

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601
 研究種目：特定領域研究
 研究期間：2007～2011
 課題番号：19055001
 研究課題名（和文）核融合炉ブランケット材料中のトリチウム—材料相互作用に関する研究
 研究課題名（英文）Tritium behavior in breeding materials and permeation barrier coatings for fusion blanket

研究代表者
 寺井 隆幸（TERAI TAKAYUKI）
 東京大学・大学院工学系研究科・教授
 研究者番号：90175472

研究成果の概要（和文）：核融合炉ブランケットでの使用が検討されている各種トリチウム増殖材料候補中でのトリチウム挙動及びブランケット配管におけるトリチウム漏洩防止についての研究を実施し、液体リチウム及び流動下液体リチウム鉛中水素同位体の配管を通しての漏洩速度及び移行メカニズム、さまざまな酸化還元状態の熔融塩候補材料中のトリチウム化学形変化、固体酸化物候補材からの蒸発挙動を明らかにするとともに、トリチウム透過防止コーティング中のトリチウム移行メカニズム解明とコーティング作成手法の最適化を行った。

研究成果の概要（英文）：Tritium behaviors in various tritium breeding candidates and permeation barrier coatings for fusion blanket are investigated to clarify tritium release mechanism and release rate through tubing materials contacting with liquid lithium and lithium lead, the change of tritium chemical form in a liquid salt candidate under various REDOX condition, vaporizations from a solid oxide candidate, and tritium transfer in the tritium permeation barrier coatings fabricated in this project.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	44,100,000	0	44,100,000
2008 年度	30,000,000	0	30,000,000
2009 年度	16,200,000	0	16,200,000
2010 年度	18,400,000	0	18,400,000
2011 年度	7,100,000	0	7,100,000
総 計	115,800,000	0	115,800,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：ブランケット、トリチウム、増殖材料、中性子照射、コーティング

1. 研究開始当初の背景

核融合燃料であるトリチウムを生産するため、核融合炉ブランケットにはリチウム原子を含んだトリチウム増殖材料が設置される。トリチウム増殖材料は、高温、照射下、高磁場下といったブランケット環境に置かれる他、トリチウムへの積極的な核変換によって、組成変化を発生する。生産されるトリチウムは、貴重な資源として効率的な回収により損失を防ぐ必要がある他、中程度の半減期を持つ放射性物質としてその漏洩を抑えなければならない。ブランケット内に設置されたトリチウム増殖材料とトリチウムとの相互作用は、トリチウム回収・漏洩防止の最上流側として、トリチウム生産概念成立の鍵を握っている。

トリチウム増殖材料としては、リチウムタイタネート、リチウムシリケート、液体金属リチウム、リチウム鉛共晶合金、フッ化リチウムフッ化ベリリウム混合熔融塩などの比較・検討が進められている。これらを用いた核融合炉ブランケット概念は、トリチウム増殖材料として液体を用いる液体ブランケットと、固体のトリチウム増殖材料を用いる固体ブランケットに大別される。固体ブランケットについては、ある程度設計データは得られているが、核融合炉ブランケット環境下で重要となる照射欠陥や酸素不定比性の影響については、必ずしも明らかにはされていない。一方、液体増殖材料を使用する液体ブランケット概念は、高い経済性などの魅力的な点が多く、固体ブランケットと並んで検討が進められている。しかし、核融合炉ブランケット環境下におけるトリチウムの生成・溶解・拡散・放出・構造材料壁透過挙動などは中性子照射や流動の影響を受けることが予想されるため、実証炉に向けたブランケット設計を行うためには、ブランケット環境下におけるこれらの素過程に関する基礎データを取得し、そのメカニズムを明らかにすることが必要である。

2. 研究の目的

核融合炉ブランケットにおいては、燃料として使用されるトリチウムを安定に生産・回

収するとともに、燃料サイクルの自立性や安全性だけでなく経済性の観点からも、その漏洩量を抑制する必要がある。本計画研究の目的は、それらのシステムを構築するために必要なブランケット材料中のトリチウム挙動に関する学術的基盤を構築することである。このため、原子炉やトリチウムを用いた研究を集中的かつ相補的に行うことにより、ブランケット環境下における各種増殖材料中のトリチウム挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

本計画研究では、液体トリチウム増殖材を中心に原子炉やトリチウムを用いた研究を行い、トリチウム増殖材中でのトリチウムの生成・溶解・拡散・放出・構造材との相互作用についての研究、及び、トリチウム増殖材と接する構造材へのトリチウム透過防止コーティングの作成と機能についての研究を、以下の5つのサブテーマで実施する。

- (1) 熔融金属リチウム(Li)中のトリチウム挙動の解明
- (2) 熔融リチウム鉛(Li17-Pb83)合金中のトリチウム挙動の解明
- (3) 2LiF-BeF₂(Flibe)熔融塩中のトリチウム挙動の解明とトリチウム化学形の制御
- (4) 固体トリチウム増殖材中の酸素欠陥とトリチウムの相互作用の解明
- (5) ブランケット構造材料壁におけるトリチウム透過防止コーティングの研究

なお、これらの研究を進めるため、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻（東海地区）にある東京大学原子炉「弥生」、及び同専攻トリチウム実験室において、照射下ポット試験、流動下試験、透過漏洩抑制試験を実施し、必要に応じて、本郷地区等の非管理区域においてHあるいはDを使用した模擬試験を実施する。

4. 研究成果

- (1) 熔融金属リチウム(Li)中のトリチウム挙動の解明

液体金属リチウムへのトリチウムの溶解度は大きいと、液体リチウム配管を通しての

トリチウム漏洩はあまり心配する必要はない一方、トリチウムの回収が課題とされイットリウムによるホットトラップ法などが提案されている。本計画研究においては、トリチウム漏洩速度評価、トリチウム濃度センサー開発、配管透過によるトリチウム回収量評価のための基礎となるトリチウムの液体リチウム配管壁からの透過漏洩挙動を研究した。

本研究で用いた試験装置の概略を図1に示す。約25gのリチウムは厚さ1mm、表面積約130 cm²の透過壁を有する純鉄容器に納められ、内部より加熱される(～873 K)。このとき、水素もしくは重水素ガスをリチウム表面から吸収させる方法、もしくは、試験装置全体を東大弥生炉の照射孔であるファストコラムに設置し中性子照射によってトリチウムを生成させる方法により、リチウム中に水素同位体を導入する。リチウムから純鉄壁を透過した水素同位体を、ヘリウムスイープガスにより四重極質量分析計もしくは電離箱に導き、水素同位体の透過速度の測定を行った。

水素及び重水素を使用した実験では、導入量誤差及び質量分析計精度の制約から、ppm

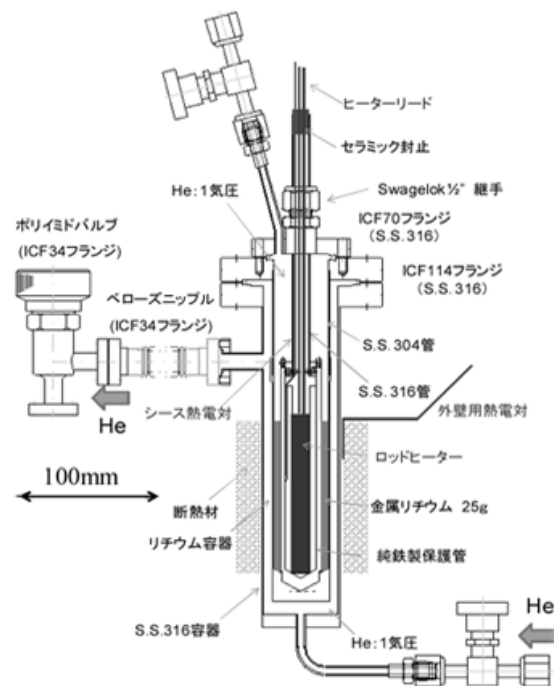
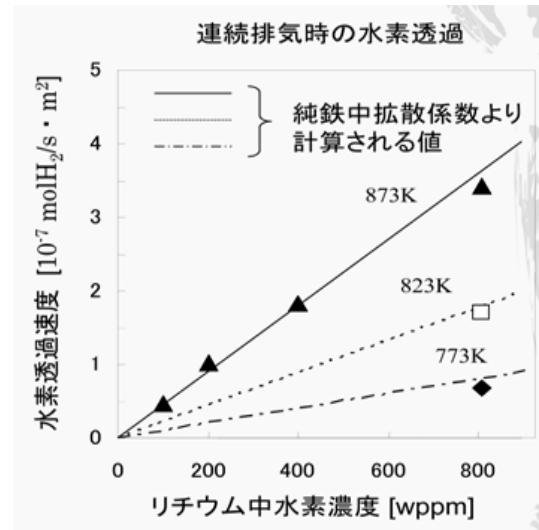


図1 液体リチウムからの水素同位体透過試験装置

図2 液体リチウムからの水素透過試験結果



以上の水素同位体濃度での試験を実施した。また、トリチウムを用いた実験では、ppb程度のトリチウムをリチウムに導入して透過試験を実施した。図2に水素を用いた際の水素同位体透過挙動、図3にトリチウムを用いた際の透過挙動を示す。いずれもほぼ直線状に上昇しており、長い濃度領域にわたってリチウム中トリチウム濃度センサーとしての役割を果たす事がわかった。また、透過速度係数は、純鉄内部の拡散係数とほぼ同程度でリチウム界面での移動抵抗は小さい事がわかり、純鉄を用いたセンサーの応答時間は10分以下である事がわかった。さらに、リチウム界面にお

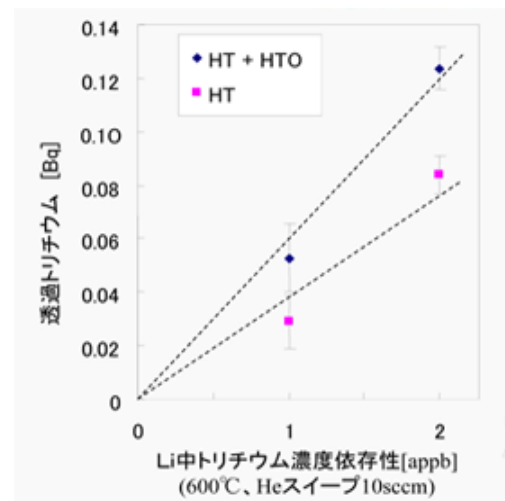


図3 液体リチウムからのトリチウム透過試験結果

いてより小さな移動抵抗を示すと考えられるリチウム流動下においても、また、配管材料透過においてより大きな移動抵抗を示すステンレス鋼等の各種材料においても、移動抵抗

は配管材料の透過速度係数として見積もられる事が示唆され、トリチウム漏洩速度及び純鉄壁による回収速度係数を見積もる事ができた。また、トリチウム回収法として有力視されているイットリウムによるホットトラップ法に関し、リチウム中にイットリウムを入れた状態で水素同位体濃度の測定を行い、イットリウムによるトリチウム回収のその場測定を実施した。この結果、液体リチウムからイットリウムへのトリチウム吸収速度は拡散律束である事がわかった。また、液体リチウム中に窒素を導入した所、トリチウム吸収速度係数が低下し、イットリウム表面が窒化物に覆われた事が原因と考えられた。

(2) 熔融リチウム鉛(Li17-Pb83)合金中のトリチウム挙動の解明

液体金属増殖材料候補である熔融リチウム鉛合金については、流動リチウムからのトリチウム透過漏洩測定を実施するため、弥生炉の照射孔に照射可能な小型自然対流ループシステムを設計製作した。本研究では、このループを東大高速中性子源炉「弥生」のファストコラムに設置し、照射下でトリチウムを生成させつつ、透過放出されるトリチウムを測定する事によって、照射下高温下かつ流動下におけるトリチウム放出の連続測定を世界に先がけて実施した。ループは、内径10.2 mmのステンレス配管で作成し、加熱及び冷却部となる水平配管約50cm、高温部及び低温部となる垂直配管約50cmのほぼ正方形の形状とした。高温部及び低温部の一部は、それぞれ配管を内径10.2 mm、厚さ1mmの純鉄製とし、外側をそれぞれジャケットで被った。ジャケット内にはHe+1%H₂あるいはHe+100ppmH₂スイープガスを連続して流し、それぞれ電離箱につなげた。中性子照射によりLi-Pb内に生成したトリチウムは、純鉄チューブを透過漏洩してジャケット内に移動し、スイープガスによって電離箱に導かれて、放出量の時間変化を連続的に測定できるようになっている。なお、高温部及び低温部の温度差はヒーター出力に応じて約40℃、流速は約4cm/sとなった。

トリチウム放出量は原子炉出力変化に対し、一定のゼロ次時間遅れののち、一次時間遅れをもって追従して変動した。ジャケット

内及び電離箱内のスイープガスの移動を一次時間遅れ、ジャケットから電離箱までの配管中のスイープガスの移動をゼロ次時間遅れとして補正しつつ、Li-Pbからのトリチウム透過漏洩の時間遅れを一次時間遅れとして仮定した変数を用いてモデルフィッティングを行った結果、He+1%H₂スイープガス下ではトリチウム時間遅れは約20分程度、He+100ppmH₂スイープガス下では約40分程度となり依存性が見られた。これらの値は、非流動下で観測されたトリチウム放出の遅れ時間と同程度のレベルであり、流動条件下におけるトリチウム放出速度は、非流動条件下でのトリチウム放出挙動結果が流動下に応用可能である事が示唆された。

(3) 2LiF-BeF₂(Flibe)熔融塩中のトリチウム挙動の解明とトリチウム化学形の制御

液体熔融塩増殖材候補であるフッ化リチウムフッ化ベリリウム混合熔融塩(Flibe)におけるトリチウム挙動は、トリチウムの化学状態が、水素形(T₂あるいはHT)で存在するのか、フッ酸形(TF)で存在するのかに応じて、その物理化学的挙動が大きく変化すると考えられ、Flibeの酸化還元制御が重要となる。

本研究ではまず東京大学原子炉「弥生」のファストコラムにおいて200g程度のFlibeをるつぼ中で溶解し熔融状態で照射を行った。核変換により生成したトリチウムは、気相へ放出されると同時に容器壁を透過して漏洩するが、これらをパージガスによって回収し測定系に導く事によって、照射下でのトリチウムの放出・漏洩挙動をその場測定した。パージガス中の水素分圧を変える事で体系中の酸化還元状態を変化させたところ、トリチウムの化学形(TF/HT)の割合は、水素分圧に依存して変化した。また、Flibeに金属ベリリウムを浸漬して還元状態にしたところ、トリチウム放出の化学形はほぼ全量HTとなる事がわかった。なお、HT放出は早くTF放出は遅い過程である事も確認された。

次に、電気化学手法によるFlibeの酸化還元状態制御試験を実施した。るつぼはNi製のものを使用し、作用電極には耐食性の観点からNiを用い、擬似参照極にはPtワイヤーを、随時Be/Be²⁺の平衡電位で校正しながら利用し

た。対極は長時間の酸化にさらされるため、Ni 製バブリングチューブの先端にPt ワイヤを溶接し、 H_2 (5%) /He (95%) 混合ガスを 30ml/min で吹き込むことにより還元剤の供給を確保した。Flibe を $500^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ で溶解させ、サイクリックボルタンメトリを実施し、さまざまな酸化還元状態の Flibe における非金属不純物挙動を測定するとともに、電気分解による不純物フッ化水素からの水素脱離の電位を明らかにした。

(4) 固体トリチウム増殖材中の酸素欠陥とトリチウムの相互作用の解明

固体トリチウム増殖材である Li_2TiO_3 については、高温の還元雰囲気中で酸素欠損を生じる。一方、燃焼によって Li 原子が減少してしまうため、あらかじめ Li 原子を多く導入した Li 過剰組成の $Li_{2+x}TiO_{3+y}$ が提案されている。トリチウム挙動はこれらの酸素欠陥及び Li 原子比によって大きく変化すると考えられるため、本研究では、 $Li_{2+x}TiO_{3+y}$ の高温蒸発挙動についての研究を実施した。

$Li_{2+x}TiO_{3+y}$ は中和法によって作成し、XRD 測定によって単一相と確認された Li/Ti 比 2.1 の試料を用いて研究を進めた。 900°C まで昇降温試験によって、Ar 中でも、 $Li_{2+x}TiO_{3+y}$ の重量減少速度が Li_2TiO_3 よりも顕著であることが確認され、不安定なサイトに存在する過剰 Li 原子の揮発に起因する可能性が示された。さらに、水素雰囲気下、二酸化炭素雰囲気下での測定を進め、水素分圧に応じて重量減少が抑えられる事、昇温過程での吸着水脱離に伴う重量減少が発生する事、 CO_2 雰囲気中で重量増加が発生する事などから、Li 過剰組成では、通常の Li_2TiO_3 よりも、酸素欠損が発生しにくい事、水素や二酸化炭素との相互作用が大きい事を見出した。

(5) ブランケット構造材料壁におけるトリチウム透過と透過防止コーティングの研究

液体増殖材と接する配管におけるトリチウム透過防止膜として、液体リチウムとの共存性が示されている酸化エルビウム (Er_2O_3) に着目し研究を実施した。コーティングの作成方法は、主に、真空アーク蒸着法及び MOD 法 (有機化学分解法) によって作成した。

各種基板に基板非加熱で作製した Er_2O_3 薄膜試料の 500°C における水素透過フラックスと重水素圧力の関係から、基板では透過フラックスが 1 桁程度異なっていたが、薄膜試料ではその差が小さく、また基板との相関はなかった。さらに、グラフの傾きから圧力依存指数 n を算出すると $0.47\sim 0.62$ となり 0.5 に近かった。これらから、重水素は薄膜のみに透過を制御され、また膜中では解離して拡散律速で移動していることが示唆された。

次に、蒸着時間の制御で膜厚を変化させた Er_2O_3 試料の重水素透過試験を実施したところ、 $1.3\ \mu\text{m}$ と $2.6\ \mu\text{m}$ の試料では膜厚と透過フラックスが反比例の関係になったが、 $0.3\ \mu\text{m}$ の試料では反比例の関係が成り立たなかった。その原因を調べるために試験後の薄膜表面を観察すると、基板が露出している箇所が見られた。これより、膜厚が小さい場合、基板が露出し重水素の透過経路となることがわかった。また、基盤の露出がなく、均一に成膜された薄膜試料の中で、透過試験中に透過防止性能が大きく劣化する場合があります、これは透過試験中に試料にクラック等が発生したためであると考えられた。基盤の露出もクラック発生もない試料について、 500°C

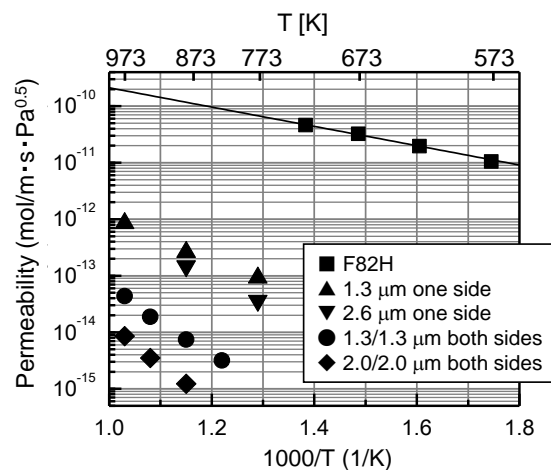


図4 真空アーク蒸着法によってF82H鋼上に成膜した酸化エルビウム薄膜の重水素透過防止性能

以上の試験中に透過フラックスが徐々に減少し、定常値に収束する挙動が見られた。試験前後の試料のTEM観察を行ったところ結晶粒の成長が見られ、水素透過防止性能の向上

が薄膜の結晶粒径の成長によること、水素が薄膜中の粒界に沿って移動（粒界拡散）したことが示唆された。

図4に基板片面と両面に真空アーク蒸着法で成膜した Er_2O_3 薄膜試料の水素透過試験結果を示す。片面成膜試料と比較して、両面に成膜した試料は透過係数が1桁以上低く、また 600°C において基板の $1/10^5$ というきわめて高い透過防止性能を示した。

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27件）

- ① Juro Yagi, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Tritium Monitoring for Liquid Lithium by Permeation Through Iron Window, Fusion Science and Technology, Vol.60, pp.1014-1017, 2011, 査読有
- ② Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Hans Maier, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Modeling of Tritium Permeation Through Erbium Oxide Coatings, Fusion Science and Technology, Vol.60, pp.389-393, 2011, 査読有
- ③ T.Hoshino, M.Yasumoto, K.Tsuchiya, K.Hayashi, H.Nishimura, A.Suzuki, T.Terai, Non-stoichiometry and vaporization characteristic of $\text{Li}_2.1\text{TiO}_3.05$ in hydrogen atmosphere, Fusion Engineering and Design, Vol.82, pp.2269-2273, 2007, 査読有

〔学会発表〕（計73件）

- ① 寺井隆幸、鈴木晶大、八木重郎、名倉勝、小宮山大輔、倉田拓音、II.ブランケットからのトリチウム回収；(7) 小型 Li-Pb 熱対流ループの照射下トリチウム回収試験、日本原子力学会 2011 年秋の大会、北九州、2011
- ② 八木重郎、鈴木晶大、寺井隆幸、金属壁透過による液体リチウム中水素同位体濃度の測定、日本原子力学会 2010 年秋の大会、札幌、2010
- ③ 田中照也、菱沼良光、室賀健夫、近藤正聡、長坂琢也、相良明男、核融合炉燃料システム

におけるトリチウム透過量評価と透過防止技術の新展開—(6) 水素・熱同時回収システムにおける水素透過抑制のための被覆開発—、日本原子力学会 2009 年秋の年会、仙台、2009

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕（計0件）

〔その他〕

プレス発表

落合健一郎、河村繕範、星野毅、核融合炉ブランケットのトリチウム回収性能を世界で初めて実証—ITER 試験用ブランケットのトリチウム技術開発が大きく前進、日刊工業新聞、2010.3.26

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺井 隆幸 (TERAI TAKAYUKI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：90175472

(2) 研究分担者

鈴木 晶大 (AKIHIRO SUZUKI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：80332188
田中 照也 (TANAKA TERUYA)
核融合科学研究所炉工学センター・准教授
研究者番号：30353444
星野 毅 (HOSHINO TSUYOSHI)
日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究員
研究者番号：80370469
久保 俊晴 (KUBO TOSHIHARU)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10422338
志村 憲一郎 (SHIMURA KENICHIRO)
東京大学・先端科学技術研究センター・研究員
研究者番号：90391292