

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：63902

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289344

研究課題名(和文)核融合炉水素化物遮蔽ブロックの水素保持特性評価および特性向上・長寿命化の研究

研究課題名(英文)Evaluation and improvement of properties of hydride shielding materials for a fusion reactor

研究代表者

田中 照也(Tanaka, Teruya)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：30353444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,100,000円

研究成果の概要(和文)：市販のZrH<sub>2</sub>、TiH<sub>2</sub>粉末を用いて、CIP(低温等方プレス)によるブロック体試作を行い(約2.5x2.5x2.5cm<sup>3</sup>等、398MPa)、各々、理論密度に対して80%、85%の相対密度を得た。また、銅メッキを施したTiH<sub>2</sub>粉末に対する両軸プレス試料では、水素化物の実効密度が約95%相当と評価され、高密度化に有効である可能性を見出した。核融合炉の事故時における水素保持特性を調べるために、原料粉末の高真空、Ar、He+H<sub>2</sub>、空気中における昇温脱離データを取得し、核融合炉内における有効な配置方法とともに、使用形態、雰囲気制御の提案を行った。特にZrH<sub>2</sub>では、酸化に伴う水素放出温度の低下が著しい。

研究成果の概要(英文)：Test fabrication of hydride blocks using commercially available ZrH<sub>2</sub> and TiH<sub>2</sub> powders were performed by the cold isostatic press (CIP) process (typical dimensions: ~2.5x2.5x2.5cm<sup>3</sup>, 398MPa). The obtained densities were ~80% and 85% compared with the theoretical densities, respectively. The effective density of the hydride component increased to ~95% by using a Cu-coated TiH<sub>2</sub> powder and die pressing. This could be a potential method for the densification of the blocks. Thermal desorption spectroscopy (TDS) data of the hydride powders were obtained in high vacuum, Ar, He+H<sub>2</sub> and air environment to investigate the hydrogen retention properties under accidental conditions. Effective positions of hydride blocks in a fusion reactor, form of use and atmosphere control were proposed based on the results. The hydrogen release temperature of the ZrH<sub>2</sub> material was significantly decreased due to oxidation in air.

研究分野：核融合中性子工学・機能材料

キーワード：水素化物 中性子遮蔽 粉末プレス 重量密度 熱伝導 ZrH<sub>2</sub> TiH<sub>2</sub>

## 1. 研究開始当初の背景

水と同程度の原子数密度で水素原子を含む水素化合物は、核融合炉の高速中性子に対する遮蔽性能に優れ、いくつかの核融合炉設計案ではその使用が検討されている。しかし、いずれも中性子輸送計算による遮蔽能力の検討にとどまり、実際に材料研究者が特性研究の対象とすることや、具体的な使用方法の検討を示すことはこれまでほとんどなかった。水素化合物は他のいくつかの核融合炉用中性子遮蔽材候補と比較して、誘導放射線の減衰が早く、重量密度も大きくない利点がある。一方で、高温における水素脱離特性を十分に把握し、事故時の挙動も検討した上で具体的な使用場所・形態・条件・安全対策を決定する必要がある。多くの水素化合物材料は、PCT (圧力・組成・温度) 曲線が詳細に取得されており、高温かつ平衡状態における水素分圧と水素脱離 (保持) 量の関係は把握できる。しかし、事故時に想定される水素以外の雰囲気中における過渡的な放出挙動についても評価しておく必要がある。

## 2. 研究の目的

14MeV 核融合中性子に対し、ともに良好な遮蔽特性を示し、かつ、水素脱離温度の比較的高い  $ZrH_2$ 、 $TiH_2$  を対象として、市販の粉末材料を用いたブロック体 (1辺数 cm 程度) の試作を行う。大型金属ブロック体に、高温で雰囲気制御を行いながら、長時間かけて水素を吸蔵させる手法も考えられるが、核融合炉遮蔽体では非常に多量のブロック体製作が必要となること、また、製作時の脆化や体積変化の制御が大型ブロック体では困難になると考えられることから、本課題では、粉末プレスによるブロック体試作を行った。熱伝導率等の基礎データを取得するとともに高密度化の方策を探る。以上のデータを核融合炉設計において使用することで、より具体的な遮蔽体寸法設定、除熱設計の検討が可能となる。また、ブロック体試作に使用する粉末材料の高真空、Ar ガス、 $He+H_2$  ガス、空気中での水素脱離開始温度、脱離ピーク温度を評価し、温度上昇事故の際にも安全を確保できる使用方法の提案に繋げる。

## 3. 研究の方法

プレス試料の製作には市販の  $ZrH_2$ 、 $TiH_2$  粉末を使用した。超硬ダイスを用いた両軸プレスによる  $10\text{mm}\phi \times \sim 1\text{-}2\text{mm}$  の小型ディスク試料、及び、CIP (冷間等方圧プレス) による  $\sim 25 \times 25 \times 5$ 、 $12.5$ 、 $25\text{mm}^3$  の直方体、約  $30\text{mm}\phi$  の球形試料、を室温で製作し、寸法測定またはエタノール中でのアルキメデス法による重量密度評価を行った。小型ディスク試料に対しては、レーザーフラッシュ法による熱伝導度測定を実施した。粉末のさらなる高密度化の試みについては、 $TiH_2$  粉末に無電解メッキ法により銅メッキを施して  $10\text{mm}\phi$  のディスク形状プレス試料を製作し、重量密度、及

び、熱伝導度を評価した。

使用した粉末の高温、高真空中における水素保持特性については、真空チェンバー中における昇温脱離水素を四重極質量分析器 (QMS) で検出して評価を行った。Ar、 $He+3\%H_2$ 、空気中における水素保持特性については、熱天秤を用いて重量および示差熱の変化を測定して評価を行った。また、水素化合物では水素脱離に伴う重量変化が小さいため、熱天秤に流すフローガスを、QMS を取り付けた真空チェンバーでサンプリングし、フローガス中の水素分圧変化を検出することでより正確な水素保持特性評価を試みた。

## 4. 研究成果

## (1) 室温プレスによるブロック体試作

図 1 に、(a)  $ZrH_2$  粉末の SEM (電子顕微鏡) 像、(b)  $ZrH_2$ 、 $10\text{mm}\phi$  小型ディスク試料 ( $1200\text{MPa}$ 、両軸プレス) 写真、(c)  $ZrH_2$  小型ディスク試料の表面 SEM 像、(d)  $TiH_2$ 、 $\sim 25 \times 25 \times 12.5\text{mm}^3$  ブロック試料 ( $200\text{MPa}$ 、CIP) の写真を示す。また、図 2 には、製作したディスク、ブロック試料のプレス圧力と理論密度に対する割合である相対密度 (充填率) の関係を示す。[雑誌論文①、学会発表①] 両軸プレスでの小型ディスク試料の密度は、 $ZrH_2$  では  $88\%$  ( $1200\text{MPa}$ )、 $TiH_2$  では  $89\%$  ( $910\text{MPa}$ ) と高い相対密度が得られている。図 1 (b) の SEM 像のように、水素化合物の粉末は比較的柔らかく、変形しながら相対密度が上がっている。

今回、核融合炉中性子遮蔽に使用する際の形態としては、さらに大きいブロック体を製作し、金属製の遮蔽体ユニット筐体の内部に多数並べて配置することを想定した。これまでの中性子工学分野におけるベンチマーク実験 (核データや中性子輸送計算の検証実験) においては、 $50 \times 50 \times 50\text{mm}^3$  程度のブロック体を多数積み重ねて、照射模擬体系が構築されている。そこで、同程度のサイズでのブロック体製作時の課題、特性が見通せるサイズとして、断面  $25 \times 25\text{mm}^2$  の超硬ダイスを準備して、両軸プレスによるブロック体試作を行った。当初、ダイスの許容最大応力の  $200\text{MPa}$  でのブロック体製作を行ったが、炭化物、酸化物粉末と比較して水素化合物粉末は柔らかいものの、 $10\text{mm}\phi$  小型ディスク試料の製作時と比べると、ダイス側面に粉末の摩擦による傷が容易に生じた。また、ダイス側面に生じた傷のために、プレス後にダイスからブロック体試料を押し出す際に引っかかりが生じ、ブロックに欠損部分を生じさせた。そのため、今回のブロック体試作では、 $TiH_2$  については  $80\text{-}100\text{MPa}$  程度の低い圧力でダイスによる仮成形を行った後に、また、 $ZrH_2$  については粉末から直接、CIP 処理 ( $200\text{MPa}$ 、 $398\text{MPa}$ ) を行った。密度評価の結果、 $398\text{MPa}$  での CIP 処理により、 $TiH_2$  では小型ディスク試料とほぼ同程度の約  $85\%$  の相対密度を得た。また、 $ZrH_2$  に関しては、小型ディスク試料製作時と材料

のロット番号が異なり、電子顕微鏡で観察した際の粉末の形状が若干異なっていたことに起因している可能性もあるが、約80%と小型ディスク試料より大きな相対密度を得た。

小型ディスク試料については、レーザーフラッシュ法により熱伝導度の測定を行っており、図3に充填密度と熱伝導度の関係を示している。

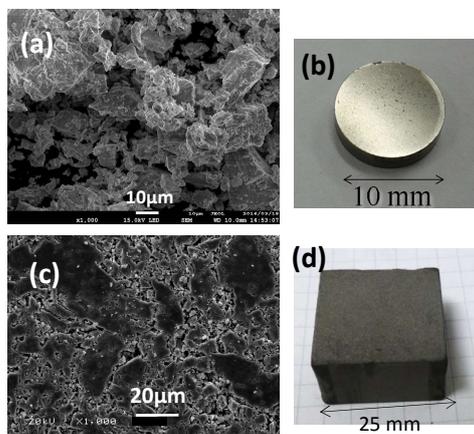


図1. (a) ZrH<sub>2</sub>粉末 SEM 像、(b) ZrH<sub>2</sub>、10mm φ 小型ディスク試料(1200MPa、両軸プレス)、(c) ZrH<sub>2</sub> 小型ディスク試料、表面 SEM 像、(d) TiH<sub>2</sub>、~25x25x12.5mm<sup>3</sup> ブロック試料(200MPa、CIP)

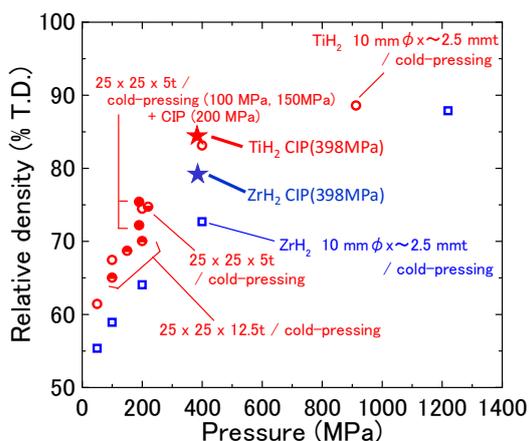


図2. 試作小型ディスク試料及びブロック体のプレス圧力と相対密度(充填率)評価結果

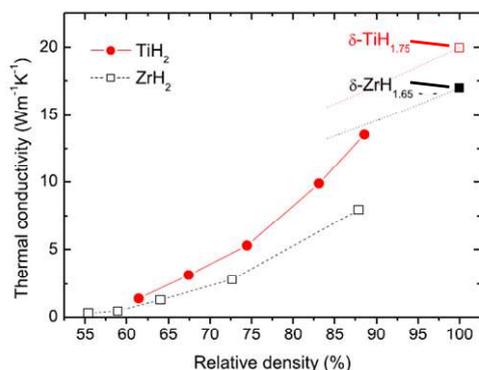


図3. 試作小型ディスクの相対密度(充填率)と熱伝導度の関係。δ-TiH<sub>1.75</sub>、δ-ZrH<sub>1.65</sub>は水素化物バルク体に対する文献値。

## (2) 水素化物ブロック高密度化の試み

中性子遮蔽体の設計では、使用するブロック体の充填(重量)密度が、必要な遮蔽体の厚みに直結するため、可能な限り高密度の材料製作が求められる。本課題では、TiH<sub>2</sub>粉末の低温プレスにおける高密度化、また、伝熱特性向上の観点から、銅メッキ手法の適用を試みた。[学会発表②]

銅メッキは、TiH<sub>2</sub>粉末を無電解銅メッキ液に浸し、スターラーで混合し、液を濾過して乾燥させることで施した。得られた粉末から、超硬ダイスを用いた両軸プレスにより10mm φの小型ディスク試料を製作し(圧力400MPa)、重量密度の測定を行った。また、銅の含有量は電子顕微鏡のEDX(エネルギー分散型X線分析)により、推定した。

表1にCuメッキTiH<sub>2</sub>粉末プレス試料の相対重量密度、及び、TiH<sub>2</sub>密度(銅以外の部分でのTiH<sub>2</sub>充填率)の評価結果を示す。今回の施策では、銅メッキが体積割合で3.2%の時に、相対密度が顕著に増加した。ディスク試料中に占めるTiH<sub>2</sub>粉末部分(96.8体積%)の充填率は99%以上と評価され、ディスク試料の体積の95%以上がTiH<sub>2</sub>で占められていることになる。銅は潤滑材のような働きをしていると思われる、本手法は水素化物ブロックの高密度化に有効な手段であると考えられる。レーザーフラッシュ法で評価した熱伝導度測定結果からは、期待されていた伝熱特性の向上は見られなかった。メッキ液に浸すことにより、TiH<sub>2</sub>粉末の表面が酸化し、界面抵抗が増加している可能性がある。

表1. TiH<sub>2</sub>+Cu 混合プレス試料の密度

Cu amount		Relative density (%)	TiH <sub>2</sub> density (%)
(at%)	(vol%)		
0		83.1	83.1
0.4	0.2	83.7	83.5
5.8	3.2	103	99.5
25.8	15.8	83.1	70.0

## (3) 炉内想定雰囲気での水素保持特性

平衡状態における水素分圧、温度、組成(水素保持量)の関係は、様々な文献に報告されており、ZrH<sub>2</sub>、TiH<sub>2</sub>についても特に高温での水素保持能力の高さから選択している。一方、核融合炉における水素化物材料の使用については、事故時の過渡的な温度上昇時における水素放出温度・速度や水素以外の雰囲気中における水素保持特性を評価した上で、材料選択、使用形態、温度・雰囲気制御の提案をする必要がある。

本課題では、前述の小型ディスク、ブロック体試作に用いた粉末について、以下の4つの条件での昇温時の水素脱離特性を調べた。[雑誌論文②、学会発表①]

(a) 高真空中：核融合炉内(真空容器内)

に設置された遮蔽体ユニット内の温度制御用の冷却ガスが完全になくなる条件。

(b) Ar フロー中：冷却ガス中の水素分圧が低下した条件。

(c) He+3% $H_2$  フロー中：冷却ガス中に水素を混合させることで、水素脱離を抑制できる可能性を調べる。

(d) 空気フロー中：核融合炉外（真空容器外、大気中）に置かれた遮蔽体ユニットが破損し、大気が混入する状態。

(a) の条件では、粉末を四重極質量分析器（QMS）付きの真空チェンバー内で加熱し、水素分圧変化を測定して、脱離挙動を調べた。(b)-(c) の条件では、いずれも熱天秤を用いて、 $3^{\circ}C/min$  を基本条件として  $900-1000^{\circ}C$  まで昇温し、重量変化、及び、示差熱を測定した。特に (d) の条件では、重量測定には酸化に伴う重量増加が現れるため、熱天秤内の空気フローを QMS 付きの真空チェンバーにサンプリングし、水素分圧の変化を観測することで、水素脱離挙動を調べた。また、(b), (c) の条件においても、水素の重量変化は非常に小さいため、QMS によるフローガス中の水素分圧測定も同時に行い、より正確な挙動データ取得を行った。 $ZrH_2$  では  $30mg$ 、 $TiH_2$  では  $15mg$  の粉末を内径  $4mm$  のアルミナの容器に入れ、棒で押し固め、熱天秤にセットした。

図 4 に、(a) 高真空中、(b) Ar フロー中、(c) He+3% $H_2$  フロー中での水素脱離挙動を示す。いずれも QMS 応答を示しており、面積で規格化している。 $ZrH_2$  については真空中、Ar フロー中で  $350^{\circ}C$  付近からの顕著な脱離が見られた。Ar フロー中と比較して、真空中では脱離ピーク温度の大幅な低下、3% $H_2$  混合ガス中ではピーク温度の上昇がみられた。一方、 $TiH_2$  については、真空中で  $350^{\circ}C$  付近から、また、Ar、He+3% $H_2$  ガスフロー中で  $435^{\circ}C$  付近からの顕著な脱離が見られた。 $TiH_2$  についても  $H_2$  ガスの混合により脱離ピーク温度は高温側へシフトしている。多くの文献に  $ZrH_2$  の脱離温度の高さは示されており、今回のいずれの雰囲気中での脱離挙動測定においても、脱離ピーク温度は  $ZrH_2$  の方が  $TiH_2$  と比較して高くなった。このことは、遮蔽体ユニットの冷却ガスが停止する等の事故により、水素化物材料の温度上昇が生じた際には、 $ZrH_2$  の方が水素放出の速度が抑えられ、より安全側になると考え得られる。ただし、水素放出を完全に抑えるためには、炉の運転時の温度管理の上限温度はともに  $300^{\circ}C$  程度となる。また、 $ZrH_2$  については、He+3% $H_2$  ガス中で  $900^{\circ}C$  まで昇温したのち、 $3^{\circ}C/min$  で降温させたところ、再度、粉末への水素の吸蔵が確認され、ほぼ元の重量に戻った。一方、 $TiH_2$  に対する同様の測定では、降温時に顕著な水素の再吸蔵は見られなかった。

図 5 に、(d) 空気フロー中の水素脱離挙動を示す。 $ZrH_2$  の脱離ピーク温度は、Ar フロー中と比較して、約  $100^{\circ}C$  低下するものの、 $TiH_2$  よりも  $100^{\circ}C$  程度高い温度を保っている。一

方、水素放出の始まる温度は約  $220^{\circ}C$  まで下がっており、事故時に大気に触れる可能性がある場所で使用する際には、 $200^{\circ}C$  以下に温度制御を行う必要がある。

なお、今回の Ar ガスフロー中での水素脱離時における熱天秤の重量変化から、粉末のより詳細な組成は  $ZrH_{1.9}$ 、 $TiH_{1.9}$  程度と評価している。ただし、水素脱離時の試料の重量変化が小さく、昇温時の重量測定のベースラインのわずかなシフトの影響を受けるため、組成の確定のためには、より正確な測定を重ねる必要がある。

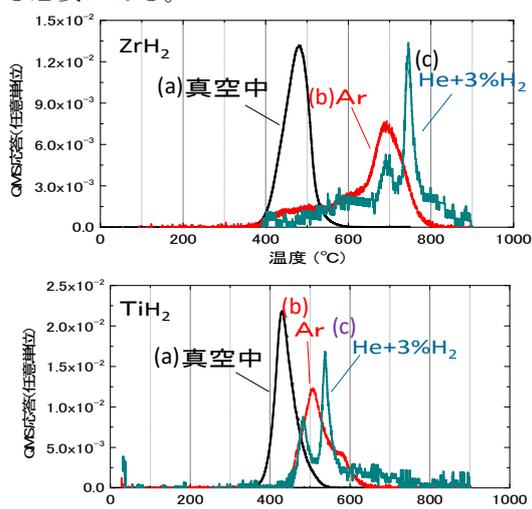


図 4.  $ZrH_2$  (上) 及び  $TiH_2$  (下) の (a) 高真空中、(b) Ar ガスフロー中、(c) He+3% $H_2$  ガスフロー中における水素脱離挙動。昇温速度は  $3^{\circ}C/min$ 。

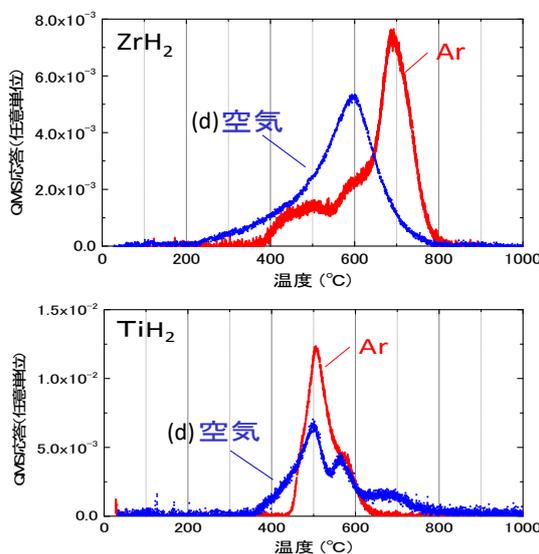


図 5.  $ZrH_2$  (上) 及び  $TiH_2$  (下) の (d) 空気フロー中における水素脱離挙動。昇温速度は  $3^{\circ}C/min$ 。

#### (4) 酸化時の形状変化

特に  $ZrH_2$  については、昇温時の酸化に伴い、結晶構造の変化よると考えられる著しい形状変化がみられた。圧力  $400MPa$  でプレスした  $10mm$   $\phi$  小型ディスク試料について、大気中

でセラミックヒーターにより 400°C付近まで加熱したところ、試料形状が著しく膨張した。このとき、試料に触れると容易に形状が崩れ、完全な粉末状になった。特に、試料表面付近は酸化して白色に変色していた。一方の TiH<sub>2</sub> については、同じく、大気中で 800°Cまで昇温したが、酸化による白色への変色がみられるものの、ディスク試料の寸法に著しい変化は見られず、脆くなり崩れるようなことはなかった。[学会発表①]

#### (5) 水素脱離抑制、光学測定を試み

水素脱離を抑制する試みとして、酸化物の原料を含む有機溶剤を塗布し、酸素含有雰囲気中で焼成することで試料表面に酸化物被覆を得ることができる MOD (Metal Organic Decomposition) 法を用いて、SiO<sub>2</sub> 被覆の形成を試みた。被覆は超硬ダイスによる両軸プレスで製作した 3mm φ の ZrH<sub>2</sub> ディスクを MOD 溶剤に浸し、熱天秤により Ar フロー中で室温から昇温した。これまでの被覆試験から、Ar フロー中の残留酸素により酸化被覆を形成できることが分かっており、熱天秤の重量変化は、300-350°C で有機溶剤が分解し、酸化被覆が形成されていることを示している。900°C まで Ar フロー中で昇温し、水素脱離のピーク温度を観測したが、測定の誤差と考えられる以上の顕著な水素脱離抑制効果は確認できなかった。本課題遂行の中では、遮蔽体モジュール冷却ガスへの水素混合が効果のある放出抑制手法となる。

また、将来の核融合炉における水素化物遮蔽体の水素保持状態の運転中その場検査への適用を目指し、光学的な手法の適用を試みた。しかし、顕微ラマン分光装置を用いた測定では水素化物に対応するとみられるスペクトルは現れず、また、LIBS (レーザー誘起ブレークダウン分光法) による水素保持状態確認の試みについても、雰囲気ガスの QMS 分析により、レーザーパルス照射に伴い水素の脱離が生じていることは確認できたものの、H $\alpha$  線の発光の確認ができなかった。レーザーパワー密度の向上等、引き続き検出の条件を探り、核融合炉における材料検査への適用を目指している。

#### (6) まとめ

今回、市販の ZrH<sub>2</sub> 及び TiH<sub>2</sub> 粉末を使用して製作したブロック体の相対密度 (充填率) や熱伝導率は、核融合炉における水素化物中性子遮蔽ユニットの設計に直接反映できる。また、核融合炉の真空容器内における使用 (主に、炉心プラズマ閉じ込め用超電導マグネットの遮蔽) では、事故時に遮蔽体材料が高温で大気にさらされる可能性は低いと想定され、脱離ピーク温度の高い ZrH<sub>2</sub> が、また、真空容器外における使用 (炉外に配置する様々な機器の遮蔽) では、酸化時に寸法変化のほとんど生じない TiH<sub>2</sub> の使用が適していると考えられる。TiH<sub>2</sub> には、重量密度が ZrH<sub>2</sub> の 7

割以下であるため、軽量化の点で利点もある。いずれの遮蔽体も、温度制御用の冷却ガスには水素を混合し、水素脱離の抑制を図る必要があると考えられる。鉄を用いた中性子遮蔽体と比較して、誘導放射能の減衰が早い点は、両水素化物に共通する利点である。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① H. Muta, T. Tanaka, Y. Ohishi, K. Kurosaki, Y. Hishinuma, S. Yamanaka and T. Muroga, "Properties of Cold-Pressed Metal Hydride Materials for Neutron Shielding in a D-T Fusion Reactor", Plasma and Fusion Research, 査読有、vol. 10, 2015, 3405021. DOI:10.1585/pfr.10.3405021.

② T. Tanaka, H. Muta, Y. Hishinuma, H. Tamura, T. Muroga and A. Sagara, "Applicability of Hydride Materials for Radiation Shielding in Helical Reactor FFHR-d1", Fusion Science and Technology, 査読有, vol. 68 (2015) 705-710. <http://dx.doi.org/10.13182/FST15-110>.

[学会発表] (計 5 件)

① 田中照也, 牟田浩明, 菱沼良光, 吉野正人, 室賀健夫, 相良明男, "核融合炉中性子遮蔽における水素化物材料の使用検討", 日本原子力学会「2016 春の年会」2016 年 3 月 26 日-3 月 28 日、東北大学、川内キャンパス。

② H. Muta, T. Tanaka, R. Nishikane, Y. Ohishi, K. Kurosaki, Y. Hishinuma, S. Yamanaka and T. Muroga, "Improvement of weight density and thermal conductivity of hydride neutron shielding material using metal coated powder", 25<sup>th</sup> International Toki Conference (ITC-25), 2015 年 11 月 3 日-11 月 6 日、セラトピア土岐、岐阜県土岐市。

③ T. Tanaka, H. Muta, Y. Hishinuma, H. Tamura, T. Muroga and A. Sagara, "Applicability Study of Hydride Materials for Radiation Shielding in Helica Reactor FFHR-d1", 21st Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy (TOFE), 2014 年 11 月 9 日-11 月 13 日, Anaheim, CA, USA.

④ H. Muta, T. Tanaka, Y. Ohishi, K. Kurosaki, Y. Hishinuma, S. Yamanaka and T. Muroga, "Properties of cold-pressed metal hydride materials for neutron shielding in a DT fusion reactor", 24<sup>th</sup> International Toki Conference (ITC-24), 2014 年 11 月 4 日-11 月 7 日、セラトピア土岐、岐阜県土岐市。

⑤ T. Tanaka, A. Sagara, M. Kondo, Y. Hishinuma, T. Muroga, "Neutronics and heat removal analyses of carbide and hydride neutron shield for fusion

reactor”, 23<sup>rd</sup> International Toki Conference (ITC-23), Nov. 18-21, 2013, Ceratopia Toki, Gifu, Japan.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 照也 (TANAKA, Teruya)  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授  
研究者番号：30353444

### (2) 研究分担者

相良 明男 (SAGARA, Akio)  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授  
研究者番号：20187058

菱沼 良光 (HISHINUMA, Yoshimitsu)  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授  
研究者番号：00322529

近藤 正聡 (KONDO, Masatoshi)  
東京工業大学・原子炉工学研究所・助教  
研究者番号：70435519

吉野 正人 (YOSHINO, Masahito)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：10397466

坂上 裕之 (SAKAUE, Hiroyuki)  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・助教  
研究者番号：40250112

牟田 浩明 (MUTA, Hiroaki)  
大阪大学・工学研究科・助教  
研究者番号：60362670  
(平成 26 年度より研究分担者)

田村 仁 (TAMURA, Hitoshi)  
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授  
研究者番号：20236756  
(平成 26 年度より研究分担者)

### (3) 連携研究者

なし