

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820437

研究課題名(和文)液体金属鉛リチウム場における溶存酸素・材料界面特性の同時評価

研究課題名(英文) Simultaneous monitoring of oxygen potential and interface structure in liquid Pb-Li alloy

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 粒状Pbと粒状Liを予め混合した状態で加熱し合金を合成する手法を開発した。意図しない高融点合金の合成を回避し目的の組成の合金の合成に成功した。原料に含まれる不純物が合成後の合金の純度に影響する機構について昇温ガス脱離分析法を用いて明らかにした。(2) 溶融鉛環境下において、Y₂O₃やZrO₂のように大きな抵抗を有する酸化被膜の電気的情報を電気化学インピーダンス法(EIS)によりIn-situで取得可能である事がわかった。(3) 溶融鉛中において、固体電解質センサーを用いて溶存酸素濃度を監視しながら、EISによりZr酸化物の性状をIn-situで評価する事に成功した。

研究成果の概要(英文)：(1) The Pb-Li alloys with various Li concentration were fabricated with the small metal grains of Li and Pb. Small metal grains of Li and Pb should be well mixed before the heating and the melting to prevent the formation of Li rich alloy by the segregation of Li. The chemical behaviors of non-metal impurities in the alloys are investigated by means of temperature programmed desorption method.(2) The electrical characteristics of Y₂O₃ and ZrO₂ in a static Pb were successfully obtained by an electrochemical impedance spectroscopy. The results indicated that the in-situ analysis of the formation and the growth of the oxide layers in a liquid metal can be done by the EIS method. (3) The solid electrolyte sensor and the specimen of pre-oxidized zirconium (Zr) were simultaneously immersed to liquid Pb at 698-898K. The responses of the sensor and the EIS were successfully obtained, and these signals indicated that the Zr oxide layer is chemically stable in liquid Pb.

研究分野：核融合炉工学

キーワード：電気化学インピーダンス 固体電解質 液体金属 核融合炉 ブランケット 腐食 酸化被膜

1. 研究開始当初の背景

溶融鉛リチウム(Pb-Li)合金は、磁場閉じ込め方式の核融合炉や慣性核融合炉の液体増殖材として期待されている。この液体ブランケットシステムでは、熱力学的に安定な酸化物を構造材料表面にコーティングすることによりトリチウム透過防止膜や耐食被覆等として使用する事が検討されている。特に熱交換器においては、機能性被覆が、トリチウムの透過防止と優れた熱通過特性を同時に達成しなければならない。ブランケットシステムの信頼性を向上させ、更なる長寿命化を図るためには、溶融鉛リチウム合金と機能性被覆の共存性が重要な課題である。

金属ジルコニウム(Zr)や金属イットリウム(Y)の酸化物(ZrO_2 , Y_2O_3)は、温度 800K の時の標準自由生成エネルギーが、それぞれ-557 kJ/atom O, -471 kJ/atom O であり、液体リチウムの酸素飽和時の酸素ポテンシャル(-469 kJ/atom O)と比較しても優れた熱力学的安定性を有している。また、酸化被膜の緻密性を示唆する Pilling Bedworth ratio(PB 比= V_{oxide}/V_{metal} , V:モル体積)が理想的な数値である 1 に近い。更に、 ZrO_2/Zr は、他の酸化物に比べて金属と酸化物が比較的近い熱膨張率を持つ。

液体金属環境下における機能性材料の共存性に関する研究が国内外で実施されてきた。従来の研究では、液体金属に試験片を浸漬し、試験終了後に取り出して表面腐食層を電子顕微鏡で観察する方法がとられてきた。この方法により腐食機構解明に必須な情報を確実に得ることができるが、試験片取り出しや組織観察の前処理のプロセスで繊細なコーティング試験片を痛めてしまうことも少なくない。また、得られる情報は、腐食による試料の重量増減や腐食箇所の組織など断片的な情報しか得ることができない。In-situ で機能性材料の状態を評価する手法の開発が待たれている。

2. 研究の目的

鉛系合金において、溶存酸素濃度が酸化物の安定性に影響する重要なパラメータである。また、本研究では、液体金属として鉛リチウム合金の主成分である Pb に注目した。溶融 Pb 中の溶存酸素濃度を測定する手法として固体電解質型センサーを提案し、機能性材料の腐食状態の In-situ 定常診断法として電気化学インピーダンス法を提案した。これらの手法について、液体増殖ブランケット内の機能性材料の定常診断法としての有効性を調べた。本研究の目的を以下の通りである。

- (1) 鉛リチウム合金を合成し、その化学的安定性などの基礎的な特性を明らかにすること。
- (2) 液体金属環境下における電気化学インピーダンス法の基礎的な測定特性を明らかにすること。
- (3) 溶融鉛環境中において、溶存酸素濃度を固体電解質センサーでオンライン測定しながら同時に電気化学インピーダンス法を用いて酸化物の成長や破壊の挙動を In-situ で評価すること。

3. 研究の方法

3.1 鉛リチウム合金の合成及びその基礎的物性特性の解明

目的の組成となるように計量した粒状の Pb 及び Li を十分混合して坩堝内に充填し、ヒーターを使用して坩堝の外側から加熱した。350 で Pb と Li が溶融し始めた段階で、攪拌器を使用して混合し合金を合成した。マッシャー形状の攪拌器を使用する事により、比重の大きく異なる Pb と Li を均一に混ぜられる事が分かった。合成後、合金内に直接挿入した熱電対により自然放冷の際の冷却温度曲線を取得した。この曲線内の初晶温度もしくは共晶温度と鉛リチウム合金の状態図を照らし合わせる事により Li 濃度を評価した。また、鉛リチウム合金のペレットを作製し、ペレット中央付近から取り出した粉末サンプルを用いて ICP 発光分光分析(ICP-AES)を行い、Pb と Li の濃度比を測定した。Li 濃度や合成原料の純度を変えて数パターン鉛リチウム合金を合成した。合金内の非金属不純物溶存状態を昇温ガス脱離分析法(TDS)により調べた。

3.2 電気化学インピーダンスによる溶融鉛環境下の酸化物の腐食評価に関する研究

Figure 1 に、試験体系を示す。鉄(Fe)、クロム(Cr)、低放射化フェライト鋼 JLF-1 (Fe-9Cr-2W-0.1C)、イットリウム(Y)の試験片を溶融鉛中に浸漬し、接液界面に形成される酸化被膜の電気特性を電気化学インピーダンス法により In-situ で取得した。浸漬深さは 10mm であり、接液面積は $2.3 \times 10^{-4} m^2$ である。参照極として直径 1.0mm の SUS316 のワイヤーを溶融 Pb 中に 10mm 挿入した。試験温度は、375-600 である。測定条件は、印加電圧(10-)100 mV, 周波数 1 MHz-0.1Hz(10 steps/decade)とした。試験後に EPMA を用いて試験片の表面状態を分析した。

3.3 溶融鉛中における酸素濃度と材料健全性の同時評価に関する研究

溶融 Pb を 673K に加熱後、予備酸化処理を施した Zr 試験片と固体電解質センサーを同時に浸漬した。Zr 試験片の浸漬深さは 20mm である。固体電解質センサーの起電力と EIS のインピーダンス応答は温度の関数であるため、温度依存性を評価する為に、235 時間及び 335 時間浸漬後に試験温度を 698K から 898K までステップ状に複数回変化させた。

3.3.1 予備酸化処理を施した Zr 試験片の電気化学インピーダンス測定

円筒形状の Zr 試験片に対して電気炉を用いて 500 の大気雰囲気下で 350 時間の予備酸化処理を施した(Fig. 2 (a-1, a-2))。試験片の直径は 6.35mm、長さは 60 mm である。Fig. 3 は、同じ材料を用いて別途実施した予備酸化処理後の XRD 分析の結果である。100 時間より長い処理時間では、試験片表面に ZrO_2 が形成される事が確認された。予備酸化処理を施した Zr 試験片を溶融 Pb に浸漬し、試験片表面の電気化学インピーダンス解析を行った。測定条件は、

印加電圧(10-)100 mV,周波数 1 MHz-0.1Hz(10 steps/decade)とした。

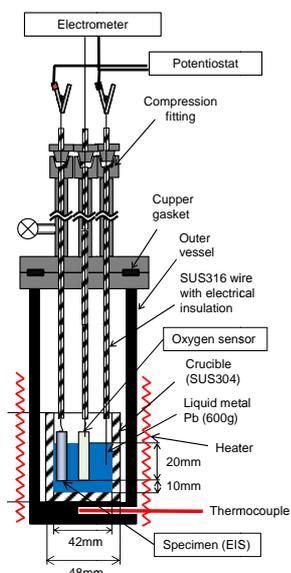


Fig. 1 Experimental apparatus for solid electrolyte sensor and electrochemical impedance spectroscopy

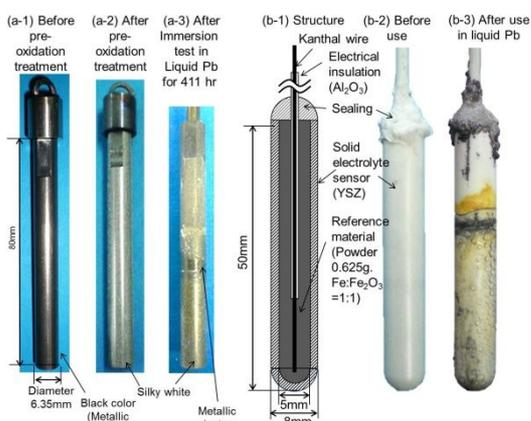


Fig. 2 Zr specimen and YSZ type solid electrolyte oxygen sensor, (a-1) Specimen before pre-oxidation treatment, (a-2) Specimen after pre-oxidation treatment (773K, 350 hours, oxidized in air condition), (a-3) Specimen after immersion in liquid Pb (773K-873K, duration: 411 hours), (b-1) Structure of sensor, (b-2) Sensor before exposure, (b-3) Sensor after use in liquid Pb (773K-873K, duration: 411 hours)

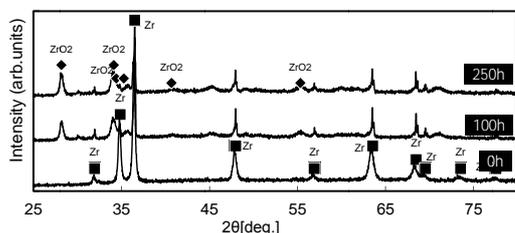


Fig.3 Results of XRD analysis for surface of Zr specimen oxidized in air condition

浸漬した試験片の表面に単層の酸化物が形成

された場合の透過回路を Fig. 4 (a)に示す。得られたナイキストプロット内の周波数に応じたインピーダンス情報から、次式のように直流抵抗成分や時定数などを評価して酸化物の性状を In-situ で評価した。

$$R = \frac{\rho d}{A} \quad (1),$$

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (2),$$

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}} = CR = \epsilon \epsilon_0 \rho \quad (3).$$

ここで、 R は酸化物の抵抗成分 $[\Omega]$ 、 C は静電容量成分 $[F]$ 、 f_{\max} はナイキストプロットの頂点周波数 $[Hz]$ 、 ϵ は比誘電率、 ϵ_0 は真空条件下の誘電率 $(8.854 \times 10^{-12} [F/m])$ 、 ρ は電気抵抗率 $[\Omega/m]$ である。ここで、 ϵ と ρ は酸化物の物性値であるため、(3)式で得られる時定数 $\tau[s]$ も酸化物の時定数である。

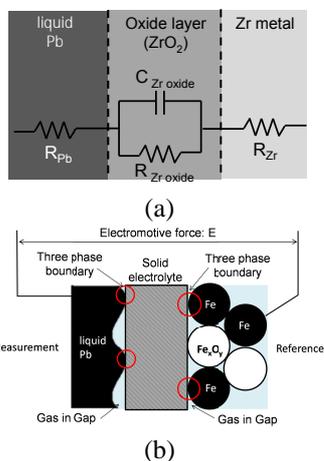


Fig. 4 Interface structure for electrochemical impedance spectroscopy and solid electrolyte oxygen sensor used in liquid Pb, (a) Oxide layer of Zr metal exposed to liquid Pb and corresponding equivalent circuit for EIS analysis, (b) Triple phase boundary around electrode of solid electrolyte oxygen sensor

3.3.2 溶融 Pb 中溶存酸素濃度測定用の固体電解質センサー

液体金属 Pb 中の酸素ポテンシャルをオンラインで評価する為に、イトリア安定化ジルコニア製(YSZ)固体電解質(SE)センサーを用いた。Fig.2(b-1)に SE センサーの構造を示す。固体電解質は、ニッカトー社製 $Y_2O_3-ZrO_2(Zr-8Y)$ を用いた。SE センサーの起電力はエレクトロメーターを用いて 120 秒に 1 回の頻度でデータを取得した。センサー参照極には、Fe 及び Fe_3O_4 粉末を充填した。このうち、Fe 粉末は、センサー内で電極として機能する他、 Fe_3O_4 粉末と共に酸化還元平衡反応に寄与する。Fig.4 (b)に SE センサーの電極構造を示す。溶融 Pb に接液する測定側には、接液界面にガス相として機能する微小な

空洞[22]があると仮定し、Pb-ガス-固体電解質の三相界面構造の電極構造とした。参照極側も微小な空洞と Fe 粉末と固体電解質の三相界面構造とした。この微小な空洞内の平衡酸素分圧を測定していると仮定した。Fe 及び Fe₃O₄ 粉末を充填したセンサー参照極内の平衡反応は次式のように表す事ができる。



固体電解質センサーの起電力と平衡酸素分圧は(5-7)式で表す事ができる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{measure}}}{P_{\text{O}_2, \text{reference}}}\right) \quad (5),$$

$$P_{\text{O}_2, \text{measure}} = \left(\exp\left(\frac{\Delta G_{\text{MxOy}}^0}{yRT}\right)\right)^{-2} \quad (6),$$

$$P_{\text{O}_2, \text{measure}} = \left(\exp\left(\frac{\Delta G_{\text{PbO}}^0}{RT}\right) / \frac{C}{C_s}\right)^{-2} \quad (7).$$

ここで、R はガス定数(8.314kJ/mol)、F はファラデー定数(96485.33C/mol)、T は測定温度[K]、P_{O2} は液体 Pb 側または参照電極側の平衡酸素分圧である。液体鉛中の酸素濃度が飽和した場合、酸化鉛(PbO)が析出すると仮定した。Pb 中の溶存酸素の活量は、ヘンリー則に従い溶存酸素濃度 C[wppm]と 1 気圧の場合の飽和酸素濃度 C_s[wppm]の比により与えられると仮定し(8)式のように表す。

$$\Phi_{\text{Pb}} = \Delta G_{\text{PbO}}^0 + RT \ln \frac{C}{C_s} \quad (8).$$

4. 研究成果

4.1 高純度の鉛リチウム合金の合成と基礎的な熱力学的特性の取得に成功

鉛リチウム合金の合成試験を実施した結果、表面に酸化鉛(PbO)が形成されている粒状 Pb を原料として使用した場合、熔融混合時に PbO とともに PbO が保持している水分や二酸化炭素も Li と化学反応を起こしてしまう事が分かった。その結果、形成された非金属不純物が鉛リチウム合金内に混入し、合金の純度低下に繋がる事が分かった。この際、鉛リチウム中に混入する主な非金属不純物は、合成時の化学反応により形成された酸化物と水素である事が TDS 測定の結果から明らかになった。また、原料として使用する粒状 Pb に対して、加熱前にベーキング処理を施す事により、水分や二酸化炭素を除去可能である事がわかった。これにより、合成時に生じる意図しない化学反応を抑制する事が可能である事が分かった。

4.2 液体金属中の金属試験片の酸化挙動を電気化学インピーダンス法により In-situ で評価する事に成功した

酸素飽和条件の溶融 Pb 中で Y 試験片表面に形成される酸化皮膜の電気特性を In-situ で

獲得する事に成功した。Fe や Cr、フェライト鋼表面にも酸化被膜が形成されたが、これらは電気抵抗が非常に小さいため、電気情報を取得する事ができなかった。Pb に浸漬した Y 試験片に対する電気化学測定の結果をナイキストプロットとし、浸漬時系列にまとめた結果を Fig. 5 に示す。浸漬時間が長くなるにつれて、直流抵抗成分が放物線則に従って増加している事がわかった。これは酸化被膜の膜厚が厚くなるように成長している事を示唆している。試験後に取り出した Y 試験片表面に形成された酸化被膜の膜厚を電子顕微鏡観察により測定したところ、文献による物性値と電気化学計測の結果から算出した値によく合致している事がわかった。また、測定対象の酸化被膜の時定数の変化や、ナイキストプロットの容量性半円の歪みを評価する事により、酸化被膜内の組成のばらつきや、クラック発生の状況などが考察できる可能性がある事が示唆された。

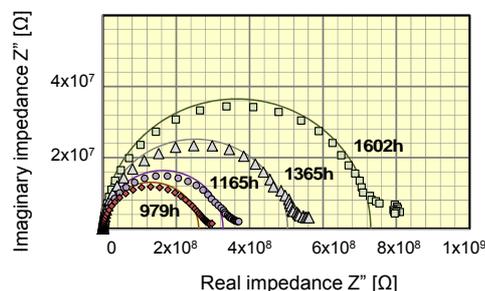


Fig. 5 Nyquist plot obtained in Y test

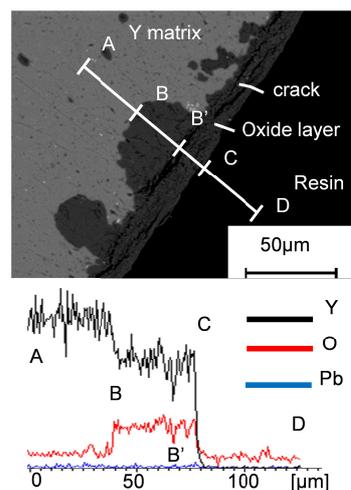


Fig. 6 Oxide layer formed on Y specimen by exposure to liquid Pb for 1841 hours

4.3 溶存酸素非飽和条件の溶融鉛中における酸素濃度と予備酸化 Y 試験片の酸化被膜情報の同時評価に成功

溶融 Pb への浸漬試験期間において、固体電解質センサーから安定した起電力が継続的に得られた。測定結果から、溶融鉛中の酸素濃度は、約 1.2×10^{-5} wt% であり、飽和酸素濃度の 1/10 程度である事が分かった。

411 時間の浸漬後の予備酸化処理 Zr 試験片の外観観察の結果、浸漬前との大きな変化は見られなかった(Fig. 2(a-3))。Fig.7 に Pb 浸漬中の EIS 測定の結果を示す。浸漬直後から、ナイキストプロットは扁平な容量性半円を示した。この容量性半円の直流抵抗成分に注目すると、浸漬時間が 46 時間程度まで成長し、その後収縮し、411 時間の浸漬試験終了時までほぼ一定の値を取るようになった。これは、表面酸化被膜の成長や剥離等を示唆している。

酸素センサーの出力の示唆するポテンシャル条件の Zr の酸化挙動として妥当である。Pb 中において Zr 予備酸化被膜は浸漬直後に成長するものの優れた安定性を有する事がわかった。

4.4 結論

主な結論は以下の通りである。

- (1) Pb と Li を予め十分混合した状態で熔融混合する事により鉛リチウム合金を合成する事が可能であることが分かった。使用する原料の不純物状態が、合成後の合金の純度に影響する機構について昇温ガス脱離分析法を用いて明らかにした。
- (2) 液体金属環境下において、 Y_2O_3 や ZrO_2 のように十分大きな抵抗を有する酸化被膜の電気的情報を電気化学インピーダンス法により In-situ で取得可能である事がわかった。
- (3) 熔融鉛環境中において、固体電解質センサーを用いて溶存酸素濃度をオンラインで監視しながら、電気化学インピーダンス法により酸化物の性状を In-situ で評価する事に成功した。

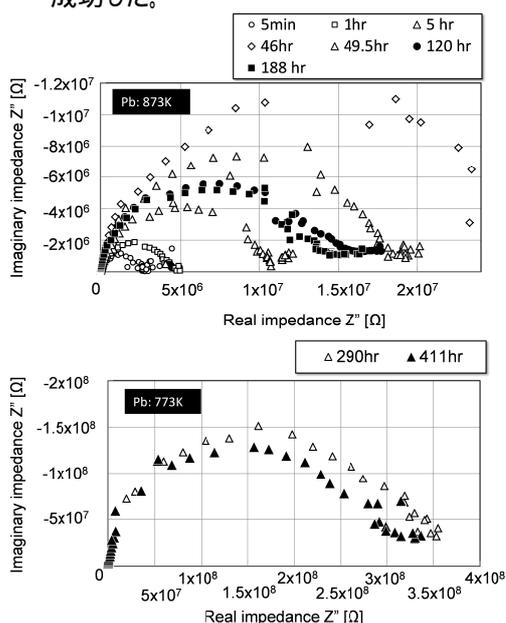


Fig.7 Nyquist plot for oxide formed on Zr specimen obtained by EIS analysis in liquid Pb

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計 5 件)

1. Masatoshi KONDO, Narumi SUZUKI, Yuu NAKAJIMA, Teruya TANAKA and Takeo MUROGA, “In-situ impedance measurement of corrosion interface in liquid metals”, Fusion Engineering and Design, 89, 7-8, 1201-1208 (2014). [査読有]
2. Masatoshi KONDO, Yuu NAKAJIMA, Mitsuyo TSUJI, Takashi NOZAWA, Evaluation of thermal conductivity for liquid lead lithium alloys at various Li concentrations based on measurement and evaluation of density, thermal diffusivity and specific heat of alloys, Fusion Engineering and Design, available on line 28 December 2015 (2015). [査読有]
3. Yuu NAKAJIMA, Masatoshi KONDO, Takashi NOZAWA, Study on fabrication of lithium alloys with metal grains, Fus. Eng. Design, 98-99, 2009-2014 (2015). [査読有]
4. Masatoshi KONDO, Yuu NAKAJIMA, Teruya TANAKA, Takashi NOZAWA and Takahiko YOKOMINE, Experimental Study on Chemical Behaviors of Non-Metal Impurities in Pb, Pb-Bi and Pb-Li by Temperature Programmed Desorption Mass Spectrometer Analysis, Plasma and Fusion Research, vol. 11, 2405076-1-9 (2016). [査読有]
5. Narumi SUZUKI, Ryosuke SASAKI, Yoshihito MATSUMURA and Masatoshi KONDO, In-situ evaluation of functional layer by electrochemical impedance spectroscopy, J. Japan. Inst. Met. Mater., 80, 4, 284-288 (2016) [査読有]

(学会発表) (計 11 件)

国際会議 5 件

1. Masatoshi Kondo, Teruya Tanaka, Yoshimitsu Hishinuma, Narumi Suzuki, Yosuke Kawamata, H. Chikaraishi, Takeo Muroga, Akio Sagara. Design study on double layer type interface structure for heat exchanger of Fusion DEMO blanket, 25th international toki conference (ITC-25) Creating the Future -Innovative Science of Plasma and Fusion-, Book of Abstracts, Nov. 3-6, Toki-city, Japan (2015).
2. M. Kondo, N. Suzuki, Y. Nakajima, T. Muroga, T. Tanaka, In-situ impedance measurement of corrosion interface in liquid metals, P2-040, Book of Abstracts, Sep. 16-20, Barcelona, Spain (2013).
3. Narumi SUZUKI, Masatoshi KONDO, Teruya TANAKA. Formation of functional layer structure by pre-oxidation process and in-situ evaluation of layer structure by EIS analysis, Plasma2014, Plasma 2014 abstract

book, Nov. 18-21, Niigata-city, Japan (2014).

4. Masatoshi Kondo, Yuu Nakajima, Takashi Nozawa. Study on fabrication method of lithium alloy with metal grains, 28th symposium on fusion technology, Book of Abstracts, 28th Symposium on Fusion Technology, Page 769, Sep.29-Oct. 3, San Sebastian, Spain (2014).
5. Masatoshi Kondo, Narumi Suzuki, Yuu Nakajima, Yuya Akiyama, Teruya Tanaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Akio Sagara. Application of electrochemical impedance spectroscopy to in-situ corrosion monitoring of ceramic coatings in liquid breeder blanket, NuMat 2014: The Nuclear materials Conference, Book of Abstracts, Numat 2014, Elsevier, Oct.27-30, Clear water Florida (2014).

国内会議 6 件

1. 鈴木成実, 近藤正聡, 室賀健夫, 田中照也. 液体金属場における材料酸化挙動の電気化学インピーダンス解析, 2014 年日本原子力学会春の年会, 日本原子力学会 2015 年春の年会予稿集, 一般社団法人日本原子力学会, 東京都市大学世田谷キャンパス, 3 月 26 日 ~ 3 月 28 日(2014).
2. 鈴木成実, 近藤正聡, 田中照也. 電気化学インピーダンス法を用いた機能性被覆の定常診断法, 2015 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, 日本原子力学会 2015 年 春の年会 学生セッション予稿集, 一般社団法人 日本原子力学会, 茨城大学日立キャンパス, 3 月 20 日 (2015).
3. 川俣陽平, 中嶋結, 鈴木成実, 近藤正聡, 田中照也, 菱沼良光, 力石浩孝, 室賀健夫, 相良明男. 液体ブランケットの熱交換器界面構造改善に関する研究, 2015 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, 日本原子力学会 2015 年 春の年会 学生セッション 予稿集, 一般社団法人 日本原子力学会, 茨城大学日立キャンパス, 3 月 20 日 (2015).
4. 鈴木成実, 佐々木亮佑, 松村義人, 近藤正聡. 電気化学インピーダンス法を応用した機能性被覆の in-situ 評価, 日本金属学会 2015 年秋季講演大会, 講演概要集 (DVD), 九州大学伊都キャンパス, 9 月 16 日 ~ 9 月 18 日(2015).
5. 鈴木成実, 近藤正聡, 田中照也, 高温酸化による機能性被覆形成挙動の解明と電気特性評価, 日本原子力学会関東甲越支部 第8回 学生研究発表会 -原子力・放射線分野-, 東京都市大学 世田谷キャンパス 3 月 6 日(2015).
6. 鈴木成実, 佐々木亮佑, 松村義人, 近藤正聡, 機能性被覆の性状とインピーダンス応答の関係をj用いた In-situ 評価, 日本金

属学会 2016 年春季(第 158 回)大会, 講演概要集(DVD), 東京理科大学葛飾キャンパス, 3 月 23 日 ~ 3 月 25 日, (2016).

{その他}

解説記事 1 件

近藤正聡, 長坂琢也, 小特集(液体だけど水じゃない ~ 次世代ブランケット・ダイバータ研究開発の現状と課題 ~)5 . 液体燃料増殖材及び液体ダイバータ冷却材の共存性, J. Plasma Fusion Res., 92, 2, 130-135 (2016).

関連の受賞 3 件

1. 2014 年日本原子力学会春の年会学生ポスターセッション投票賞, 鈴木成実, 近藤正聡, 田中照也, “液体金属中における材料接液界面構造のオンライン評価”, 社団法人日本原子力学会 (2014.3)(研究指導学生との受賞)
2. 日本原子力学会 関東・甲越支部 学生研究発表会 奨励賞, 鈴木成実, 近藤正聡, 田中照也, “電気化学インピーダンス法を用いた液体金属冷却材接液界面のオンライン状態評価に関する研究”, 社団法人日本原子力学会 関東・甲越支部 (2015.3)(研究指導学生との受賞)
3. レーザー研シンポジウム 2016 ベストポスター賞, 近藤正聡, 乗松孝好, 石井政臣, 室賀健夫, “Pb-17Li 攪拌流動場における不純物除去に関する研究”, 大阪大学レーザーエネルギー学研究所共同研究専門委員会 (2016.4)

6. 研究組織

(1)研究代表者

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