が促進された。

(2) イットリア溶射膜については、リチウム、リチウム鉛により腐食した場合、どちらも予想より極めて激しい腐食挙動を示した。

(3) その他の試料については腐食挙動は熱力学的データからの予想と一致した。

イットリア溶射膜が予想よりも激しく腐食されたのは、前述したように溶射膜中のクラックが原因であるが、リチウムとリチウム鉛との腐食の激しさを比較するとリチウムの方がはるかに大きい。これはリチウム鉛中のリチウムの活量が金属リチウムの活量に比べ大きく減少していることも原因であるが、それに加えてリチウムと鉛では鉛の方が表面張力が大きい⁽⁸⁾ために、リチウム鉛合金

についても大きいと推定されるためリチウム鉛の方が溶射膜中に浸透しにくいということも考えられる。また、リチウム鉛の方がイットリアへの濡れ性がリチウムよりも低いという可能性が考えられるが、これについては物質どうしの関係で決まるものなのではっきりとはわからない。

● : LiYO_2 のピーク
 それ以外は Y_2O_3 のピーク

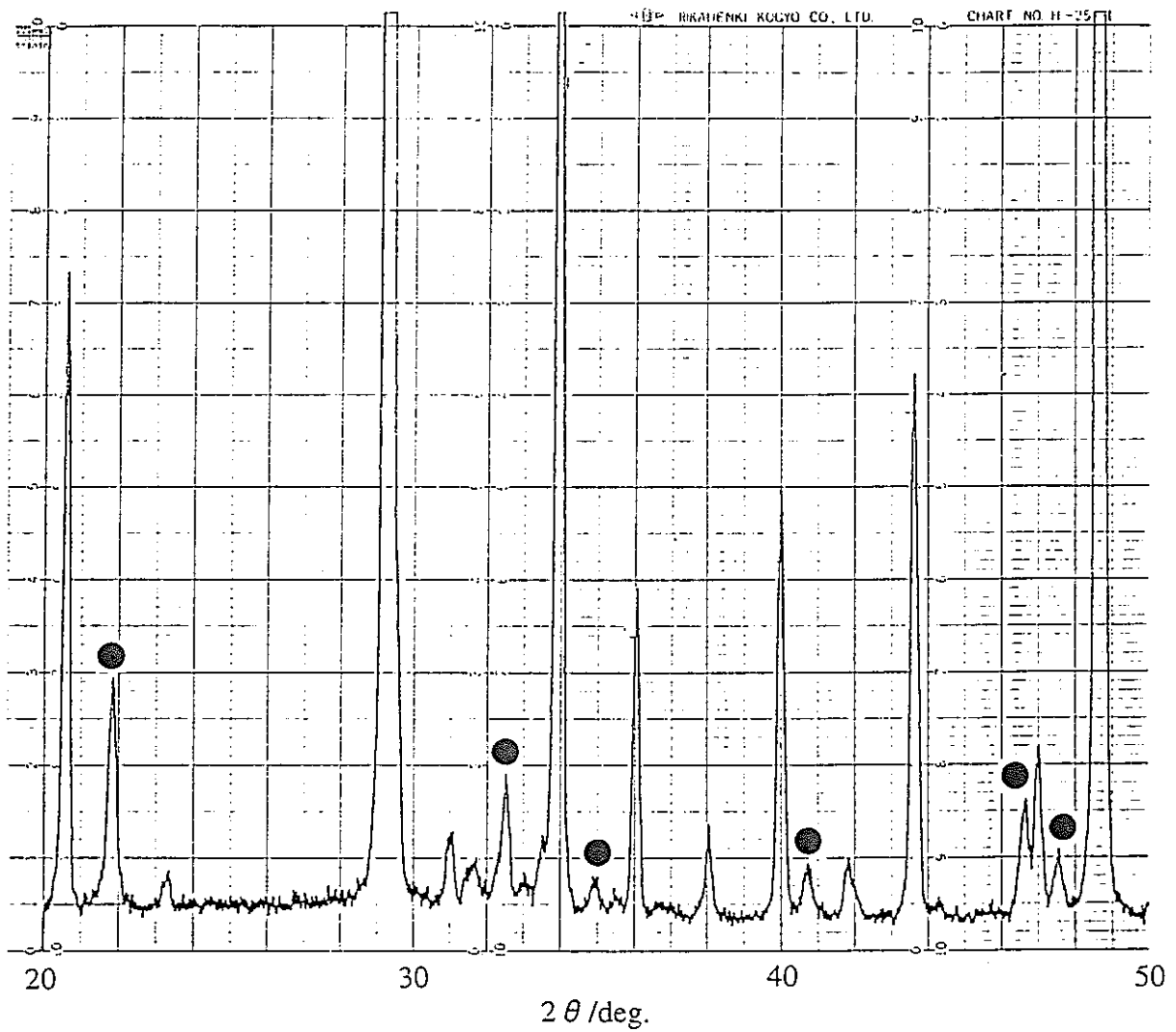


Fig.3.1(a) リチウム腐食後の多結晶イットリア板のXRD回折図形

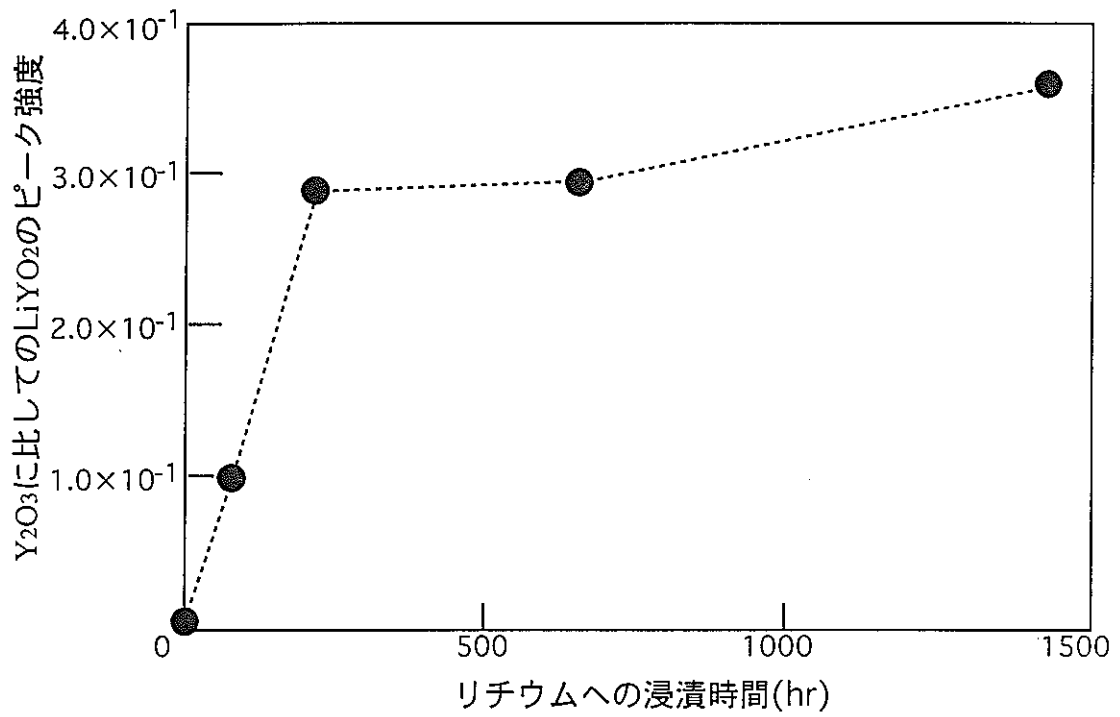
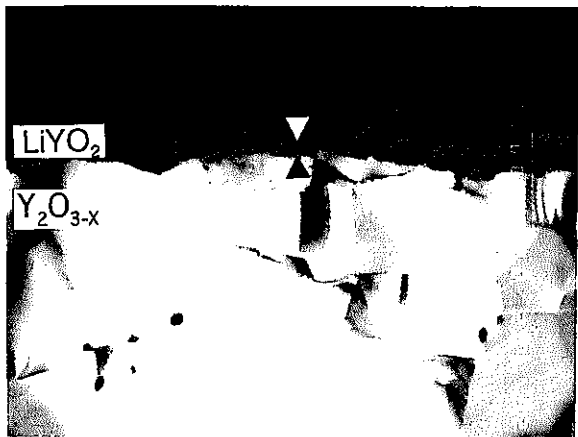
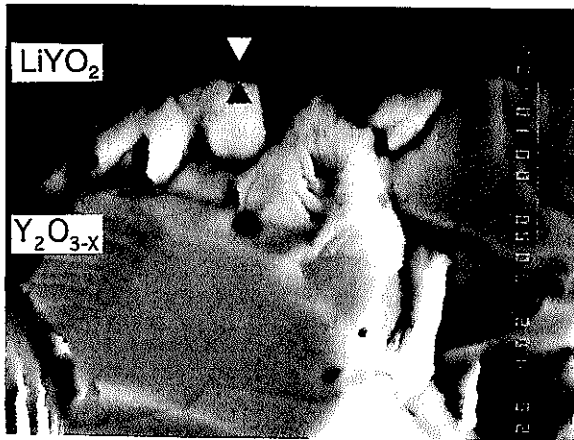


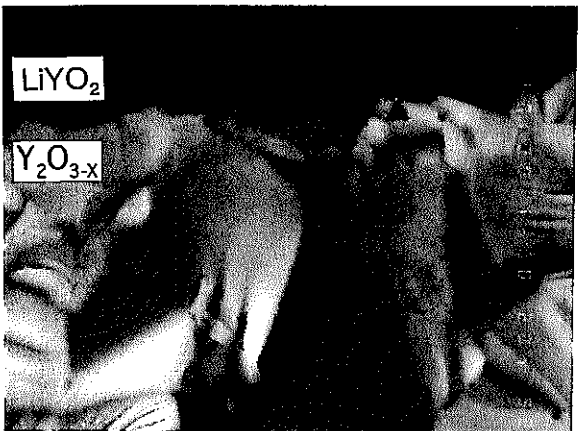
Fig.3.1(b) LiYO_2 のピーク強度比



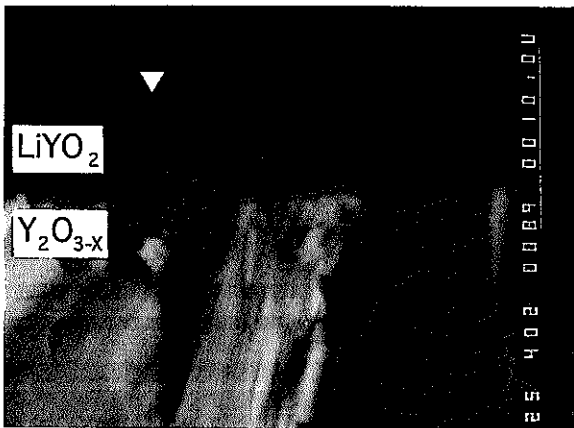
72hr



232hr



636hr



1419hr 10μm

Fig.3.2 リチウム腐食後の多結晶イットリア板の断面のXMA写真

浸漬時間の増加に伴いLiYO₂層の厚さが増加している

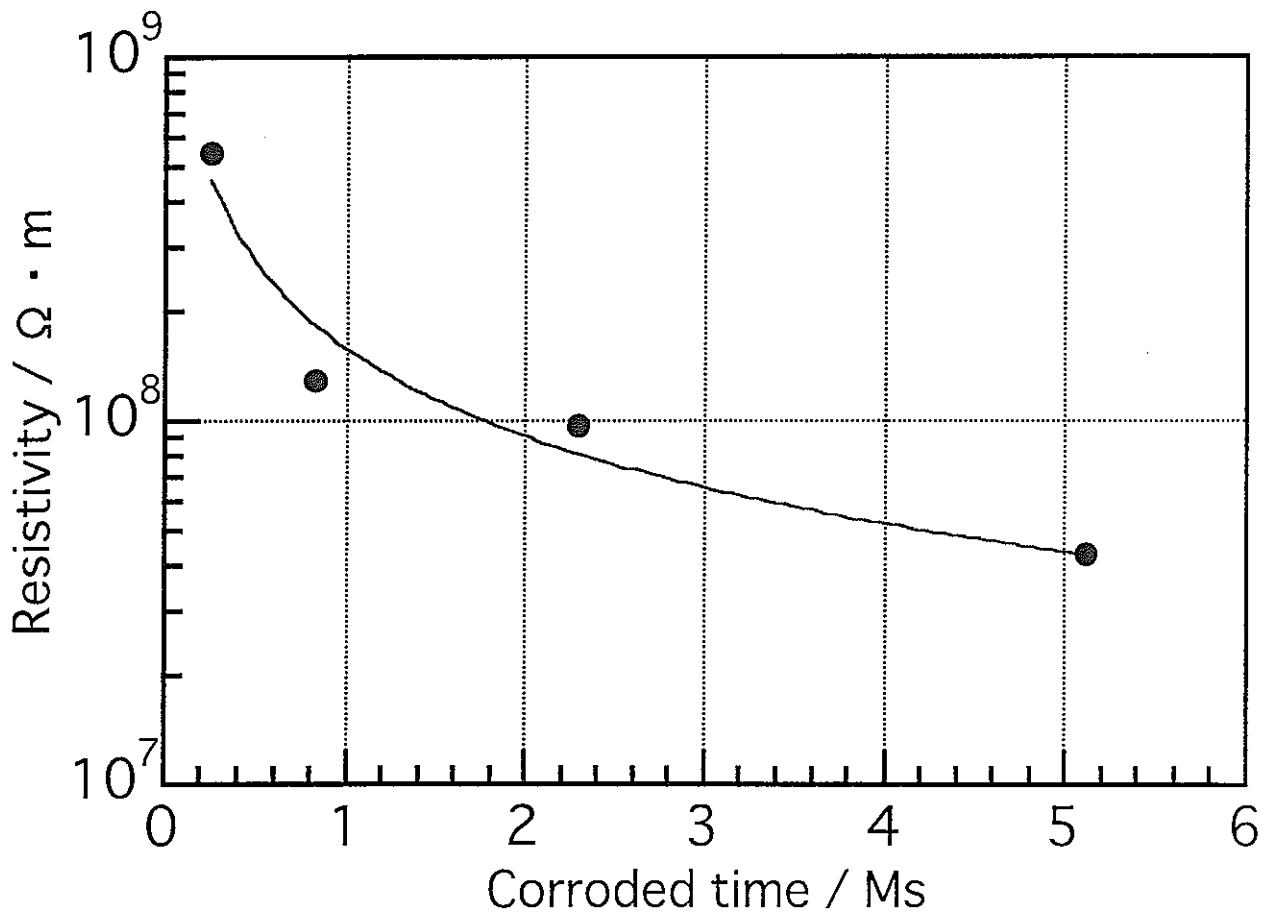


Fig.3.3 リチウム腐食後の多結晶イットリア板の抵抗率

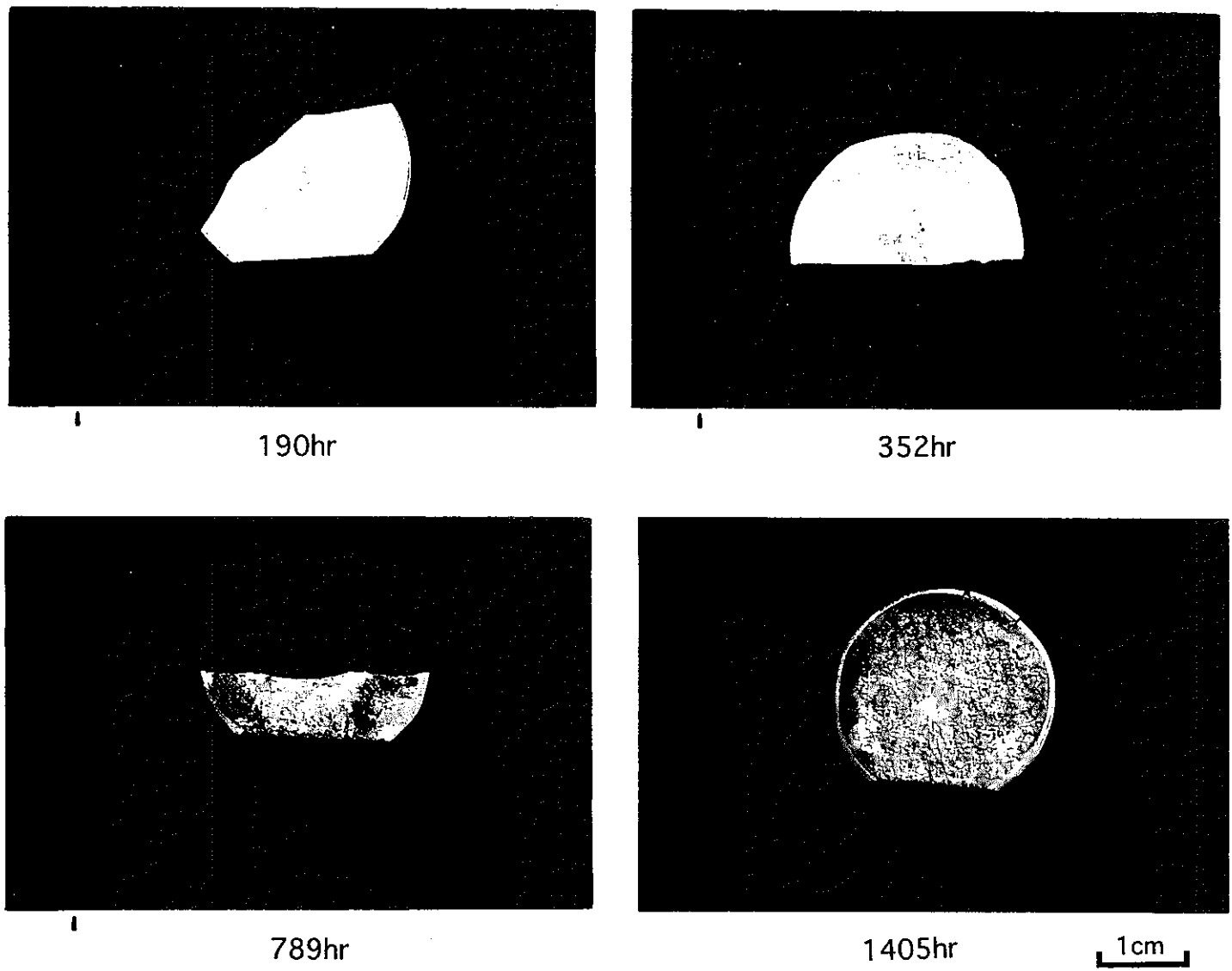


Fig.3.4 リチウム腐食後スピネル試料のマクロ写真

浸漬時間の増加に伴い腐食が進行している

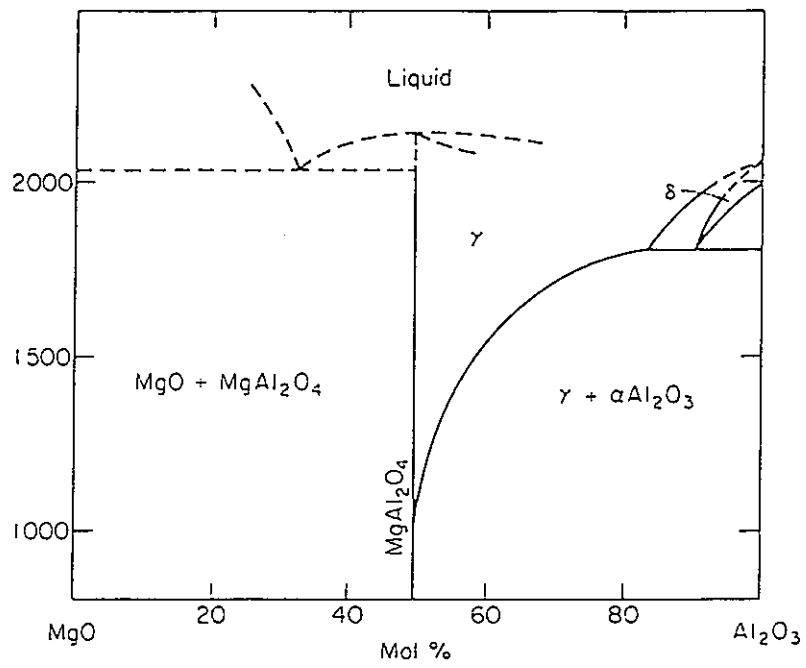


Fig.3.5 MgO-Al₂O₃系の状態図

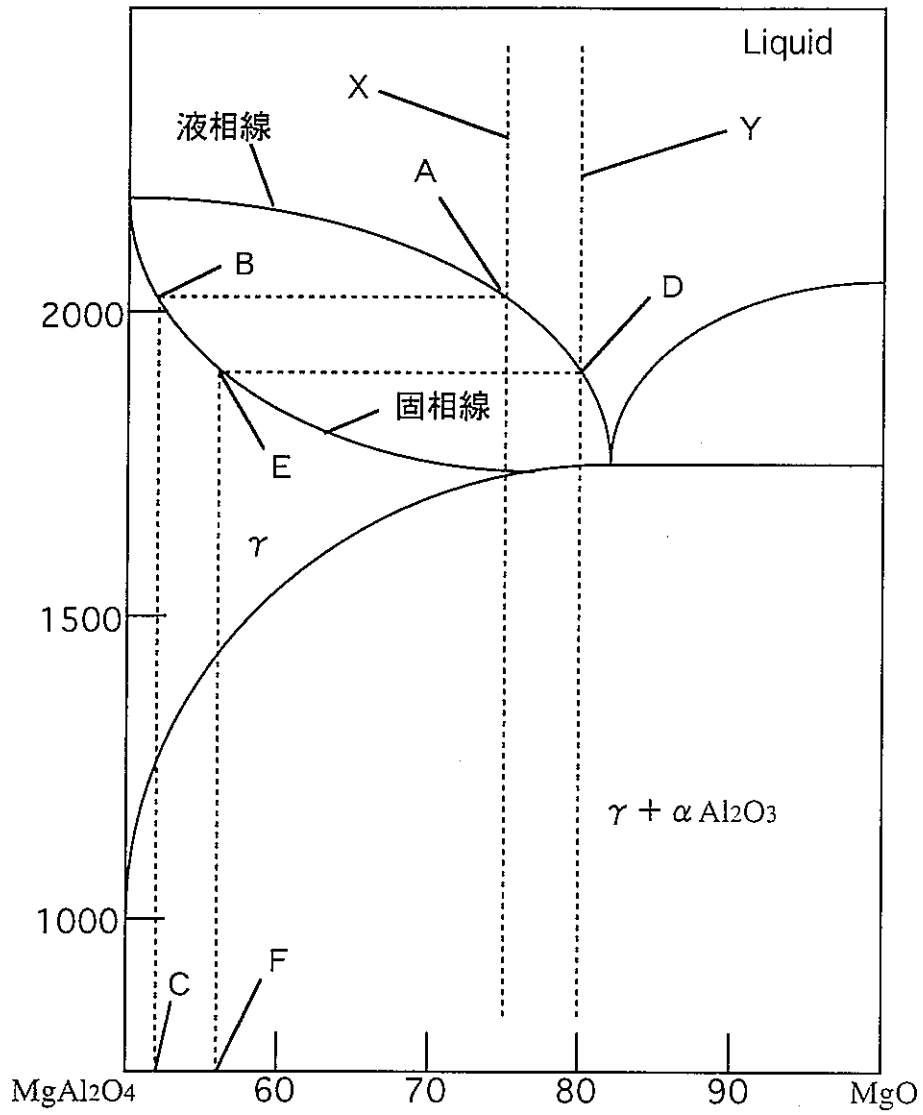


Fig.3.6 MgO-Al₂O₃系の状態図

図中の固相線,液相線は仮定

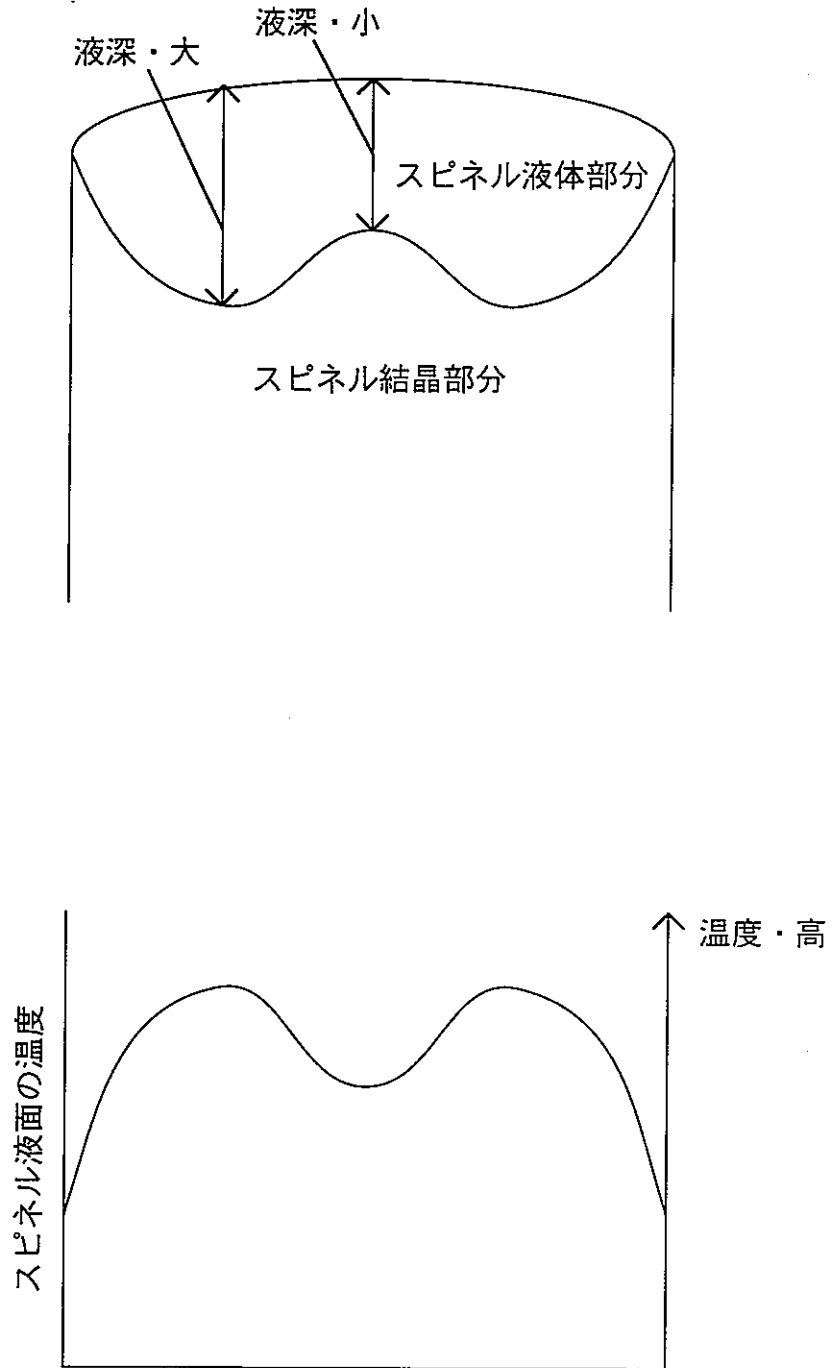


Fig.3.7 ベルヌーイ法によるスピネル単結晶育成の略図

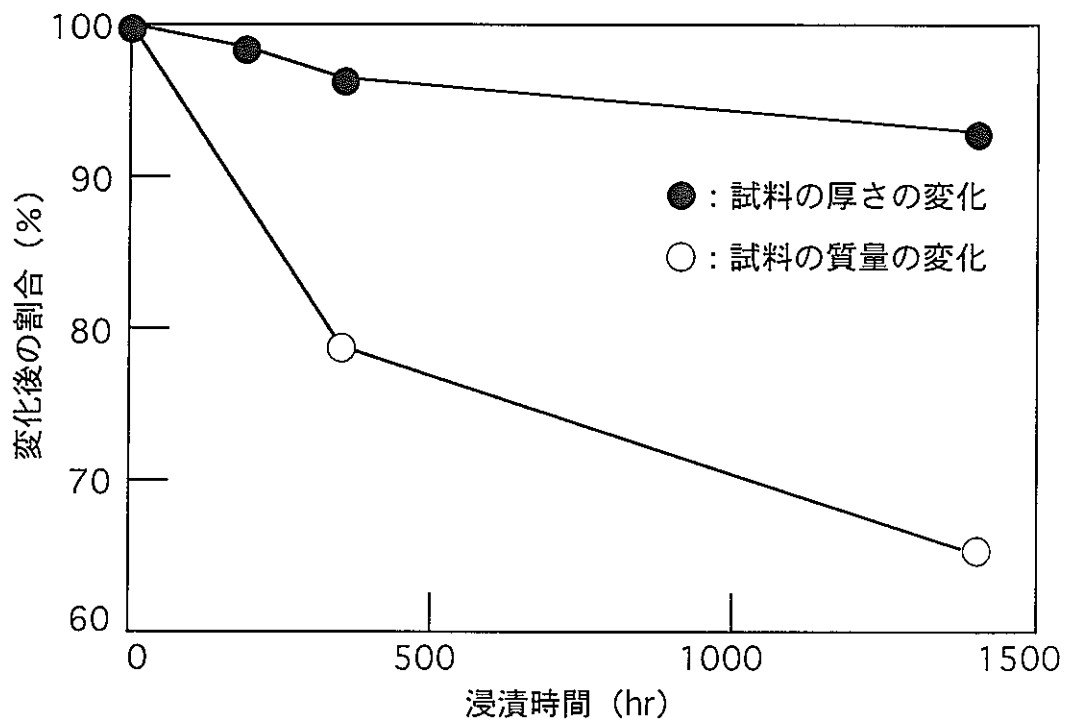


Fig.3.8 リチウム腐食後の単結晶スピネル板の厚さ及び質量の変化

浸漬時間の増加に伴って厚さ,質量ともに減少しているが、質量の減少に比べて厚さの減少の割合が小さい

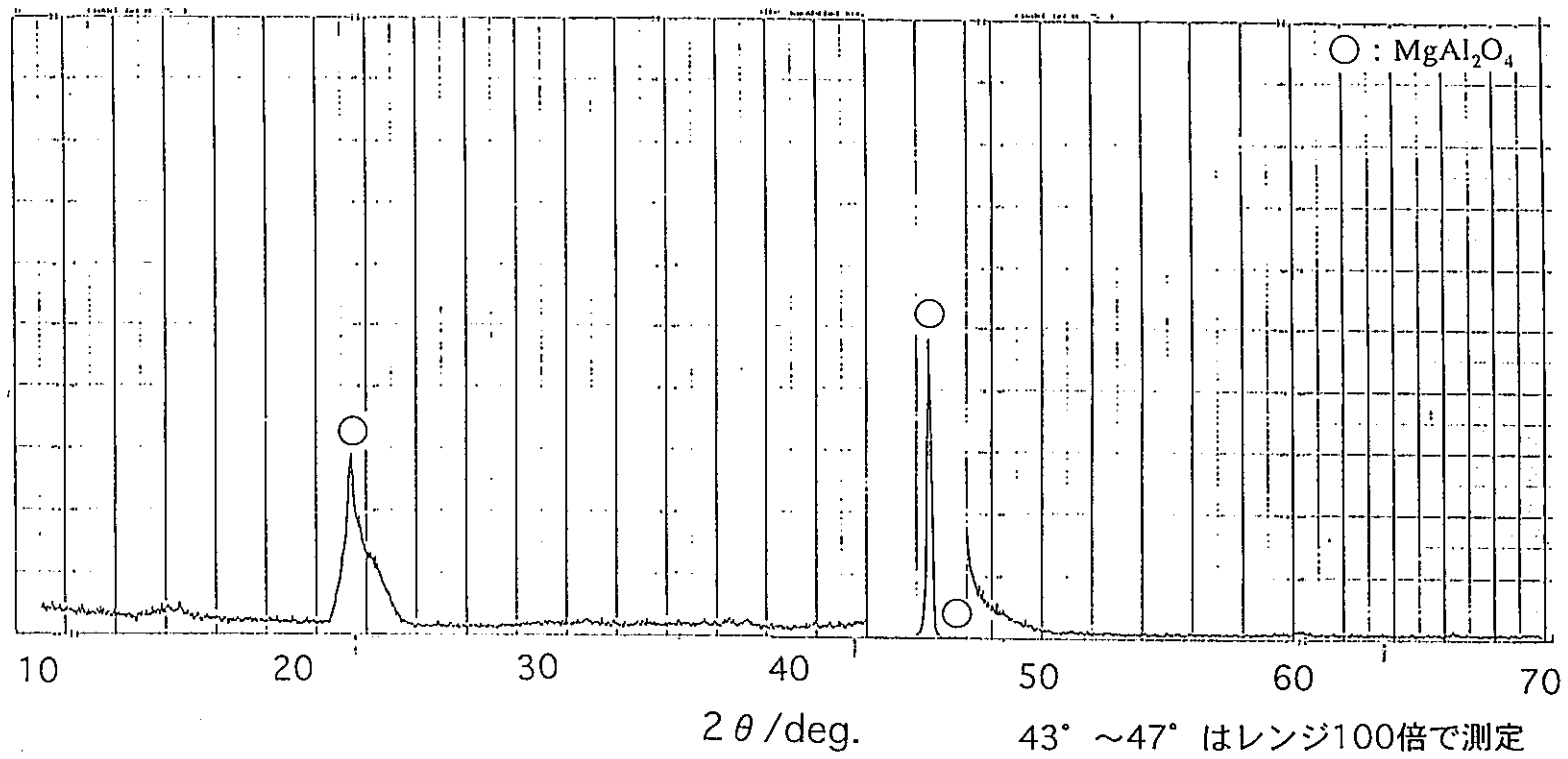


Fig.3.9 受け入れたままの単結晶スピネル板のXRD回折図形

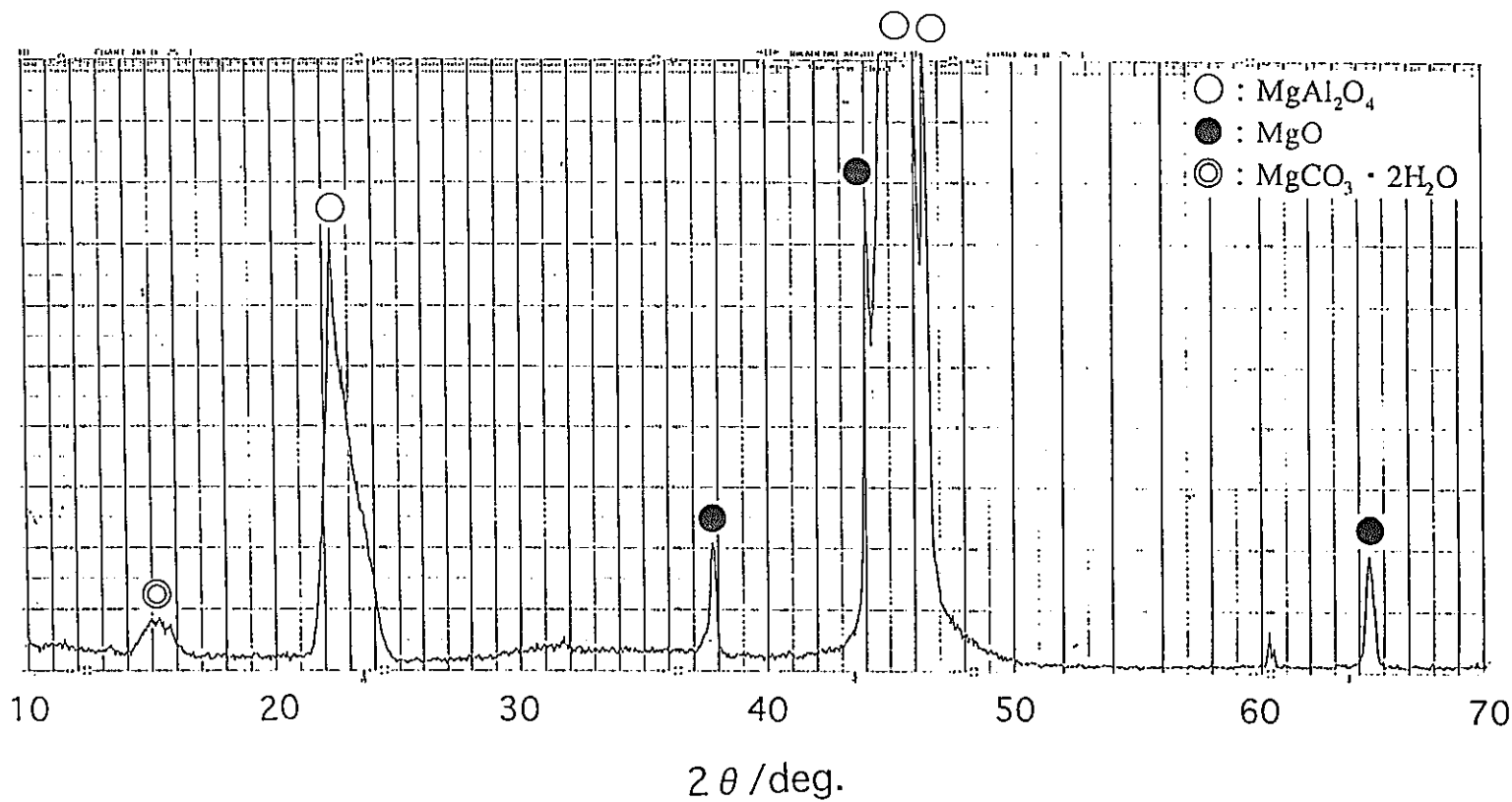


Fig.3.10 190時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板のXRD回折図形

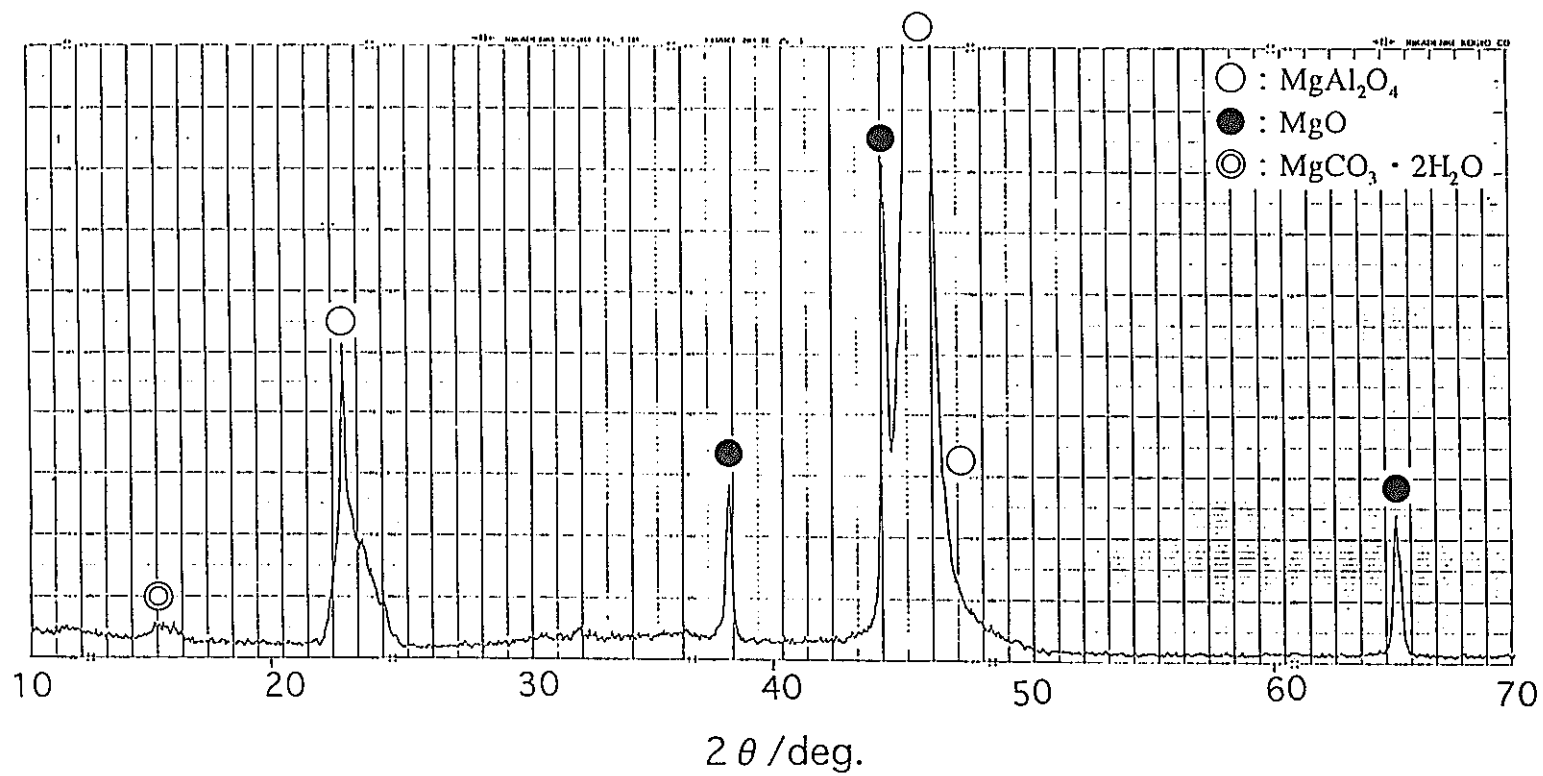
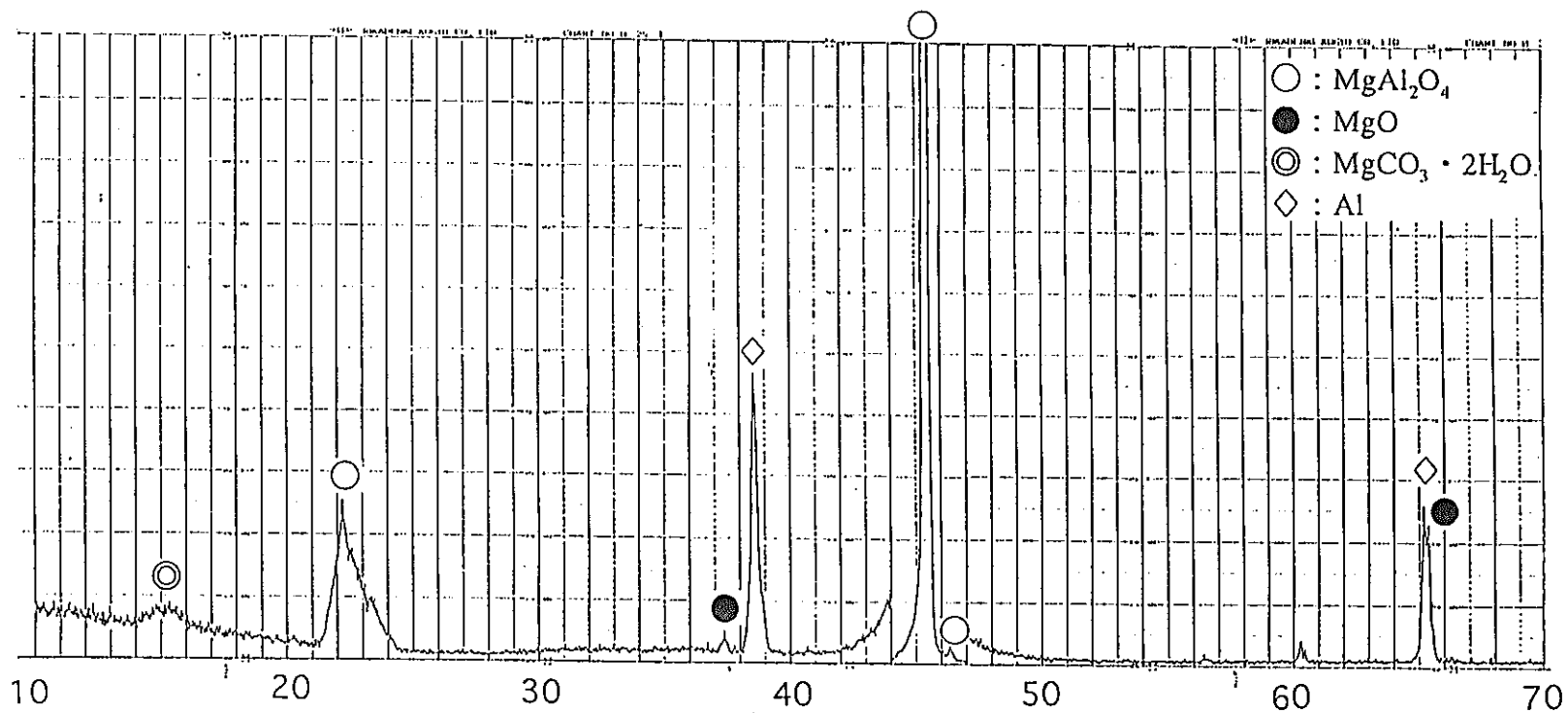


Fig.3.11 352時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板のXRD回折図形



$2\theta / \text{deg.}$ $44^\circ \sim 47^\circ$ はレンジ100倍で測定

Alのピークは試料をアルミ箔で覆って測定したため存在

Fig.3.12 789時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板のXRD回折図形

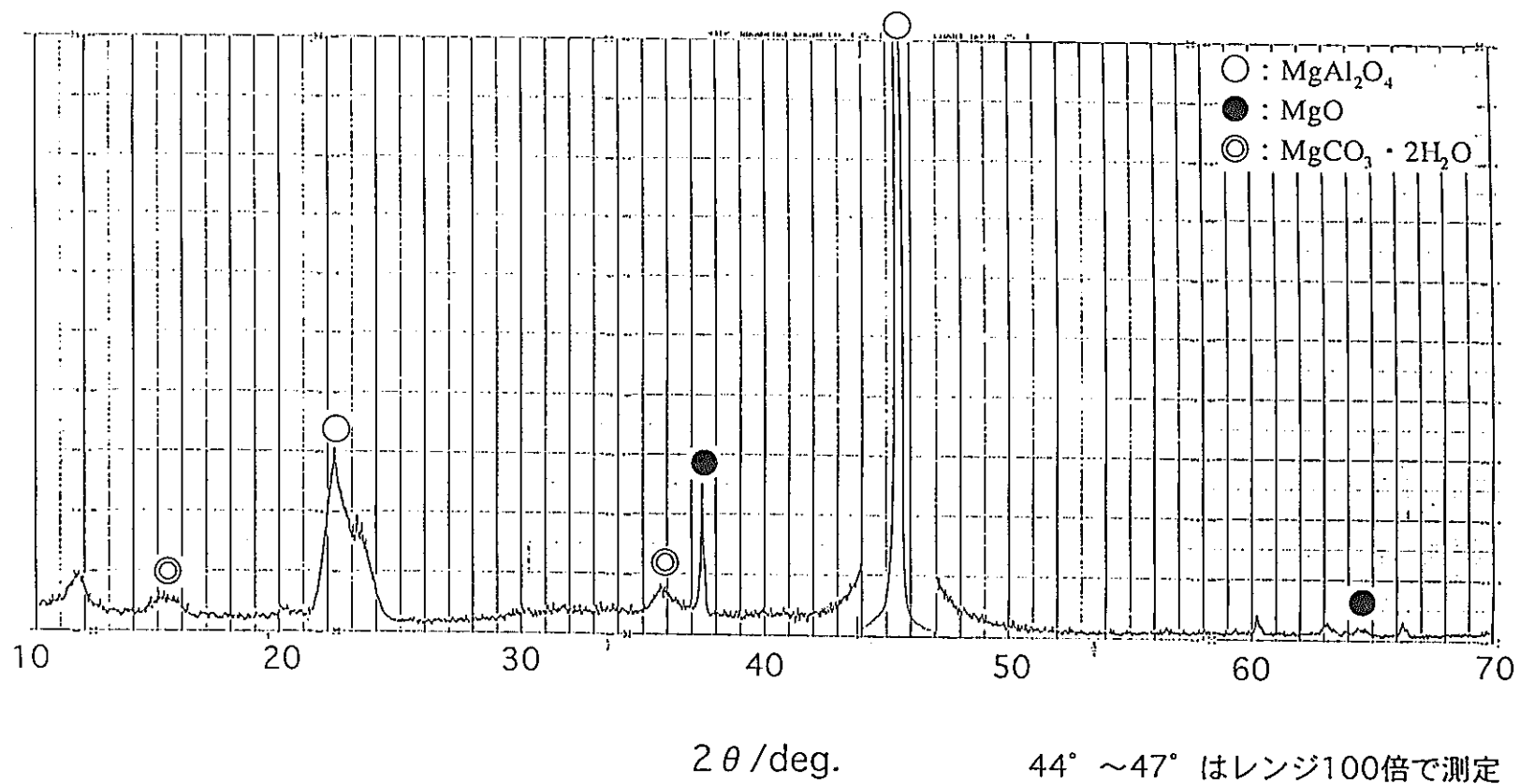


Fig.3.13 1405時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板のXRD回折図形

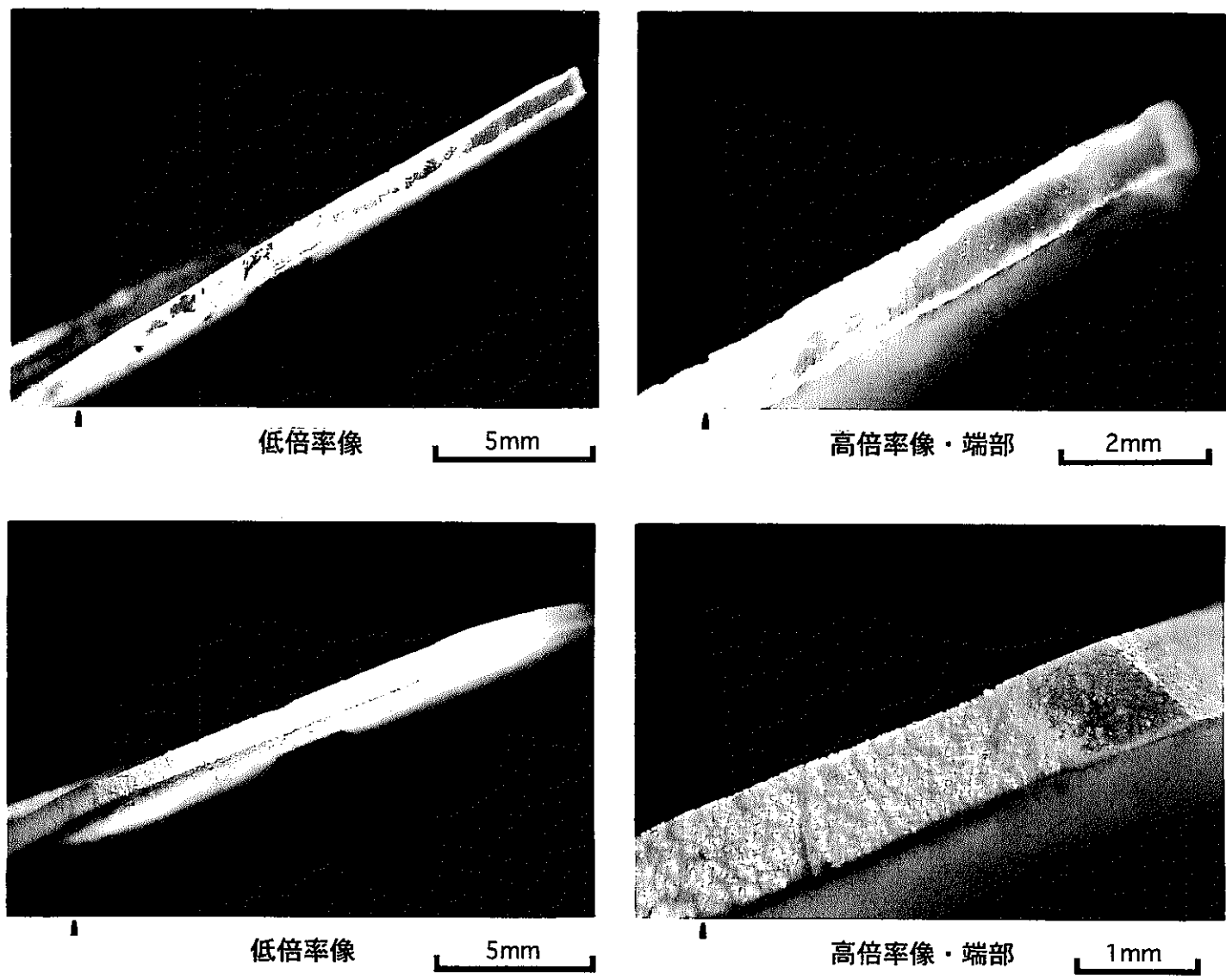


Fig.3.14 190時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の破断面のマクロ写真

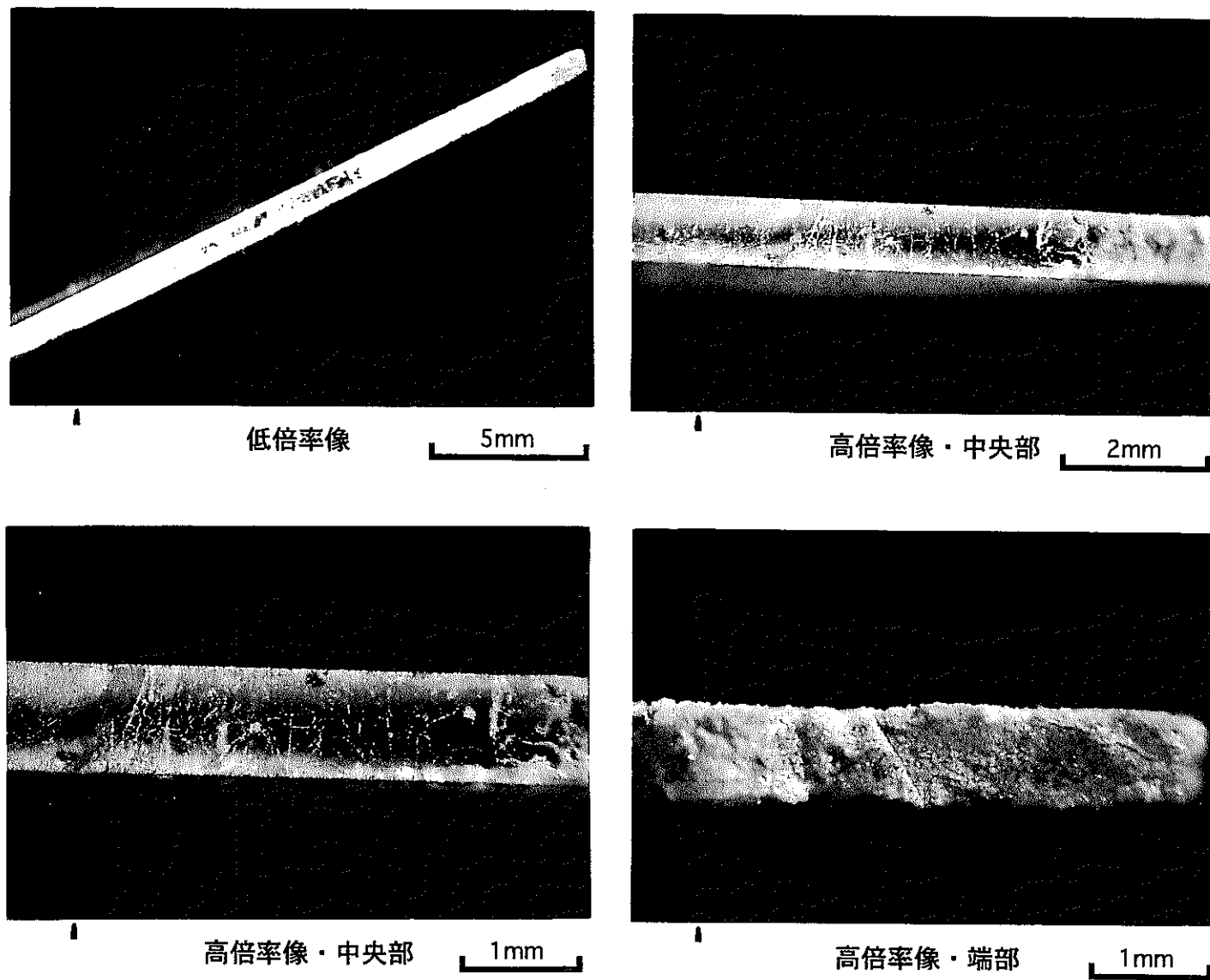
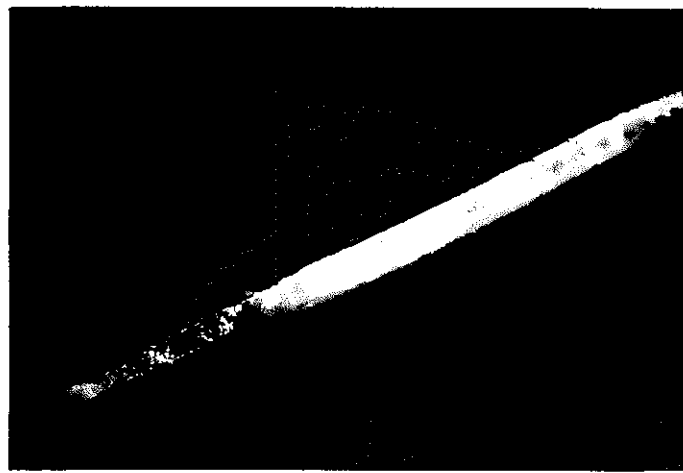
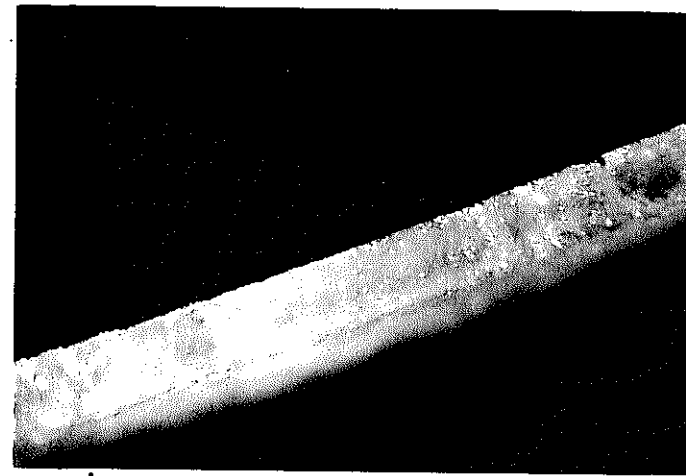


Fig.3.15 352時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の破断面のマクロ写真



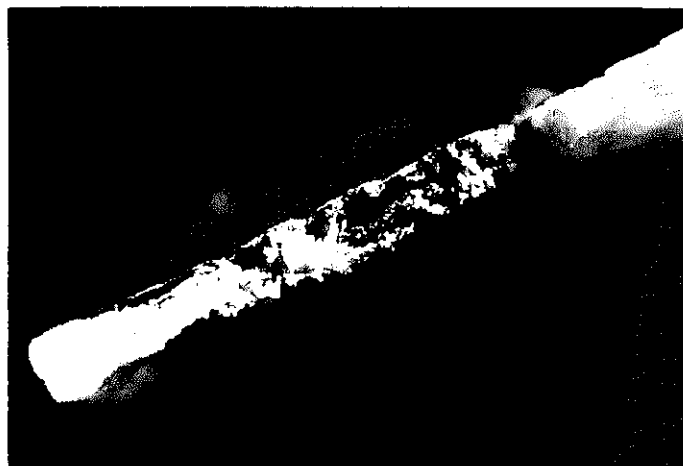
低倍率像

5mm



高倍率像・中央部

2mm



高倍率像・端部

2mm

Fig.3.16 789時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の破断面のマクロ写真

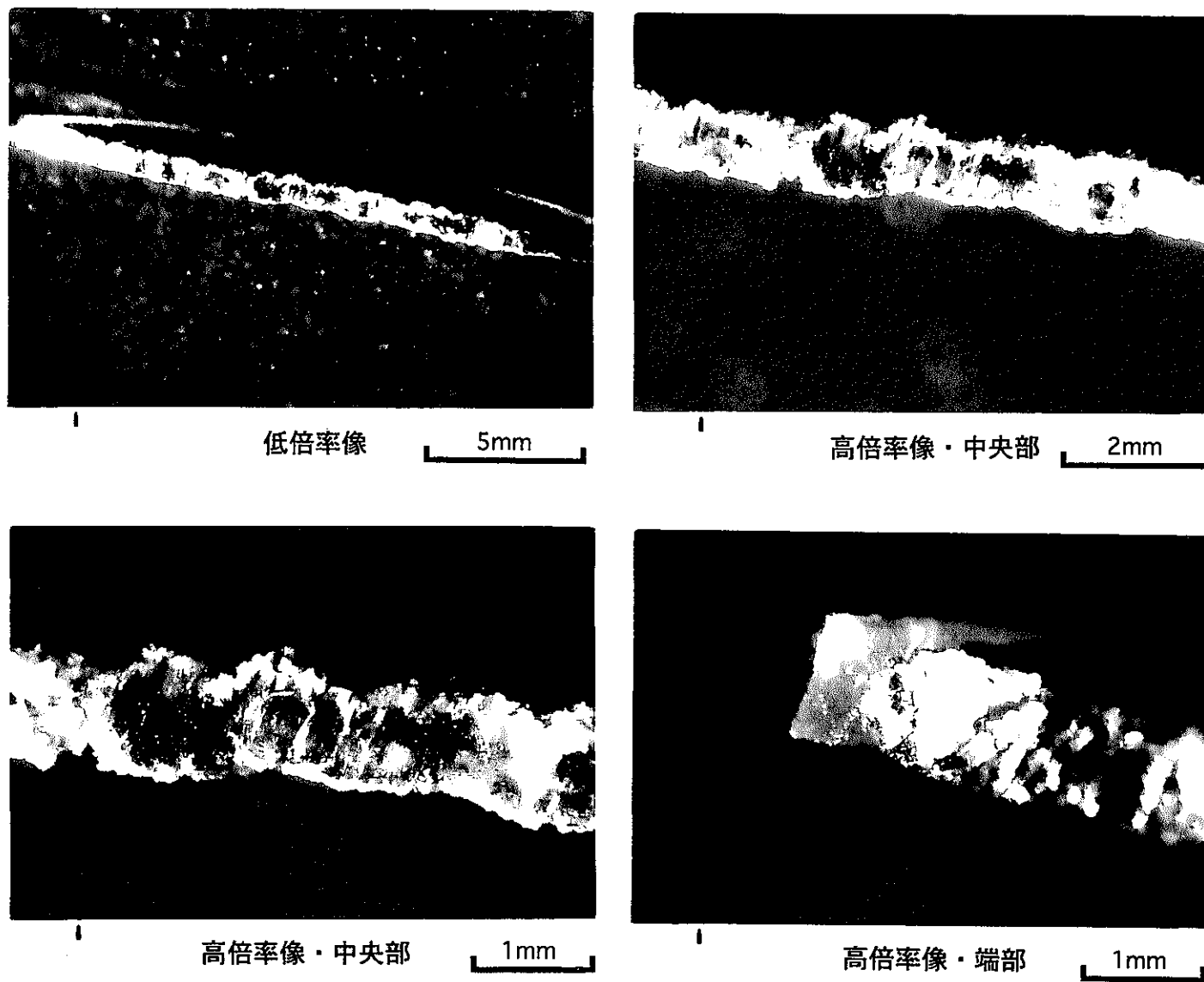


Fig.3.17 1405時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の破断面のマクロ写真

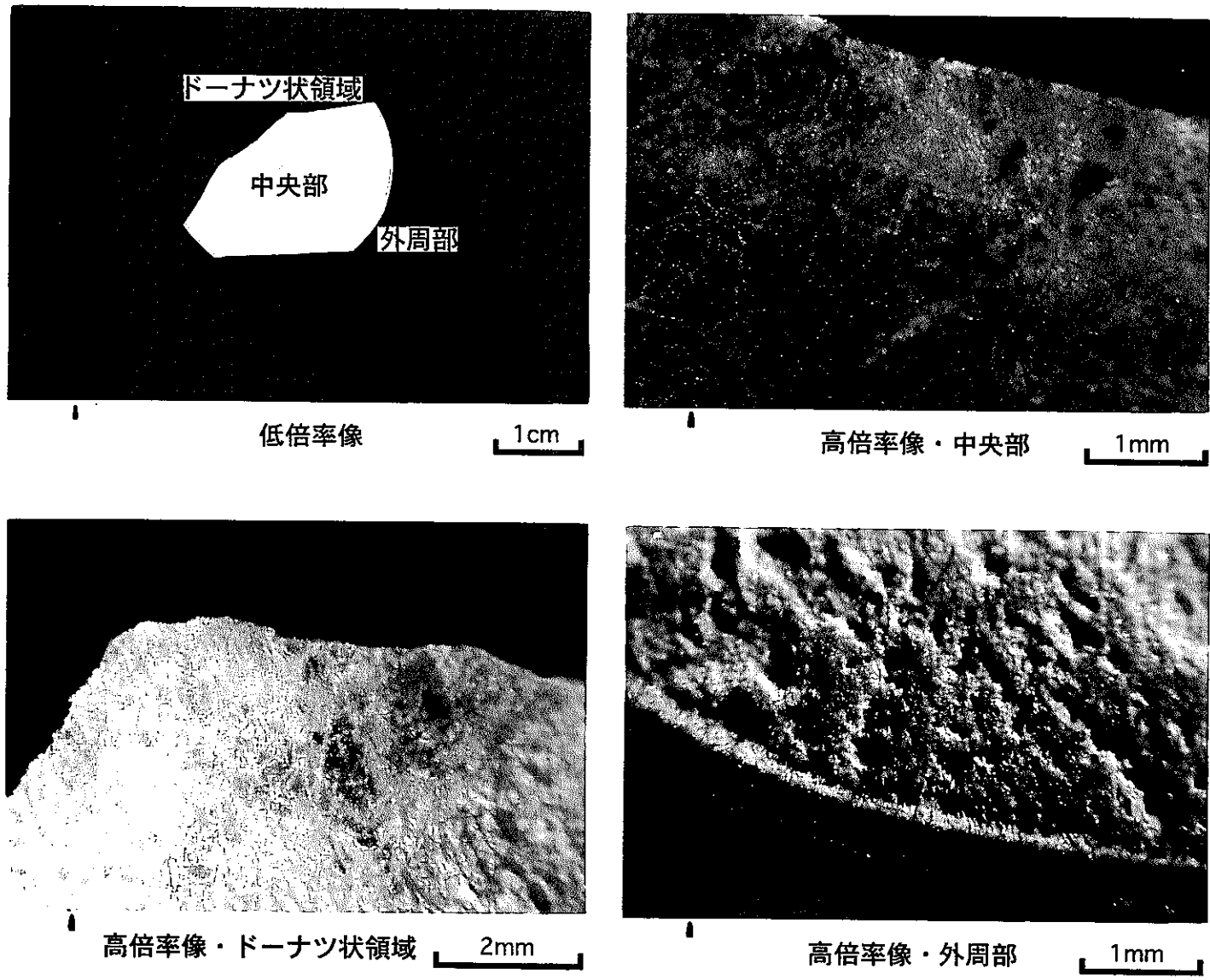
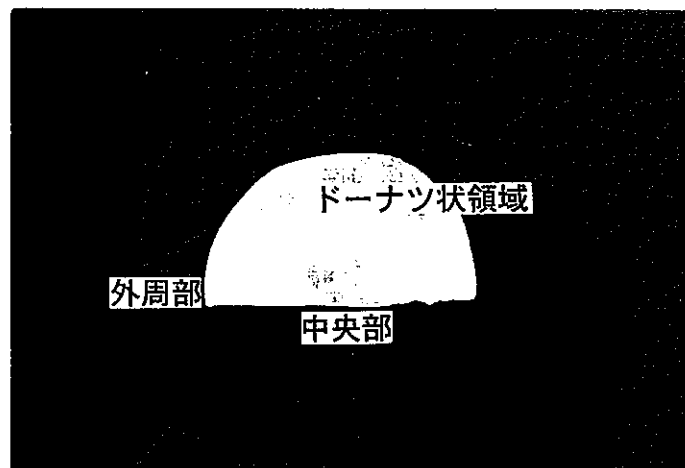
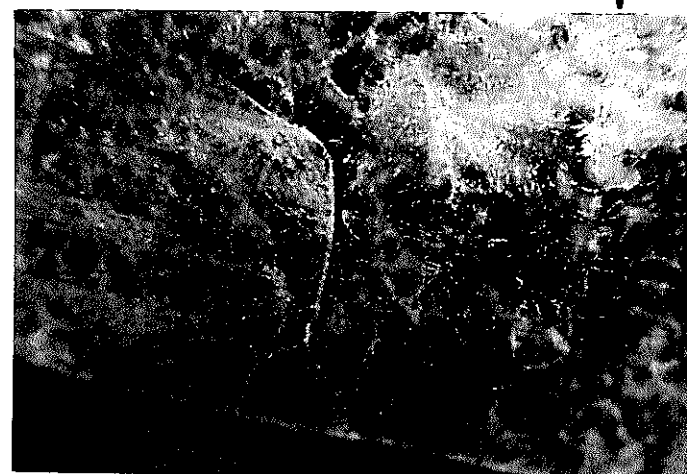


Fig.3.18 190時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の表面のマクロ写真



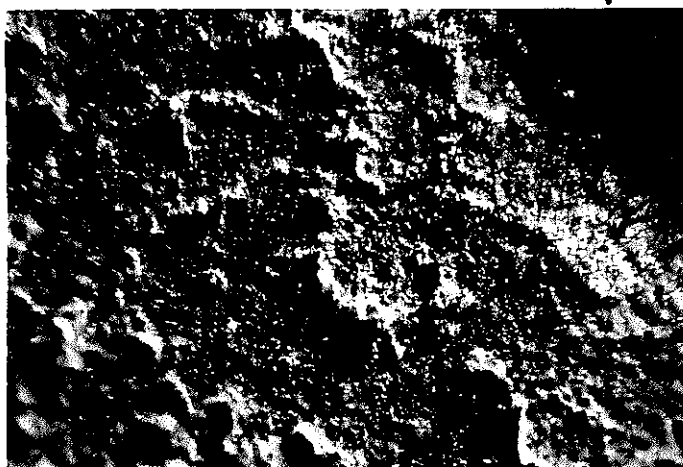
低倍率像

1cm



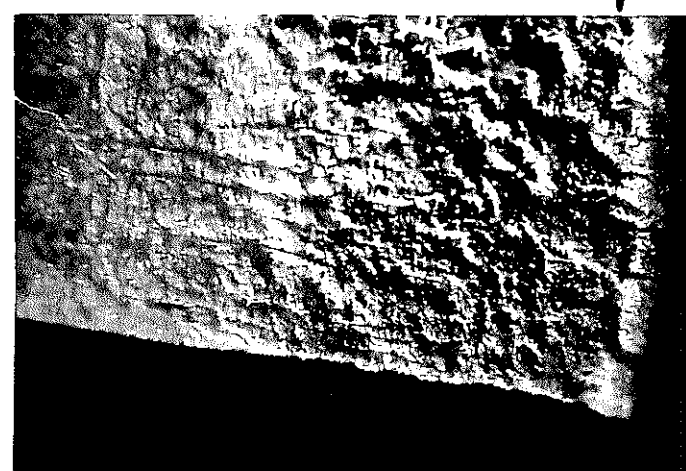
高倍率像・中央部

2mm



高倍率像・ドーナツ状領域

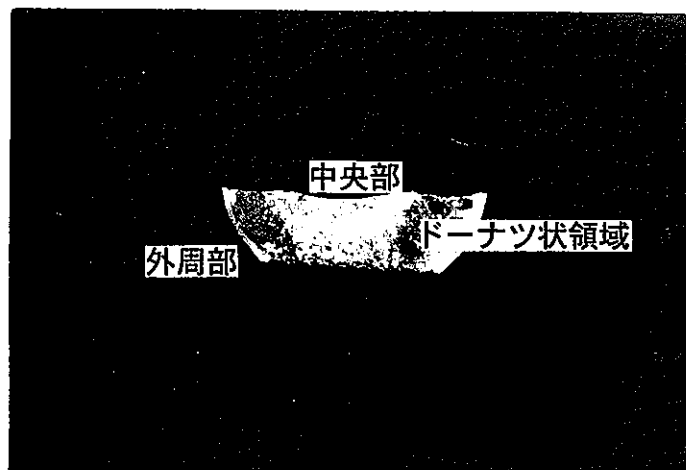
1mm



高倍率像・外周部

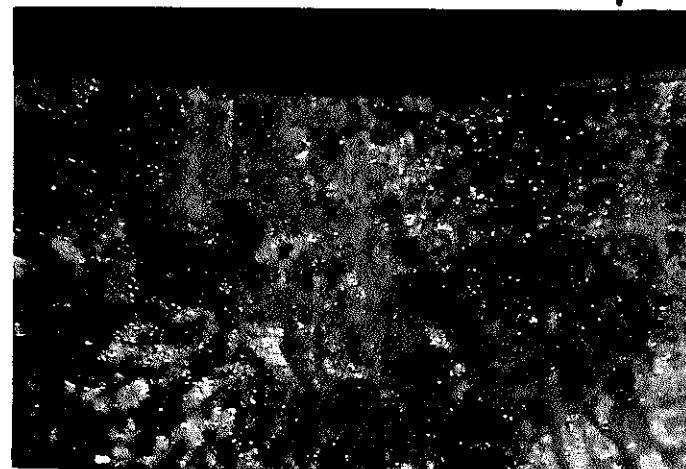
1mm

Fig.3.19 352時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の表面のマクロ写真



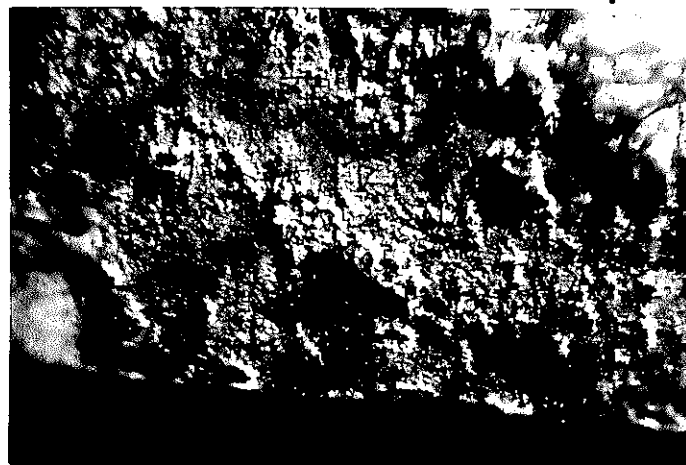
低倍率像

1cm



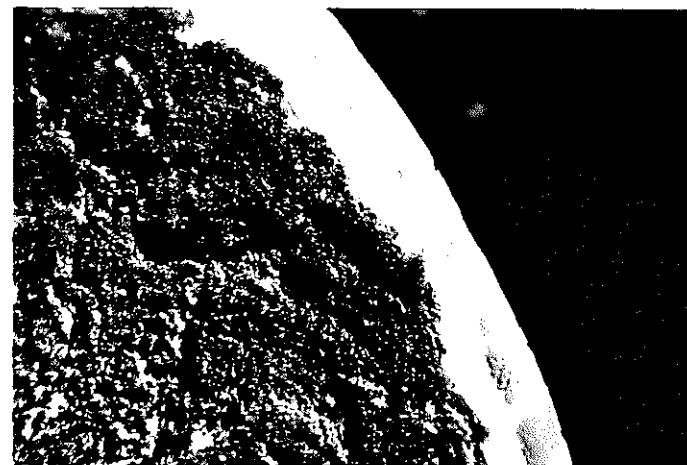
高倍率像・中央部

1mm



高倍率像・ドーナツ状領域

1mm



高倍率像・外周部

1mm

Fig.3.20 789時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の表面のマクロ写真

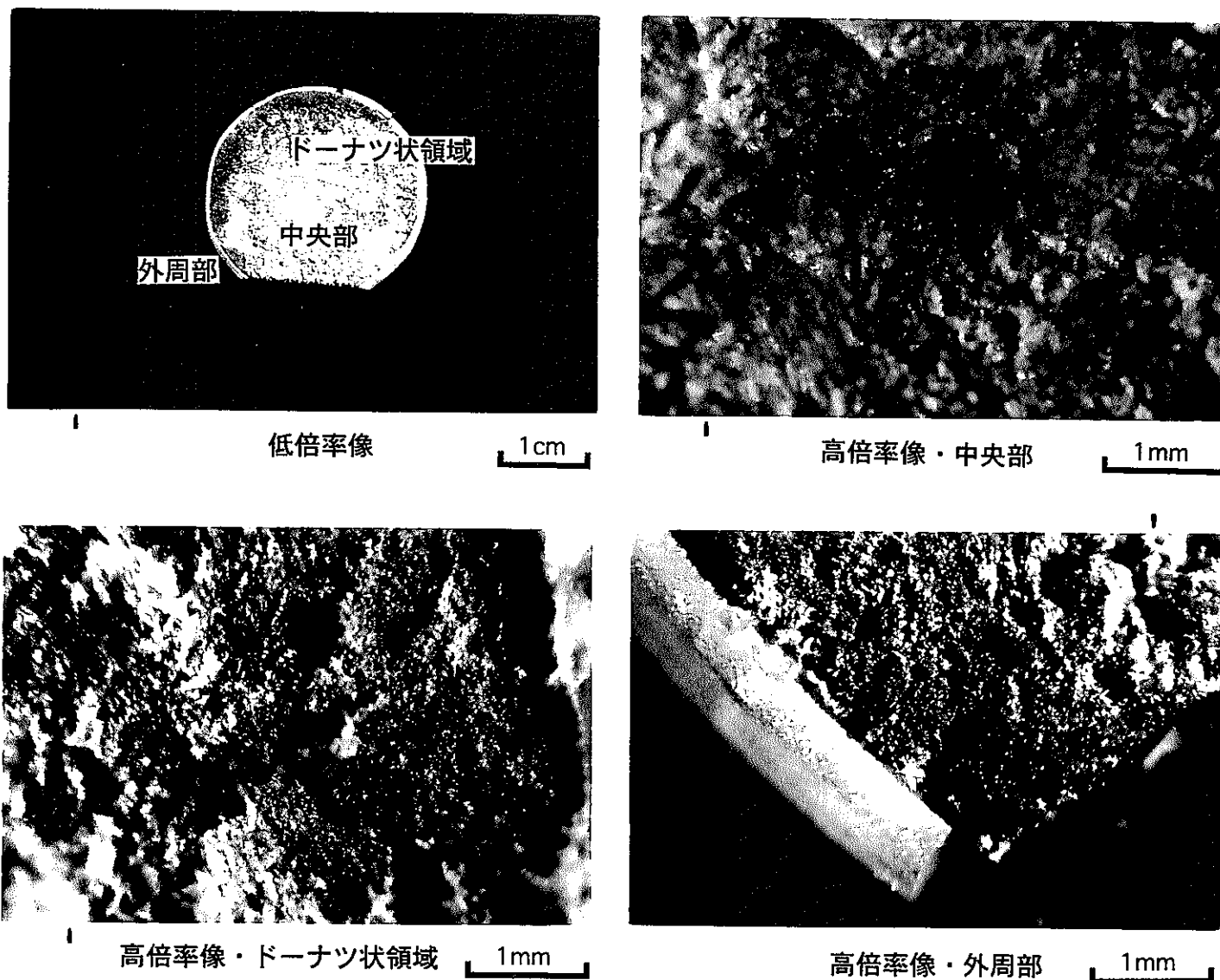


Fig.3.21 1405時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の表面のマクロ写真

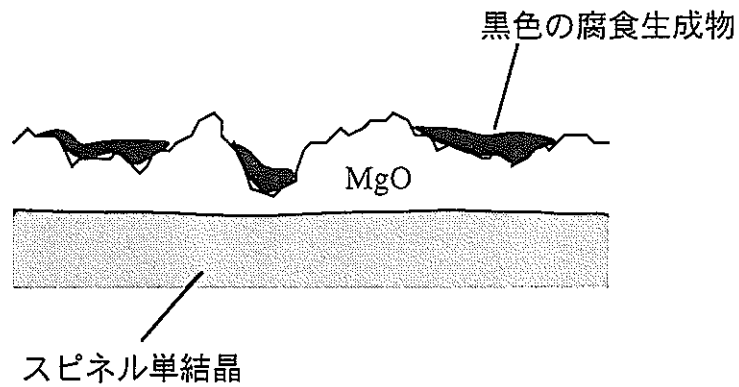


Fig.3.22 単結晶スピネル試料の腐食後断面の模式図

スピネル単結晶の表面だけが腐食されていて内部には健全なスピネル単結晶が存在している

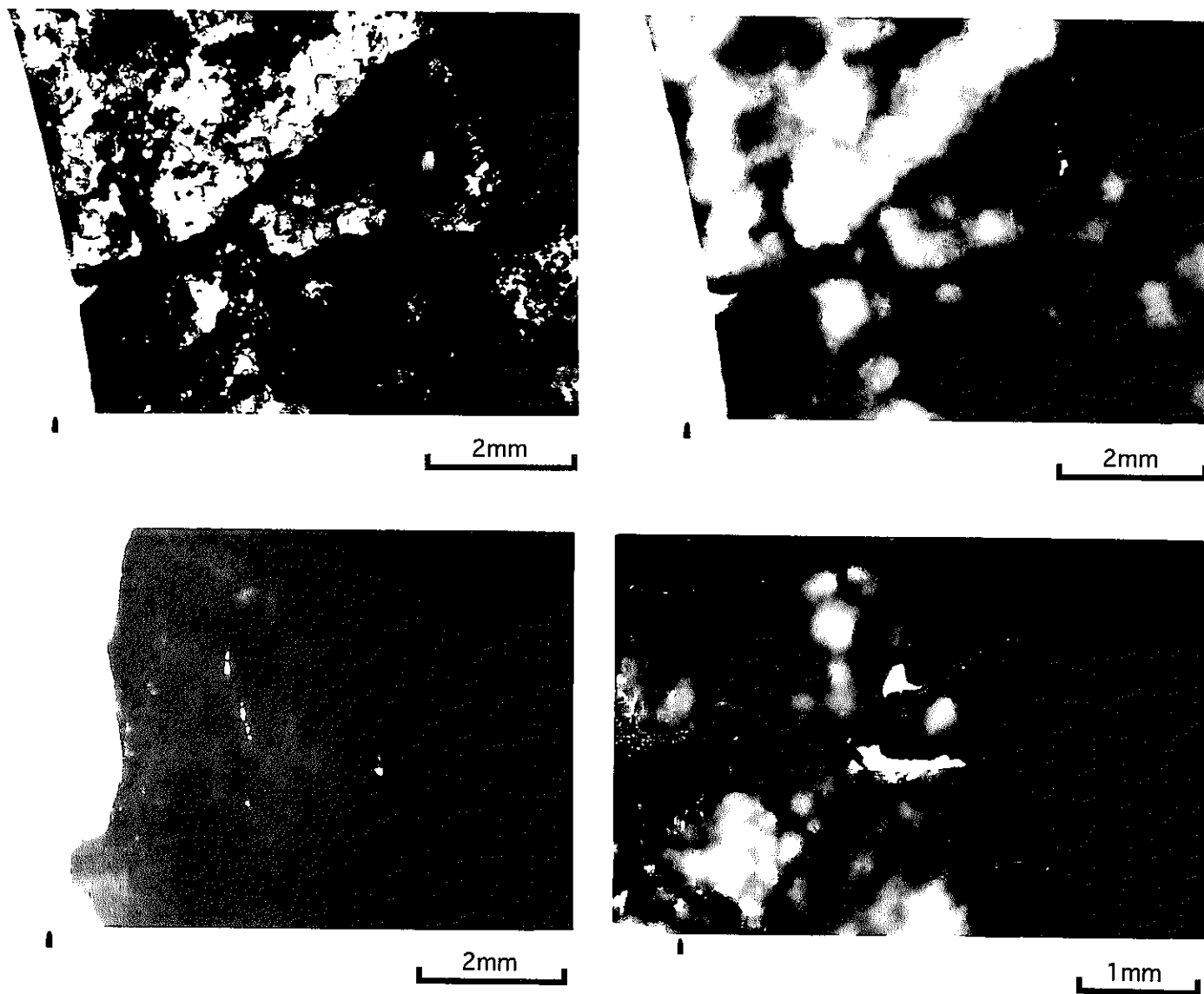


Fig.3.23 リチウム腐食後の単結晶スピネル試料に貫通している穴の写真
試料裏面から光を当てて撮影
明るい部分が試料にあいている穴

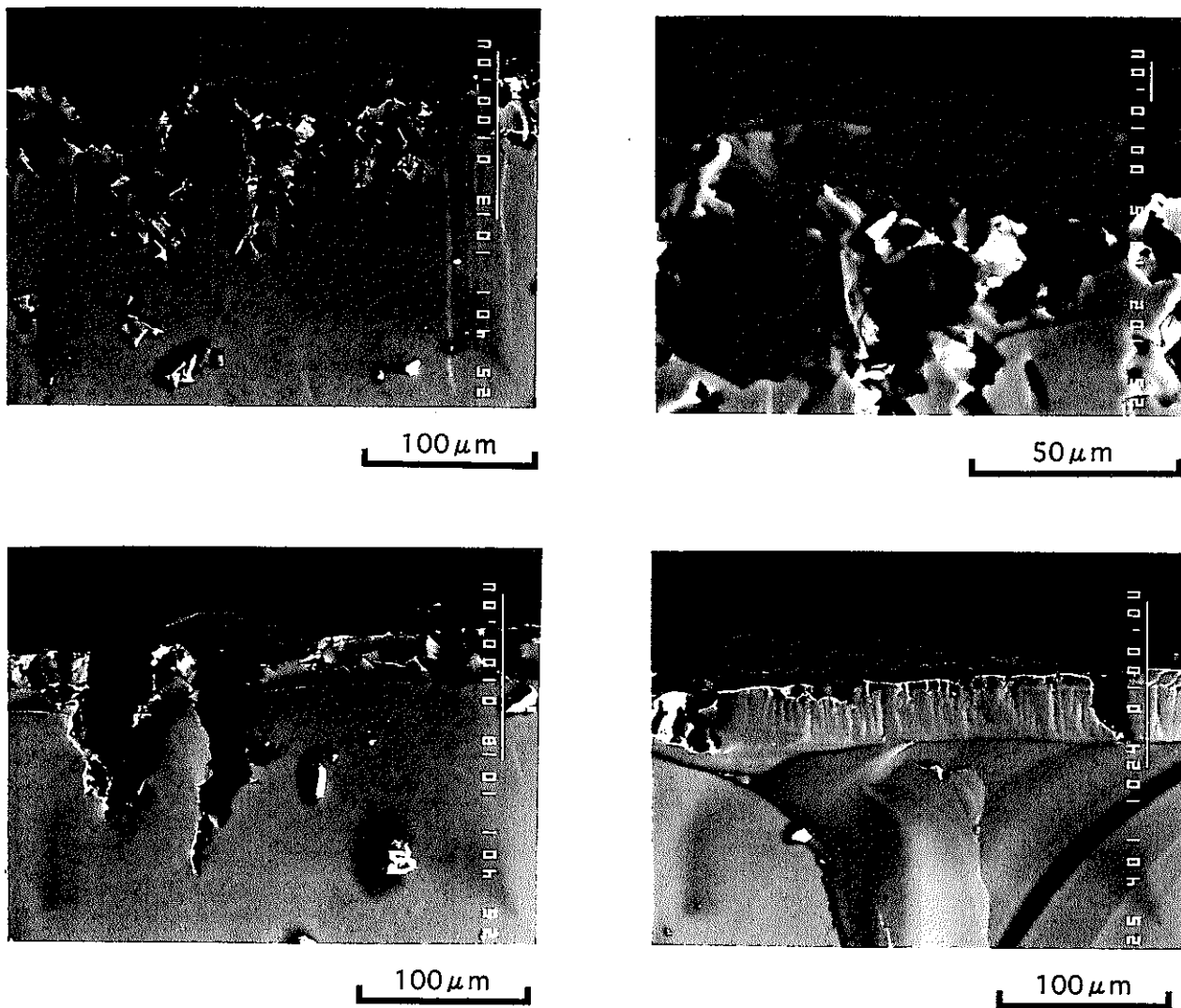


Fig.3.24 190時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の断面のE P M A組成像

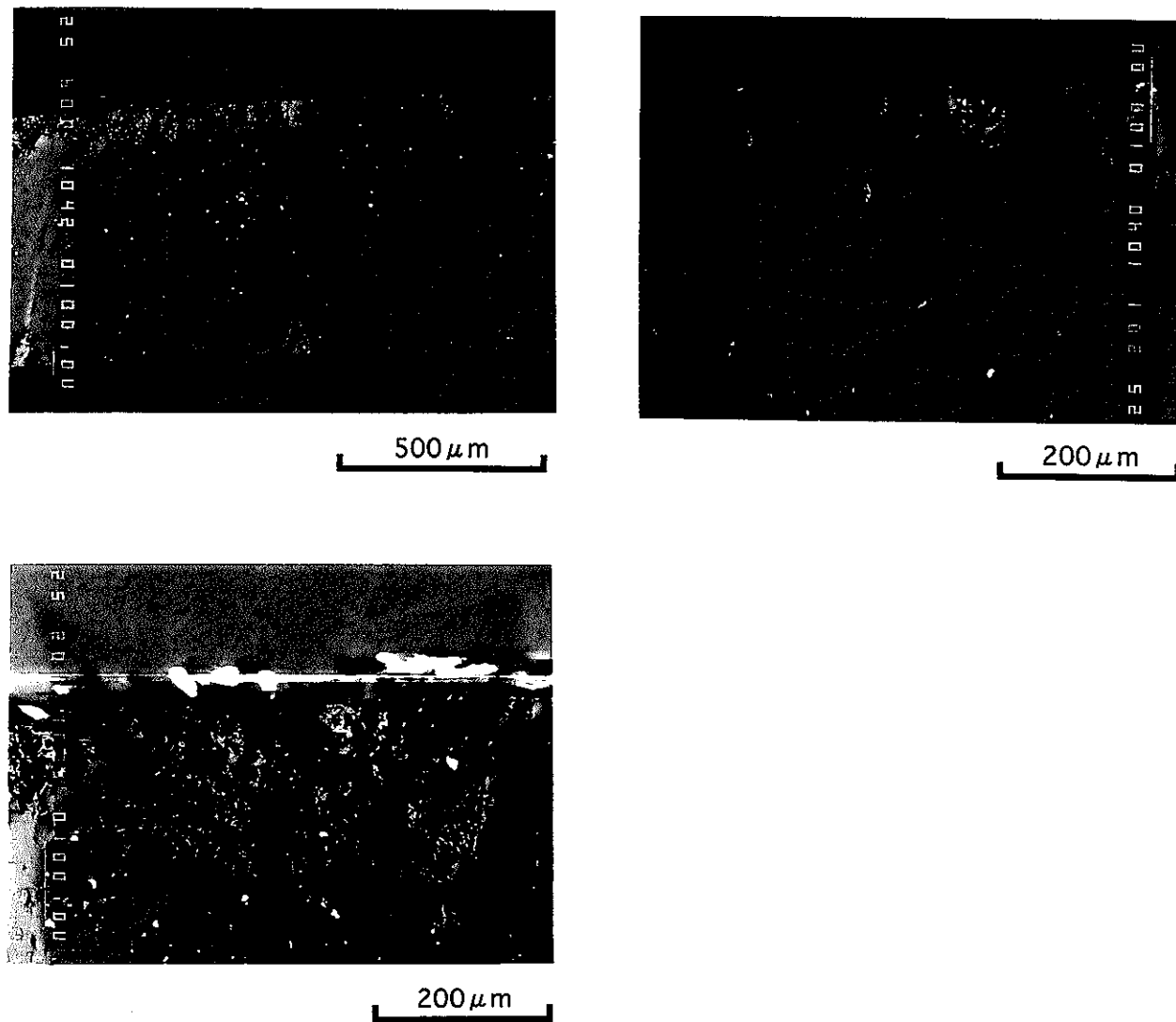


Fig.3.25 352時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の断面のE P M A 組成像

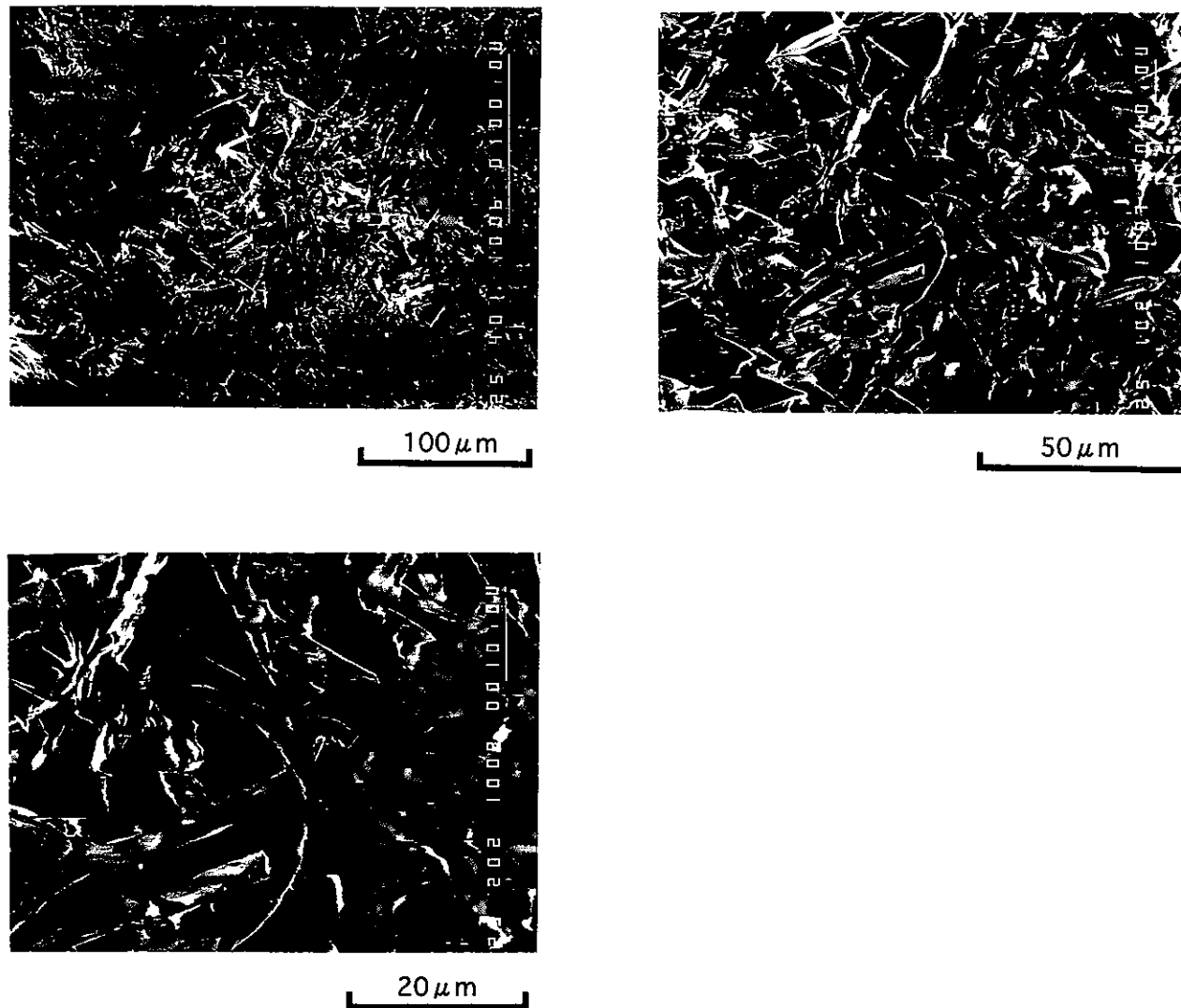


Fig.3.26 190時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の表面のE P M A組成像

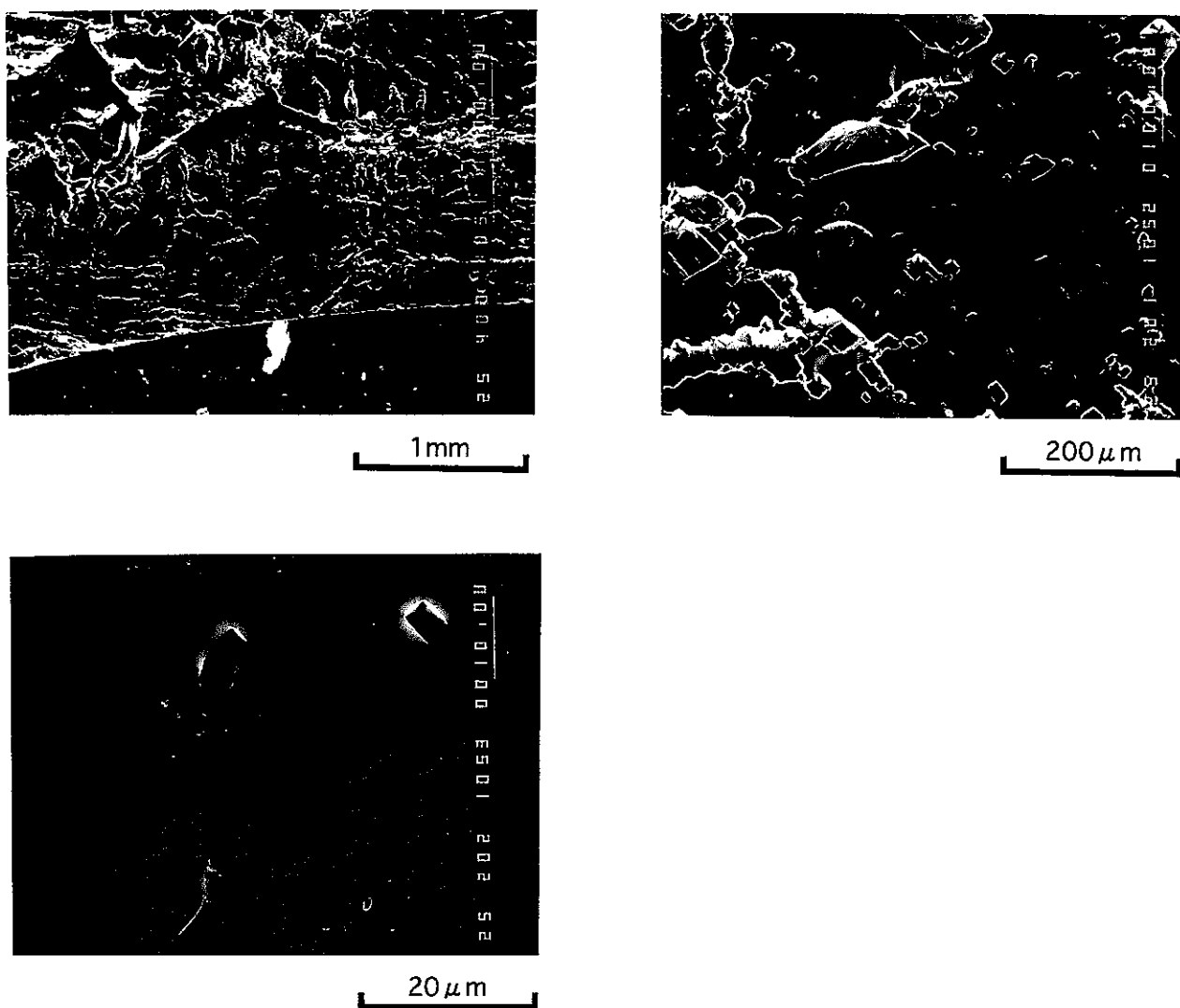


Fig.3.27 789時間リチウム腐食後の単結晶スピネル板の表面のE P M A組成像

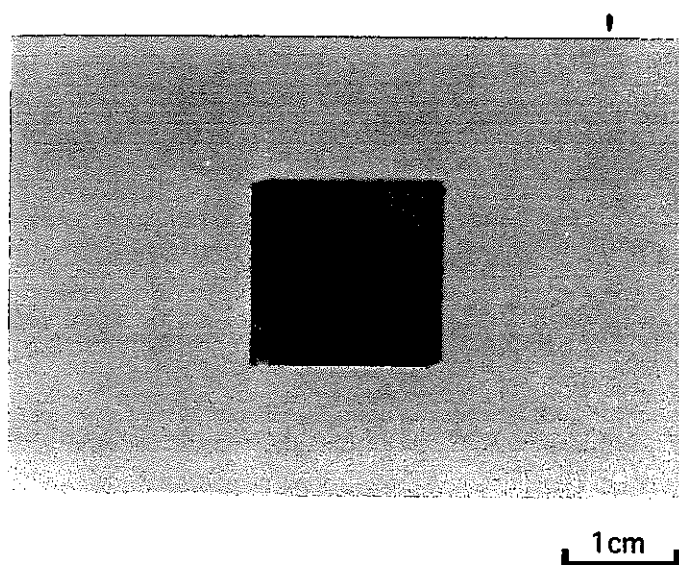


Fig.3.28 1280時間リチウム鉛腐食後の多結晶イットリア板のマクロ写真

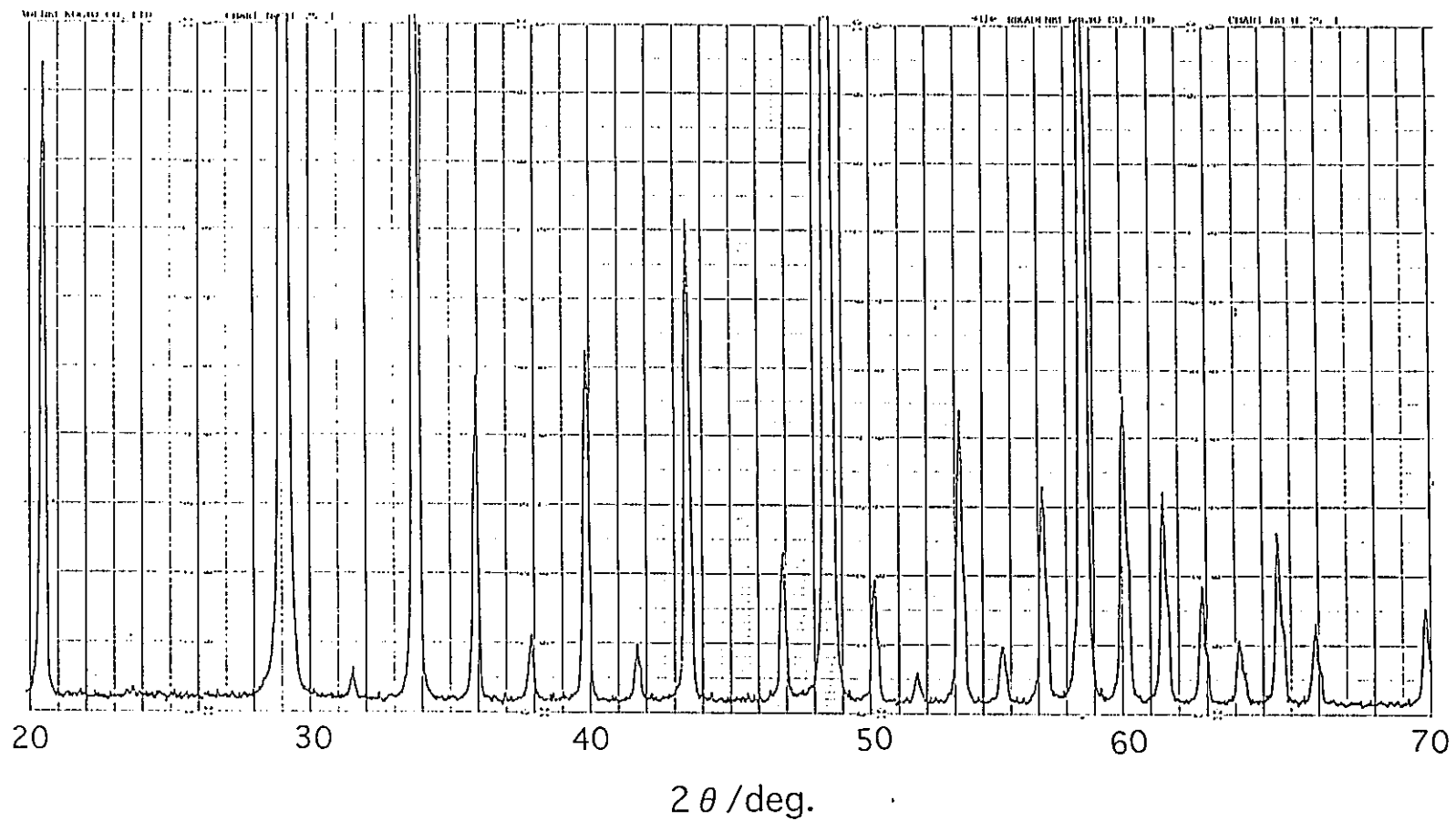


Fig.3.29 1280時間リチウム鉛腐食後の多結晶イットリア板のXRD回折図形
イットリア以外のピークは存在していない

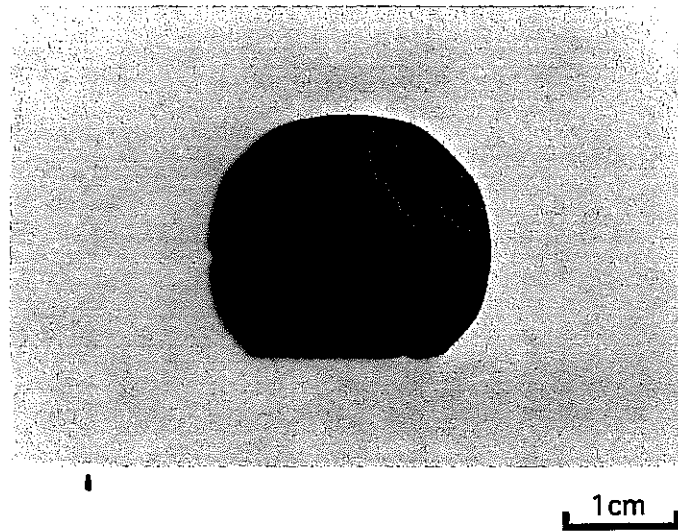


Fig.3.30 1280時間リチウム鉛腐食後の単結晶スピネル板のマクロ写真

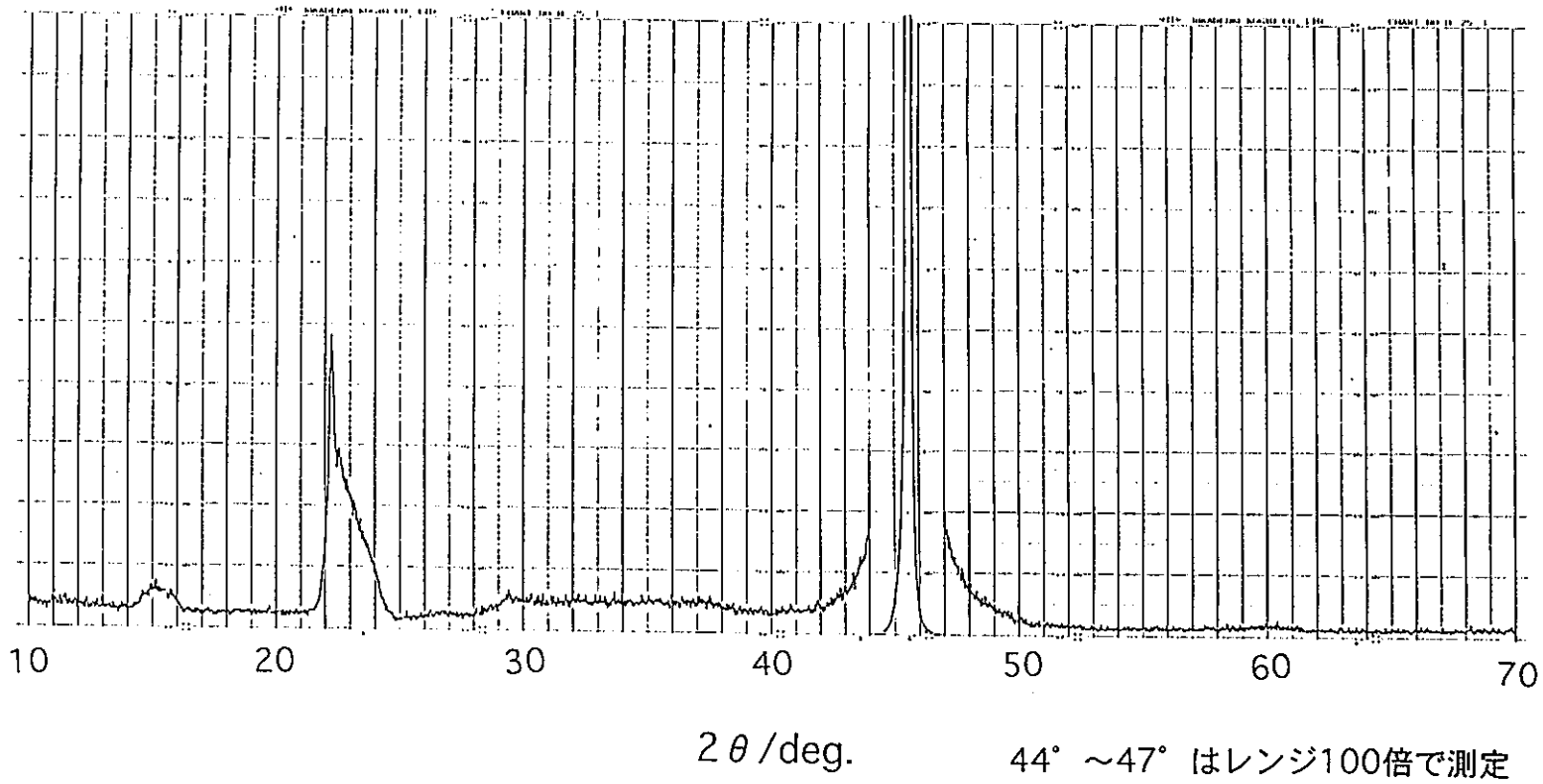


Fig.3.31. 1280時間リチウム鉛腐食後の単結晶スピネル板のXRD回折図形
スピネル以外のピークは存在していない

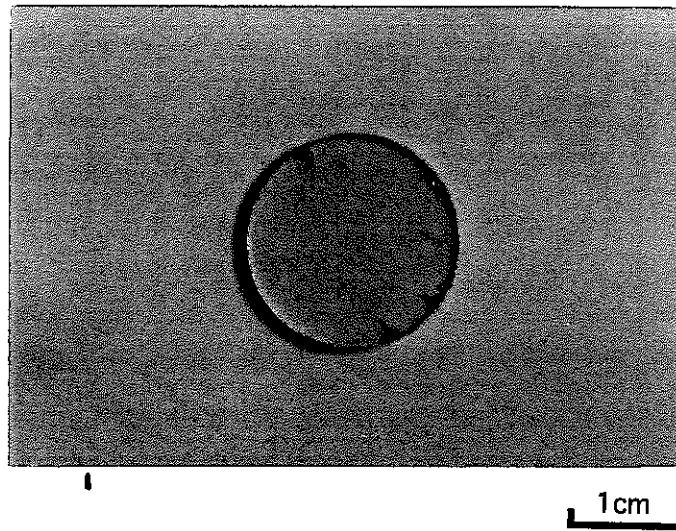


Fig.3.32 1280時間リチウム鉛腐食後の単結晶アルミナ板のマクロ写真

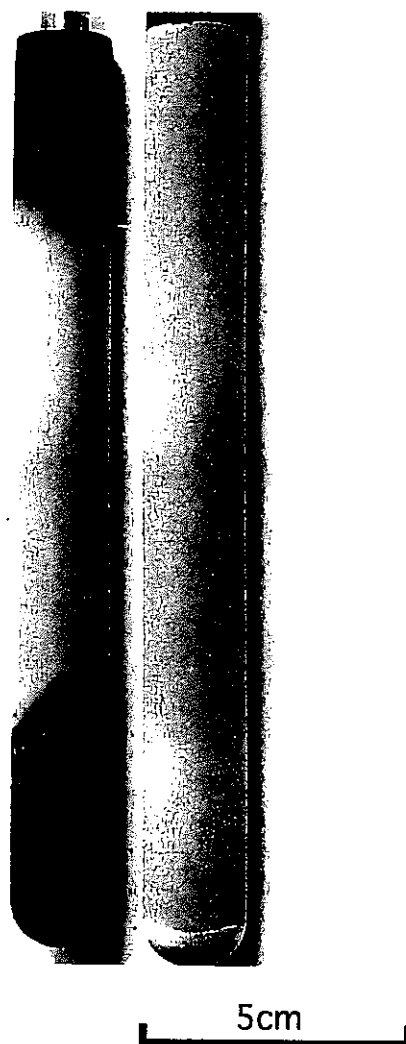
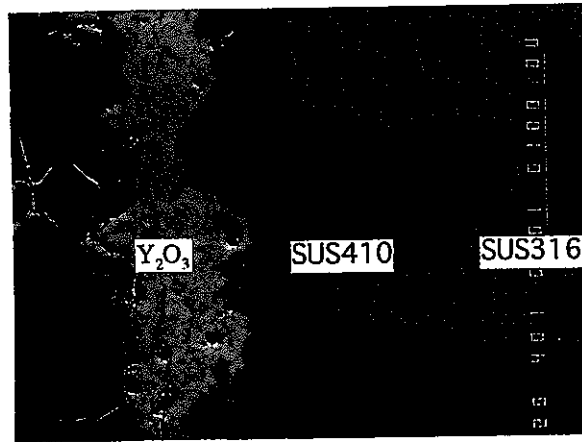
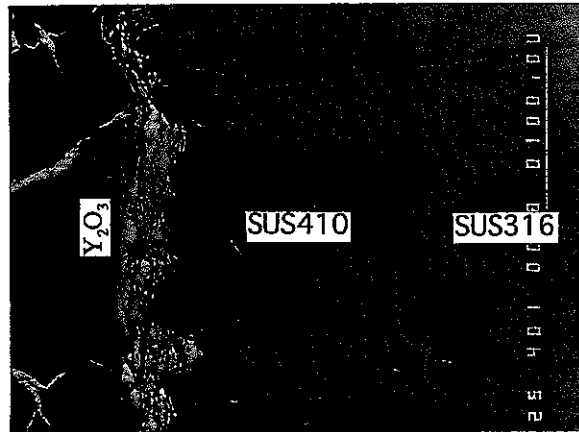


Fig.3.33 150時間リチウム腐食後のイットリア溶射膜試料のマクロ写真
(左：リチウム腐食後、右：受け入れたままの試料)

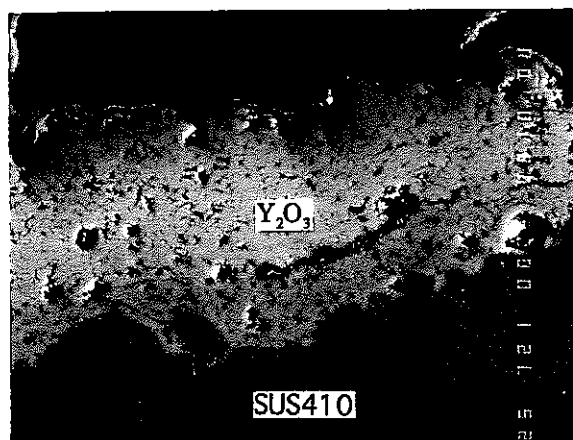


受け入れたままの試料の断面



リチウム腐食後の試料の断面 100 μ m

Fig.3.34 150時間リチウム腐食後のイットリア溶射膜試料断面のE P M A組成像



断面のEPMA組成像 50μm



表面のEPMA組成像 10μm

Fig.3.35 受け入れたままのイットリア溶射膜試料のEPMA組成像
イットリア溶射膜中にクラックがみられる

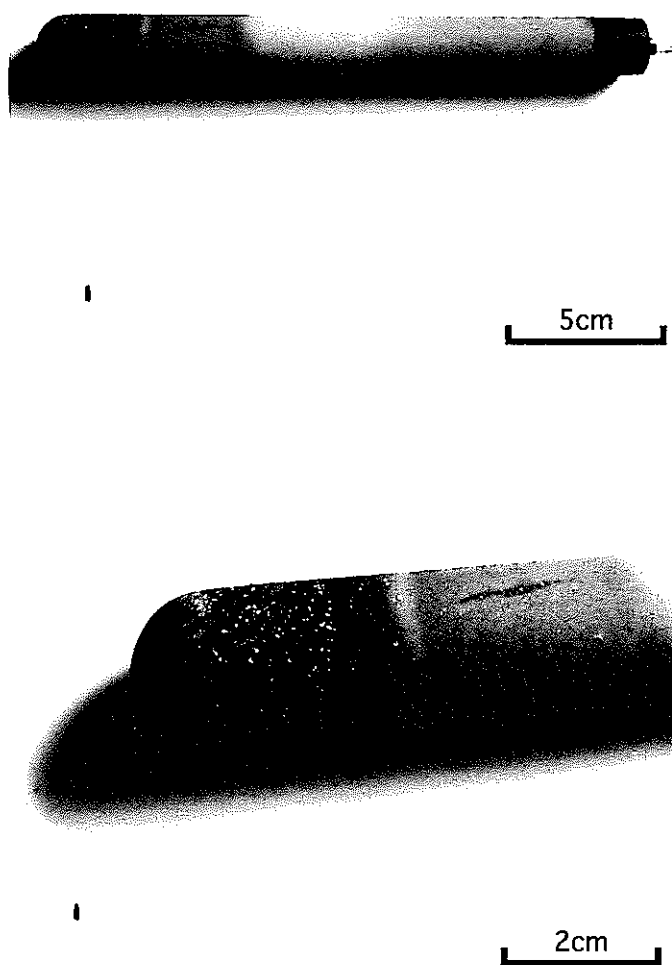


Fig.3.36 1280時間リチウム鉛腐食後のイットリア溶射膜試料のマクロ写真

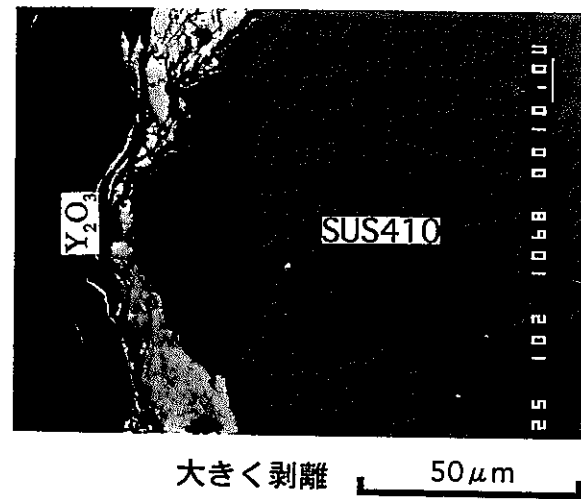
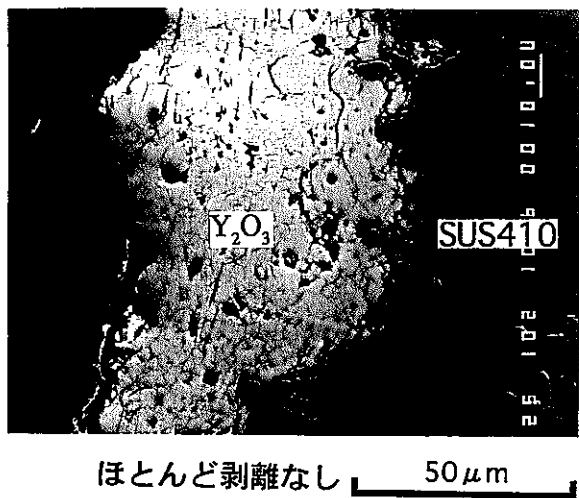
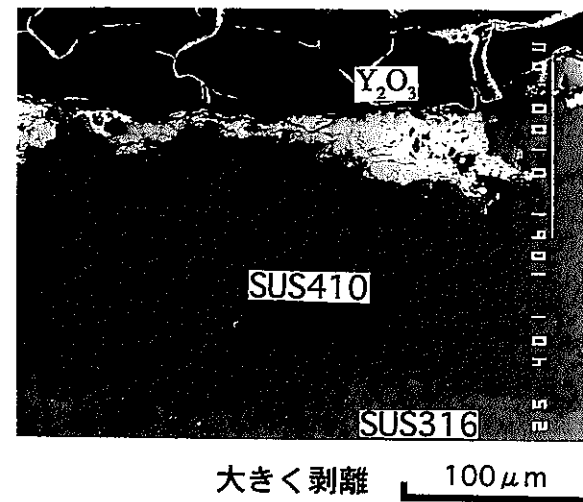
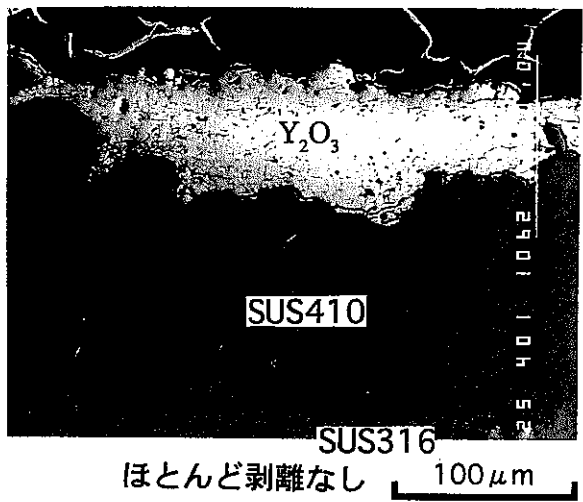


Fig.3.37 1280時間リチウム鉛腐食後のイットリア溶射膜試料断面のE P M A組成像
溶射膜が大きく剥離した部分とあまり剥離していない部分が混在している

Table 3.1 腐食実験結果のまとめ

	イットリア		スピネル	アルミナ
	焼結体	溶射膜		
リチウム	△	×	△	×
リチウム鉛	○	×	○	○

○：健全 △：若干腐食 ×：破損あるいは溶解

第 4 章

結論

リチウム及びリチウム鉛は液体増殖材料としてもっとも有望なものの一つであり、そのリチウムとリチウム鉛を用いた核融合炉液体ブランケットで用いるセラミックコーティング材料の候補として考えられているアルミナ、スピネル、イットリアのリチウム、リチウム鉛それぞれについての適性評価を、セラミックス試料の液体増殖材料による腐食実験をとおして行った。

その結果、腐食材としてリチウムを用いた場合、イットリア板試料はリチウムによる腐食後も大きな健全性や絶縁性の低下もなく、リチウムに対して良好な耐食性を示した。スピネル試料については試料の組成が $MgO-3Al_2O_3$ であったため、試料中の Al_2O_3 成分がかなり激しくリチウムに腐食されたが、等モル組成のスピネル試料であれば腐食速度は遅くなり、リチウムに対して良好な耐食性を示すだろうことが推察された。また、アルミナ試料についてはリチウムに対して全く腐食抵抗性を示さなかった。これらの結果は、イットリアが $LiYO_2$ や Y_2O_{3-x} が生成することによりやや激しく腐食された以外は、熱力学的予想とほぼ一致した。

腐食材としてリチウム鉛を用いた場合、イットリア板試料、スピネル試料、アルミナ試料全ての試料についてほとんど腐食されていなかった。この結果も熱力学的考察とほぼ一致する。

しかし、イットリア溶射膜については、イットリア板がリチウム、リチウム鉛ともに良好な耐食性を示したにもかかわらず、リチウム、リチウム鉛ともに激しく腐食された。これはイットリア溶射膜に作成時より入っているクラックが原因であり、このクラックを介してリチウム及びリチウム鉛が溶射膜内部に侵入することにより腐食が促進されたためだと考えられる。よってリチウムやリチウム鉛に対して良好な耐食性を示したセラミックスでも、そのセラミックスを用いてコーティングを作成する際に、コーティング内部にクラックのないコーティング方法やクラックを塞ぐ封孔処理方法を考えなければ、そのコーティングは液体増殖材により激しく腐食され、コーティングの役を果たさないことになる。また、はじめから液体増殖材料に対して濡れ性の低い物質であればコーティング内部のクラックは腐食に対して影響をあまり与えないことになる。

よって今後の課題はコーティング作成の際にクラックができるだけ入らない方法を考えること、もしくは液体増殖材に対しての濡れ性が低い物質を求めることであると思われる。

参考文献

- 1 S.Malang et al. "Crucial issues on liquid metal blanket design", Fusion Engineering and Design 16 (1991) 101.
- 2 ANL-7888(1971).
- 3 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ,「MALT(MAterials-oriented Little Thermodynamic date base)」化学技術社(1985).
- 4 核融合特別研究総合総括班『核融合炉トリチウム増殖材料の増殖・回収性能評価』,昭和 63 年文部省科学研究費補助金研究成果報告書(1989) 76.
- 5 米岡俊明『極低圧酸素下におけるイットリアの高温電気伝導性』,日本金属学会誌, 60 (1996) 1.
- 6 Ernest M. Levin et al. "Phase Diagrams for Ceramists Volume III", (The American Ceramic Society,Inc,1975) 114.
- 7 米岡俊明, 寺井隆幸, 田中隆幸, 田中知, 総合試験所年報, 54 (1995) 131.
- 8 日本金属学会編『金属データブック』 (丸善, 1993).