

フッ化水素含有 FLiNaK 中での  
核融合炉構造材料腐食の機構と抑制法

山崎 樂  
博士（工学）

総合研究大学院大学  
物理科学研究科  
核融合科学専攻

令和 3 (2021) 年 3 月

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1. 核融合反応からのエネルギーの取り出しと維持 .....	2
1.2. ブランケット構造材料への要請と候補 .....	5
1.2.1. JLF-1 鋼 .....	6
1.2.2. NH2 合金 .....	9
1.3. ブランケット冷却材料への要請と候補 .....	10
1.3.1. LiF-NaF-KF (FLiNaK) .....	13
1.4. 溶融塩ブランケット .....	15
1.5. 溶融 FLiNaK と接する材料の腐食 .....	16
1.5.1. 純物質 .....	17
1.5.1.1. 純ニッケル .....	17
1.5.1.2. 純鉄 .....	21
1.5.1.3. 純クロム .....	23
1.5.1.4. 純タングステン .....	26
1.5.1.5. 純バナジウム .....	27
1.5.1.6. 純チタン .....	27
1.5.1.7. その他の純物質 .....	27
1.5.2. ニッケル系合金 .....	30
1.5.2.1. Hastelloy-N 合金 .....	31
1.5.2.2. GH3535 合金 .....	36
1.5.3. 鉄系合金（鋼） .....	41
1.5.3.1. SUS316L .....	42
1.5.3.2. JLF-1 鋼 .....	45
1.5.4. その他の材料（セラミクス） .....	46
1.5.4.1. SiC .....	46
1.5.4.2. AlN, Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
1.5.4.3. TiB <sub>2</sub> , TiC .....	48
1.5.5. 溶融 FLiNaK と接する材料の腐食まとめ .....	48
1.6. 溶融 FLiNaK と接する材料の腐食理論 .....	48
1.6.1. フッ化物・酸化物の生成ギブズエネルギー .....	48
1.6.2. 拡散 .....	50
1.7. 溶融 FLiNaK 中で腐食の原因になる不純物 .....	52
1.8. 腐食低減法 .....	54
1.9. 本研究の目的 .....	56

References.....	57
第2章 原理 .....	70
2.1. 重量変化 .....	70
2.2. 表面・断面変化 .....	71
2.3. 電気化学測定 .....	72
2.3.1. 浸漬電位 .....	77
2.3.2. ターフェル外挿法.....	77
2.3.3. 電気化学インピーダンス法.....	79
2.3.4. 電位ステップ法.....	81
References.....	82
第3章 実験方法 .....	83
3.1. 試料加工 .....	83
3.1.1. 純鉄、純バナジウム、純チタン、純ニッケル、SUS430、または NH <sub>2</sub> 合金試料 .....	83
3.1.1.1. 円盤型試料の作製法（図 3-1） .....	84
3.1.1.2. 短冊型試料の作製法（図 3-2） .....	85
3.1.2. JLF-1 鋼試料.....	86
3.1.3. 純クロム、純タングステン試料.....	86
3.2. LiF-NaF-KF 調整 .....	87
3.3. 腐食試験（酸素・水分） .....	88
3.3.1. 腐食試験装置.....	88
3.3.2. 腐食試験部昇温準備.....	88
3.3.3. 腐食試験の実験手順.....	89
3.4. 腐食試験（フッ化水素） .....	89
3.4.1. 腐食試験装置.....	89
3.4.1.1. フッ化水素製造部.....	89
3.4.1.2. 腐食試験部.....	92
3.4.1.3. 回収バブラー.....	94
3.4.2. 腐食試験部への試料取り付け.....	94
3.4.3. 腐食試験部昇温準備.....	95
3.4.4. フッ化水素ガスの供給.....	96
3.4.5. 腐食試験の実験手順.....	96
3.4.5.1. 重量変化測定.....	96
3.4.5.2. 電気化学測定.....	97

3.4.5.2.1. サイクリックボルタメトリー .....	97
3.4.5.2.2. 電位ステップ法 .....	98
3.4.6. 腐食試験部の冷却と試料の取り出し .....	98
3.5. 分析方法 .....	99
3.5.1. インピーダンス測定 .....	99
3.5.2. 断面研磨 .....	100
3.5.3. 走査型電子顕微鏡 .....	100
3.5.4. 透過型電子顕微鏡 .....	101
3.5.5. エネルギー分散型 X 線分析 .....	101
3.5.6. X 線回折法 .....	102
References .....	102
 第 4 章 結果 .....	 103
4.1. 純金属 .....	103
4.1.1. 純ニッケル .....	104
4.1.2. 純鉄 .....	109
4.1.3. 純クロム .....	120
4.1.4. 純タングステン .....	126
4.1.5. 純バナジウム .....	136
4.1.6. 純チタン .....	142
4.2. 合金 .....	149
4.2.1. JLF-1 鋼 .....	149
4.2.2. SUS430 .....	168
4.2.3. NH2 合金 .....	171
4.3. 腐食低減法 .....	177
4.3.1. SUS430 (チタン微粒子添加) .....	177
4.3.2. SUS430 (チタン流電陽極) .....	182
References .....	187
 第 5 章 考察 .....	 188
5.1. 各材料の腐食の比較 .....	188
5.2. 腐食生成物 .....	193
5.3. 溶融 LiF-NaF-KF ブランケットのデザイン .....	195
5.3.1 腐食低減のための溶融塩の改質 .....	196
5.3.2 腐食低減のための構造材料の改質 .....	199
5.4. 流動が腐食に及ぼす影響の予測 .....	200



5.5. 磁場下での流動が腐食に及ぼす影響の予測.....	202
5.6. 溶融 $\text{LiF-BeF}_2$ 中での腐食の予測.....	207
References.....	208
第 6 章 結論 .....	210
謝辞 .....	212
付録 A 準定常状態での電位の時間変化.....	213
A.1. 電位が時間に比例して増加する場合 .....	213
A.2. 電位が時間に無関係に一定である場合 .....	215
A.3. 電位が振動する場合.....	216
付録 B フッ化水素の溶融 $\text{LiF-NaF-KF}$ 中でのヘンリー一定数.....	217
付録 C 溶融塩ブランケットのトリチウム増殖率 .....	219
付録 D ブランケットの壁の厚さに関する議論.....	221
D.1. ブランケットに生じる熱.....	221
D.2. ブランケット第一壁近傍における熱の移動.....	225
D.3. ブランケット第一壁に働く応力と変形.....	228
References.....	229
Nomenclature.....	230

## 第1章 序論

エネルギーを電気に変換し、それを利用することにより、人類は産業革命以降の様々な文明を発展させてきた。2019年の世界の総発電量は26 PWh [1]であって、世界人口は77億人である[2]。2100年の世界人口は110億人に到達すると推定されるので[2]、人類が今後も発展し続けるためには、人口増加に見合った電力供給の増加が必要と考えられる。

世界全体の発電方式は、火力発電が60%を占め、水力16%、原子力10%と続く[1]。しかしながら、主力である火力発電は、主に石油、天然ガス、および石炭を燃料としており、地球における可採年数が問題視される。可採年数とは、推定埋蔵量をその時点の生産量で除したもので、それぞれ石油は50.0年、天然ガスは50.9年、そして石炭は132年後に枯渇すると見積もられる[3]。よって、火力発電に代わる将来のエネルギー源の確保が必要である<sup>1</sup>。

本研究では、核融合発電に着目した。図1-1に主要な核融合反応の反応断面積を示す[4]。重水素 ( $^2\text{H}$ , D) と三重水素 ( $^3\text{H}$ , T、トリチウム) による核融合反応は、比較的低温度低密度で多くの反応を起こせるため、現在の核融合炉の設計の主流となっている。重水素とトリチウムの核融合によりヘリウム ( $^4\text{He}$ ) と中性子 (n) が生じるという核反応 (D-T 反応) は次のように書ける。



D-T 反応では、重水素 1 g あたり石油換算で約 8 トンに相当するエネルギーを得られる[5]。この量は、原子炉で 1 g のウラン 235 を燃焼させて得られる石油換算で約 2 トンよりも大きい[6]。

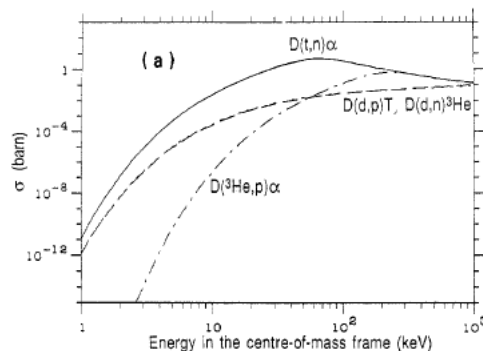


図 1-1. 核融合反応の断面積[4]。

<sup>1</sup> 石油、石炭、天然ガスを燃焼させる火力発電では、二酸化炭素が発生する。温室効果ガスである二酸化炭素の大気中への拡散による地球温暖化の観点からも、火力発電依存からの脱却が好ましい。

## 1.1. 核融合反応からのエネルギーの取り出しと維持

式(1- 1)の核融合反応で生じたエネルギーは、ヘリウム原子核の運動エネルギー、中性子の運動エネルギーに分配される。このうち、最もエネルギーが大きい中性子の運動エネルギーの電気への変換が重要である。このとき、式(1- 1)から継続的に電気を得るためには、核融合炉内の構造物として、次の3つの機能が重要である。

第1に、中性子が持つエネルギーの取り出しである。現在主流の方法案は、式(1- 1)で生じた中性子を液体や固体に衝突させて減速させ、その際に生じる熱を回収する方法である。しかし、この方式による核融合中性子を用いた電気への変換は原理実証されていない。その後、生じた熱は流体に移行させて、外部機器で電気へと変換する。

第2に、燃料の一つトリチウムの増殖である。トリチウムは、放射性核種で半減期が12.3年と短く、天然存在比<sup>2</sup>[7]は $10^{-16}\%$ 程度とされる[8]ので、地球上にほとんど存在しないといえる。よって、式(1- 1)を維持するためには、トリチウムを人工的に製造し続けなければならない。この方法としては、式(1- 1)で生じた中性子をリチウム含有材料へ衝突させる方法が検討されてきた。中性子のリチウムへの衝突より、トリチウムが生成する核反応は次のように書ける。

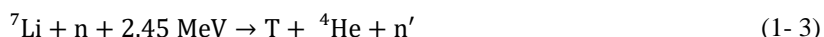


図1- 2に、これらの反応断面積を示す[9]。 ${}^7\text{Li}$ からのトリチウム生成核反応はしきい値を持ち、約3MeV以上の中性子との衝突でのみ生じる。一方、 ${}^6\text{Li}$ の場合は核反応の断面積が低エネルギーの中性子に対して非常に大きく、ほぼすべての中性子と相互作用する。式(1- 1)で生じた中性子は等方的に運動する上、核融合プラズマ周囲にはリチウムではない材料も存在するため、中性子は必ずしもリチウムとだけ衝突するわけではない。リチウム以外の材料との衝突で消費された分のトリチウムも製造するためには、中性子の増倍が必要である。式(1- 3)ではトリチウム生成時に減速された中性子が放出されるので、実質的に中性子を増倍できる。積極的に中性子を増倍するためには、ベリリウムや鉛等の中性子増倍材を使用する。中性子がベリリウムや鉛へ衝突して、中性子の数が2倍になる反応は、次のように書ける。

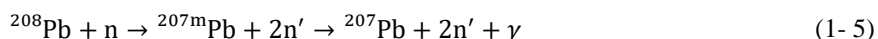


図1- 3に、これらの反応断面積を示す[9]。衝突により失われた中性子のエネルギーが、最終的にベリリウムの場合は1.9 MeVを下回るまで、鉛の場合は7.4 MeVを下回るまで、この反応を生じさせることができる。リチウム同位体のみを使用する式(1- 2)と式(1- 3)の組み合わせだけでも十分量のトリチウムを生成できる可能性はある。一方で、トリチウム生成効

---

<sup>2</sup>重水素は海水中に存在し、軽水素に対する天然存在比は0.015%である[7]。これより、重水素の可採年数は1000年を超過しており、燃料として無尽蔵に地球上に存在するとみなしうる。

率を考えると、式(1-4)や(1-5)で中性子を増倍してから、式で(1-2)でトリチウムを生成するのが良い。 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ はそれぞれ天然存在比が7.6%、92.4%であるため、 ${}^6\text{Li}$ への濃縮技術が課題である。

第3に、生じる放射線の遮蔽である。人体は被曝により放射線障害を引き起こしうる。また、磁場閉じ込め型核融合炉の場合は、周囲の超伝導コイルの臨界電流が中性子照射により減少する[10]。このため、中性子の遮蔽は重要であり、ホウ素などの中性子との反応断面積が高い元素が利用される。図1-4に、中性子とホウ素の反応断面積を示す[9]。化学的安定性の観点から、炭化ホウ素 $\text{B}_4\text{C}$ の形で使用されることが多い。

以上のように、核融合発電のためには、次の3つの機能を持つ構造物が必要である。

- (1) 中性子が持つエネルギーの取り出し
- (2) 燃料であるトリチウムの増殖
- (3) 放射線の遮蔽

これを達成するための構造物は、核融合プラズマ全体を包む形状が好ましいことから、「ブランケット」と呼ばれている。ブランケットの設計例は多種多様であるが、基本的な設計の考え方については、次の連載講座に詳しい[11, 12]。図1-5に、ブランケットを使用した発電システムの概略図[13, 14]を示す。プラズマに近い側から、第一壁、増殖ブランケット、遮蔽ブランケットと呼ばれている。本研究では主に、第一壁から増殖ブランケットにかけてを取り扱う。増殖ブランケットの実現には、複雑な構造を成立させるための構造材料と、熱の取り出しやトリチウム生成の効率を高める機能材料、実際に熱を運ぶ冷却材料の3つそれぞれを理解しながら開発する必要がある。

ブランケットの性能を評価する指標の一つは、トリチウム増殖率(TBR)である。これは、式(1-1)で燃料トリチウムが1つ消費された際に、式(1-2)や式(1-3)により生じたトリチウムの個数を意味する。図1-6に、トーラス状プラズマ全体をブランケットで覆った場合のトリチウム増殖率[15]を示す。TBRはここに示したようなトリチウム増殖材と中性子増倍材の組み合わせ以外に、ブランケットの構造材料の種類や配置などによっても変化する。式(1-1)を踏まえると、1個の中性子で1個以上のトリチウムの生成が、核融合発電成立の最低条件であるため、TBRは炉全体で少なくとも1を超える必要がある。他に、トリチウムの半減期による消滅や、壁への侵入によって回収できなくなる分等も踏まえて、炉設計においては1.15以上が目標とされる。

以上のように、核融合反応からのエネルギー回収に関する課題解決のために、ブランケットを使用したエネルギーの変換システムが提案されてきた。次節以降では、ブランケットの構造材料と冷却材料に必要な特性について述べる。

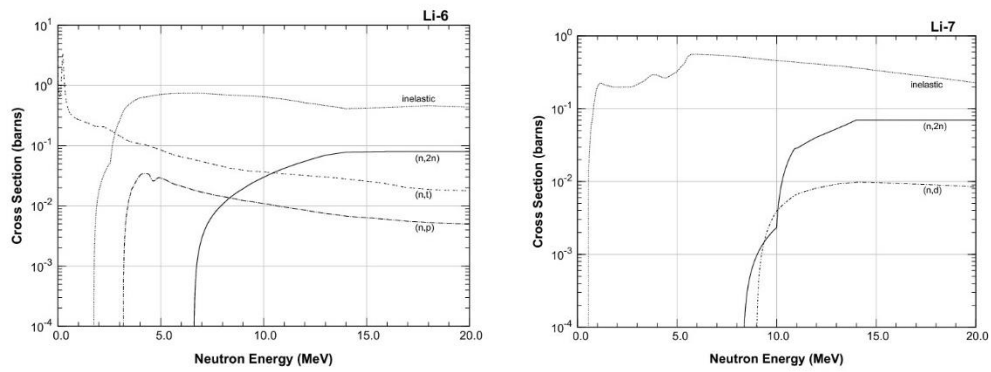


図 1- 2. 中性子とリチウム同位体の反応断面積[9]。

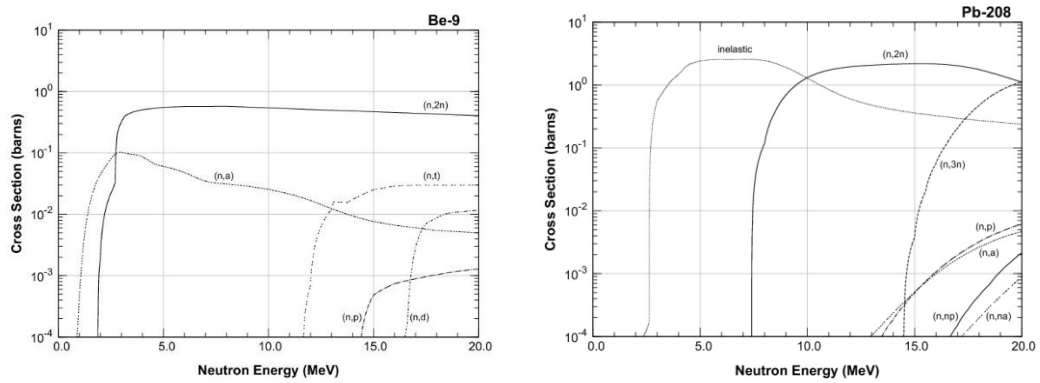


図 1- 3. 中性子とベリリウムの反応断面積[9]。

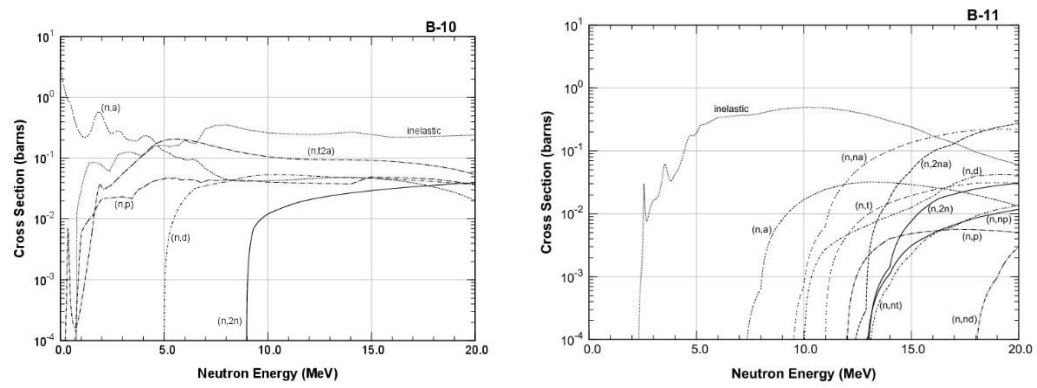


図 1- 4. 中性子とホウ素同位体との反応断面積[9]。

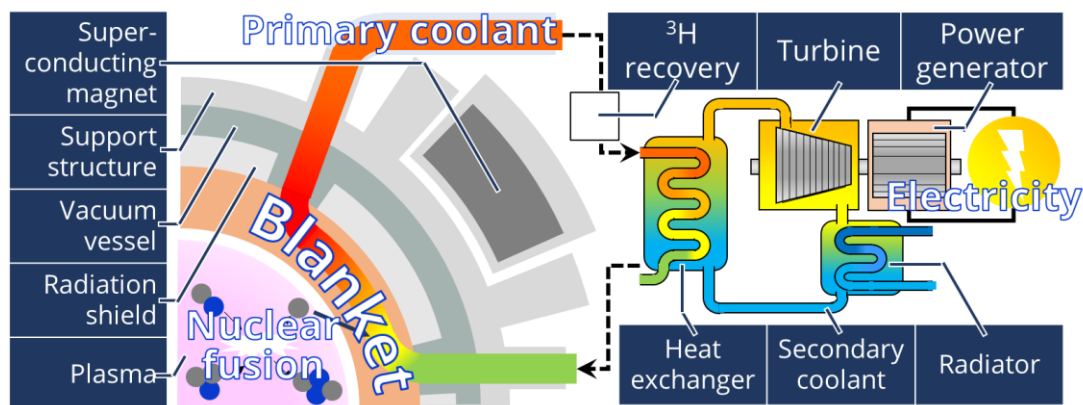


図 1- 5. 核融合ブランケットシステムによる発電の概略図[13, 14]。

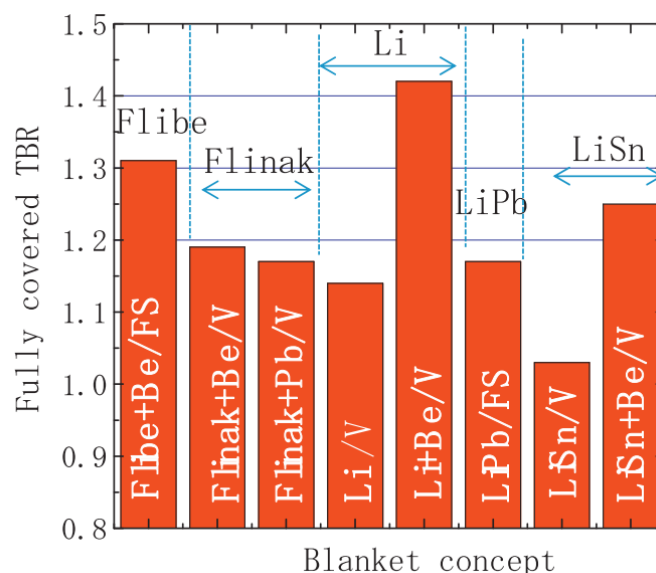


図 1- 6. トリチウム増殖率 (TBR) [15]

## 1.2. ブランケット構造材料への要請と候補

構造材料とは、機械・構造物の構造体を形成し、主として荷重を負担することを目的とする材料である[16]。構造材料に要求される性質としては、機械的性質、熱的性質、物理的性質、化学的性質、電気的・磁氣的性質、加工性、経済性、リサイクル性などが挙げられる。

機械的性質は、静的特性、動的特性、低温・高温特性、繰返し荷重耐性などに更に細分化できる。静的特性としては引張強さと降伏応力が挙げられる。例えば、アメリカの原子炉の圧力容器においては、降伏応力の 2/3 と最大引張強さの 1/4 のうち小さい方が許容応力と決

められている[17]。動的特性は衝撃の吸収エネルギー、低温・高温特性は延性脆性遷移温度、そして繰返し荷重耐性はクリープ強度などで評価される。

熱的性質としては熱伝導率、物理的・化学的性質としては腐食や浸食への耐性、電氣的・磁氣的性質としては電気伝導率や磁化率などがキーワードに挙げられる。

本研究では、低放射化フェライト鋼 JLF-1 と低放射化バナジウム合金 NH2 に焦点を当てた。これらの材料は、良好な機械特性・中性子照射耐性を持つ核融合炉構造材料の候補である。次項で、それぞれの特徴を述べる。

### 1.2.1. JLF-1 鋼

JLF-1 鋼は、1990 年代から日本で開発されてきた低放射化フェライト鋼の一種である。図 1-7 に板状に加工した写真を示す。Japanese Low activation Ferritic / martensitic steel シリーズ [18] の第 1 番で、発電ボイラー用合金鋼であるクロム-モリブデン鋼の組成を変更し、クロム-タングステン鋼としたものである。表 1-1 に JLF-1 鋼の組成[19]を示す。他の低放射化フェライト鋼である F82H [20], EUROFER [21], および CLAM [22]と比較して、クロムやタングステンの添加量が多いことが特徴である。

図 1-8 に微細組織の形成過程を示す[23]。均質化処理（1250℃、1 時間）、鍛造、熱間圧延・押し出し（1250℃、3 時間）、および冷間加工を行った後の、焼ならし（1050℃、1 時間）によりオーステナイト粒径が決定される。次に、焼入れ（空冷）により組織がマルテンサイト変態して、マルテンサイトラス組織が形成される。最後に、焼戻し（780℃、1 時間）により炭化物（ $M_{23}C_6$ ）がラス境界上に析出する。

機械的性質については次の論文にまとめられている[23]。工業的に使用されている鋼と比較して、中性子照射の影響が小さいことに優れる。図 1-9 に中性子照射による伸びの変化を示す[24, 25]。材料の使用限界を与えるデザインウィンドウの観点からは、伸び 2%以上が必要とされてきた[26]。工業的に使用されている SUS316 が 30 dpa 以上で伸びが 2%未満となるのに対し、Fe-9Cr-2W の組成を持つ鋼は、伸びを維持し続ける。図 1-10 に中性子を 67 dpa 照射した後のスウェリングの大きさを示す[27, 28]。構造材料としては、スウェリングを 2%未満にする必要がある。工業的に使用されている SUS316Ti と異なり、JLF-1 鋼の照射後のスウェリングは十分 2%を下回る。

化学的性質として、クロムが 9wt%添加されているため、12wt%以上添加されている材料よりは腐食しやすいものの、全く添加されていない純鉄よりも大気中で腐食しにくい[29]といえる。

650℃にまで昇温すると  $Fe_2W$  の層（ラーベス層）の形成により、靱性が低下する[30]。10<sup>5</sup> 時間後のクリープ破断強度は、使用温度が高いほど低い[31]。類似の RAFM 鋼である F82H において、クリープ破断強度は 600℃以上で著しく低下する[32]。この原因は、マトリクスからのタングステンの減少と、転位の回復・再配列である。この昇温に起因する機械特性の

低下を防ぐため、RAFM 鋼の最高使用温度は 550℃と見積もられている。また、磁性体であるため、磁場閉じ込め型核融合炉においては、強磁場との共存性が課題である。

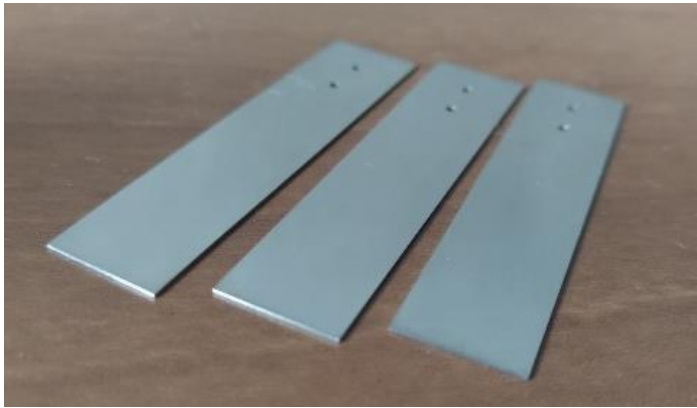


図 1- 7. JLF-1 鋼の写真。

表 1- 1. 低放射化フェライト鋼の化学組成

[wt%]	Fe	Cr	W	C	O	N	Si	S	Mn	P	V	Ta	Ref.
JLF-1	Bal.	9.00	1.98	0.09	0.0019	0.0150	-	0.0005	0.49	<0.003	0.20	0.083	[19]
F82H	Bal.	7.46	1.96	0.09	-	0.006	0.10	-	0.21	-	0.15	0.23	[20]
EURO FER	Bal.	8.82	1.1	0.10	0.0026	0.021	0.005	0.003	0.37	<0.005	0.19	0.068	[21]
CLAM	Bal.	9	1.5	0.1	-	-	-	-	0.45	-	0.2	0.15	[22]



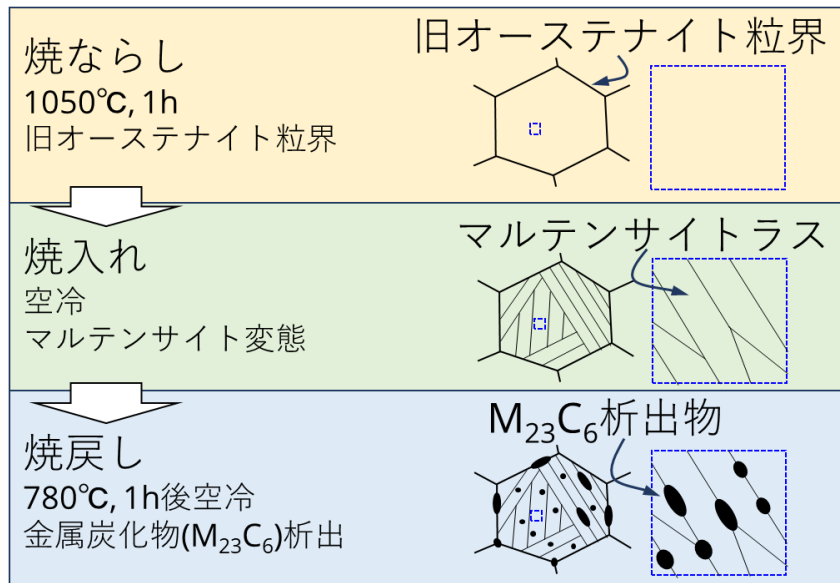


図 1- 8. JLF-1 鋼の微細組織の形成[23]。

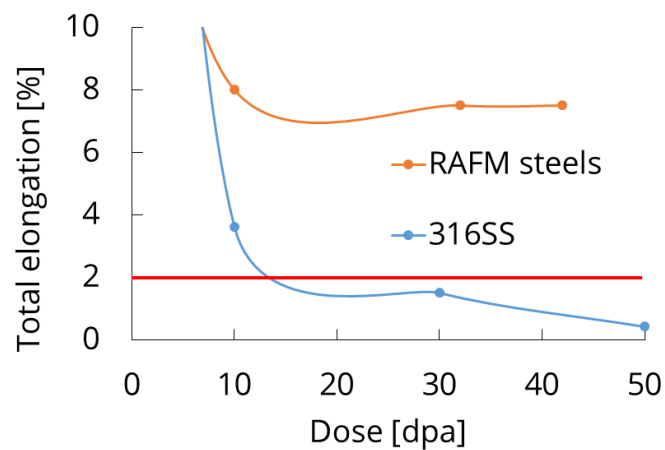


図 1- 9. RAFM 鋼 (Fe-9Cr-2W) と広く工業用に使用されている SUS316 との照射後の伸びの比較。2%を上回るような材料が好ましい[24, 25]。

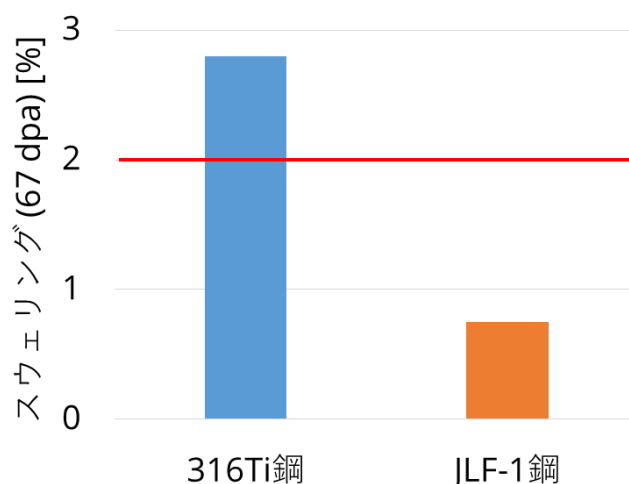


図 1-10. RAJM 鋼と広く工業用に使用されている SUS316Ti との照射後のスウェリングの比較。2%を下回るような材料が好ましい[27, 28]。

### 1.2.2. NH2 合金

NH2 合金は、日本で精錬された低放射化バナジウム合金の一種である。正式名称は、NIFS HEAT 2 である。リチウムが液体である 181°C から 342°C まで、リチウムはバナジウム中へ固溶しないため[33]、ブランケットにおいて液体純リチウムとの共存性を見込まれて開発がなされてきた。表 1-2 に NH2 合金の組成を示す[34]。クロムは強度や大気中での耐食性の向上の観点から、チタンは強度の向上やスウェリングへの耐性付与の観点[35]から添加されている。一方で、いずれも 5 wt% 以上の添加で、延性脆性遷移温度が著しく上昇するため、V-4Cr-4Ti の組成が決定された。ただし、このクロムとチタンの割合決定においては合金中の不純物濃度が大きく影響したとされる。技術革新により不純物濃度をより低く制御できるようになった現代においては、さらなる添加量の増加が見込めるため、組成改良の研究が継続されている。

機械的性質については次の論文にまとめられている[36, 37]。低放射化フェライト鋼が 550°C より高い温度で機械的性質が著しく劣化するのに対し、NH2 合金は 700°C まで機械的性質が同程度に維持される。801°C 以上になると動的歪時効の喪失と熱活性化過程によって転位の運動が促進され、引張強さが低下する。このことから、最高使用温度は 700°C に設定されている。磁性体ではない。

表 1-2. 低放射化バナジウム合金 NH2 の組成

[wppm]	V	Cr	Ti	C	O	N	Si	Al	Fe	Ref.
Pure V	Bal.	0.0002	0.0006	120	69	116	350	270	47	[34]
NH2	Bal.	4.00	4.02	50	122	96	245	60	49	[34]

### 1.3. ブランケット冷却材料への要請と候補

冷却材料（または冷却材）の役割は、反応で生じた熱の除去である。核融合炉においては、前述の燃料増殖の観点から、冷却材と増殖材とを組み合わせる考えが多い。増殖材が固体で、冷却材が液体または気体のものは、固体ブランケットと呼ばれる。一方で、増殖材が液体で、冷却材が液体または気体であるものは、液体ブランケットと呼ばれる。例えば、表 1-3 に示すように、国際熱核融合実験炉（ITER）では、様々な組み合わせが検討されてきている[38]。増殖材が冷却材も兼担する場合は、自己冷却型液体ブランケットと呼ばれ、本研究では、これを対象としている。表 1-4 に、自己冷却型液体ブランケットの冷却・増殖材の候補と水との比較を示す[39, 40]。リチウムを含む液体金属または溶融塩が候補となっている。本研究で対象としている溶融塩は、単体の液体リチウムに比べて大気中での化学的安定性が高く、液体金属全般よりも強磁場の影響を受けにくいという利点がある[41]。

リチウム含有溶融塩として、最も研究されてきたものはフッ化物塩であり、次いで塩化物塩である。フッ素の中性子吸収断面積の低さは、中性子の数の損失を抑えられる点で有益である。フッ化物塩の中でも  $\text{LiF-BeF}_2$ 、 $\text{LiF-NaF-KF}$ 、および  $\text{LiF-NaF-BeF}_2$  は最も研究されてきた。 $\text{LiF-BeF}_2$  は、リチウムによるトリチウム増殖とベリリウムによる中性子増倍、中性子を捕獲しにくいフッ素との組み合わせでできており、溶融塩の中でも中性子経済において優れる。ただし、融点が 733K とやや高いのが難点である。 $\text{LiF-NaF-BeF}_2$  は  $\text{LiF-BeF}_2$  から組成を少し変更して、融点を 578K まで低めてある。これにより運転温度域の拡張が期待できる。 $\text{LiF-NaF-KF}$  は、ベリリウムを含まないので中性子経済では劣る代わりに、人体への毒性がなく取り扱いが容易である。

これらフッ化物塩は、溶融塩炉<sup>3</sup>の 1 次・2 次冷却材として使用が検討されてきた<sup>4</sup>[42]。無機物質の中でもフッ化物は、高温流体として適するとされる。なぜなら、高い中性子経済

---

<sup>3</sup> 溶融塩炉とは、先進型の原子炉で現在は原型炉の設計段階にある。冷却系に高压水を使用する一般的な原子炉と異なり、常圧で核燃料を溶融できるという長所がある。発電までには 1 次系と 2 次系があり、1 次系に溶融  $\text{LiF-BeF}_2$ 、2 次系に溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  を使用する設計案がある。

<sup>4</sup> 溶融塩炉の冷却材として  $\text{LiF-BeF}_2$  を選定するにあたっては、次のような内容が重視された[42]。

- (1) 中性子捕獲断面積が小さい元素を含むこと
- (2) 熱交換機を燃料が抜ける際の温度より低くとも、臨界濃度以上の核分裂物質が安全に溶解できること
- (3) ベリリウムは、運転温度域において熱的に安定で蒸気圧も低いこと
- (4) 熱交換する流体として、熱輸送と流体力学的性能が十分であること
- (5) ベリリウムは、他の金属構造材料や減速材に対して比較的非活性であること
- (6) ベリリウムは、放射線に対して安定で、ウランなどの核分裂物質とともに共存できること
- (7) 核分裂物質が蓄積しても性能がそれほど悪化しないこと
- (8) ベリリウムは、それほど高くなく、経済的に再処理可能であること

性、減速効率、化学的安定性、および熱伝達特性と、低い蒸気圧を持ちつつ、同位体分離無く使用できるためである。高温冷却材として熔融塩の化学を理解する際に重要となるのは次の4点である[43]。

- (1) 高レベルの不純物管理ができること
- (2) 多元系の状態図の挙動
- (3) 酸と塩基の効果の利用可能性
- (4) 塩の酸化還元電位により、腐食や他の化学反応を制御できること

これらを踏まえて、フッ化物塩冷却高温炉の課題としては、次のようなものが挙げられている[44]。

- (1) 不純物の制御と特性測定方法の確立
- (2) 熔融塩環境に合わせた電気化学測定手法の整備・再整備。
- (3) 燃料破損を検知するための測定手法の確立
- (4) 低濃度の不純物測定方法の確立
- (5) フッ化物以外の形も考慮した熔融塩中での核分裂生成物の化学状態の決定
- (6) 運転開始時の熔融塩の純度の決定方法

本研究では、熔融  $\text{LiF-NaF-KF}$  に着目した。リチウムを含有するフッ化物塩であるため、熔融状態で自己冷却型液体ブランケットの冷却・増殖材となり得る。熔融  $\text{LiF-NaF-KF}$  の特性について、次項でより詳細に述べる。

**表 1- 3. ITER テストブランケットモジュールで使用予定の冷却材、中性子増倍材、熱輸送媒体、および構造材料の組み合わせ[45]。**

トリチウム増殖材	中性子増倍材	熱輸送媒体	略称	構造材料	担当国
$\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{固})$	Be	$\text{H}_2\text{O}$	WCCB	F82H	日本
$\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{固})$ + $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{固})$	Be	He	HCPB	EUROFER	EU
$\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{固})$	Be	He	HCCB	RAFM 鋼	中国
$\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{固}) + \text{C}(\text{固})$	Be	He	HCCR	RAFM 鋼	韓国
Pb-16Li(液)	同左	He	HCLL	EUROFER	EU
Pb-16Li(固) + $\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{固})$	Pb-16Li	He + Pb-16Li	LLCB	IN-RAFM 鋼	インド

表 1- 4. 自己冷却型液体ブランケットの冷却・増殖材の水に対する比較[39, 40]。緑は利点、赤は課題を示す。

Name		<b>Water</b>	<b>Liquid metal</b>		<b>Molten salt</b>		
		Tap water	Lithium	Lithium lead	FLiBe	FLiNaBe	<b>FLiNaK</b>
		H <sub>2</sub> O	Li	Li <sub>17</sub> Pb <sub>83</sub>	LiF-BeF <sub>2</sub>	LiF-NaF-BeF <sub>2</sub>	<b>LiF-NaF-KF</b>
		Measure Temperature [K]	298	500	513	800	800
Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	0.997	0.509	9.4	2.0	2.0	<b>2.0</b>
Li density	[g/cm <sup>3</sup> ]	0	0.509	0.065	0.279	0.115	<b>0.162</b>
Melting point	[K]	273	453	508	733	578	<b>727</b>
Boiling point	[K]	373	1645	>1645 ?	>1300 ?	>1300 ?	<b>Sublimate KF @1073</b>
Heat conductivity	[W/m/K]	0.610	41.4	12.2	1.00	0.70	<b>0.92</b>
Electrical resistivity	[Ω cm]	1×10 <sup>4</sup>	9.26 × 10 <sup>-6</sup>	1.35×10 <sup>-4</sup>	0.588	0.6*	<b>0.555</b>
Viscosity	[mPa s]	0.890	0.558	2.86~	7.50	10	<b>5.73</b>
T production		None	Good	Good	<b>Require n multiplier</b>		
T release		Vaporize	High T solubility	(same as right)	<b>Low T solubility (Require to avoid T permeation)</b>		
T release formula		HTO, T <sub>2</sub> O	T <sub>2</sub> , HT		<b>T<sub>2</sub>, HT, TF, HTO</b>		
Reaction with earth's atmosphere		Vaporize	Nitriding	Oxidizing	Low (BeF <sub>2</sub> Deliquescence)		Low (KF Deliquescence)
Effect on human body		Can drink in Japan	Corrode skin	Lead poisoning	Toxic Be		<b>None</b>
Corrosion		Wet corrosion	Alloying		<b>Wet corrosion</b>		

### 1.3.1. LiF-NaF-KF (FLiNaK)

フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、およびフッ化カリウムの共晶塩で、LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42.0 mol%の組成である。図 1- 11 に LiF-NaF-KF の写真を示す。溶融前は白色であるが、溶融後は無色透明である。図 1- 12 に LiF-NaF-KF 系の状態図を示す。反応に乏しいフッ化物塩の中でも共晶点（融点）が 454°C [46]と低いことが工業的に有用とされる。

粘性は大きく、電気伝導性は小さい[47, 48]。ストークスーアインシュタインの関係<sup>5</sup>やネルンストーアインシュタインの関係<sup>6</sup>を踏まえると、粘性が高く電気伝導性が低い LiF-NaF-KF のような物質は、自己拡散は小さいといえる[49]。LiF-NaF-KF 中の、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, および F<sup>-</sup>イオンの自己拡散係数は、ほぼ等しい<sup>7</sup> [50]。

乱流状態の溶融 LiF-NaF-KF は、ディタスーベルター式<sup>8</sup>に従い[51]、ニュートン流体として振る舞う[52]。

---

<sup>5</sup> ストークスーアインシュタインの関係は、

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r},$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\eta$  は粘度、 $r$  は球状粒子を仮定したときの半径、 $\mu$  はイオンの移動度（溶融塩中ではイオンが移動して電流が伝わると考える）である。

<sup>6</sup> ネルンストーアインシュタインの関係は、

$$D = k_B T \mu.$$

<sup>7</sup> 一方で、LiF-BeF<sub>2</sub> と中の自己拡散係数は、Li<sup>+</sup>>F<sup>-</sup>>Be<sup>2+</sup>の順である。LiF-BeF<sub>2</sub> 中のフッ化物イオンの拡散速度は、[BeF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>が形成する分だけ LiF-NaF-KF 中よりも低下する。

<sup>8</sup> ディタスーベルター式は、

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^n,$$

ここで、指数  $n$  は流体が加熱されている場合は 0.4 であり冷却されている場合は 0.3 である。ヌセルト数  $Nu$  は、

$$Nu = \frac{hL}{k},$$

ここで、 $k$  は流体の熱伝導率、 $L$  は代表長さであり、 $h$  は熱伝達率で、

$$h = \frac{Q}{A(T_w - T_a)} = \frac{J}{(T_w - T_a)},$$

ここで、 $Q$  は熱移動量、 $J$  は熱流束、 $A$  は伝熱面積、 $T_w$  は物体表面の温度、 $T_a$  は流体の温度である。レイノルズ数  $Re$  は、

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} = \frac{v L}{\nu},$$

ここで、 $\rho$  は流体の密度、 $v$  は流体の流れに対する相対的な平均速度、 $L$  は代表長さ、 $\mu$  は流体の粘性係数、 $\nu$  は流体の動粘性係数である。プラントル数  $Pr$  は、

透明であって可視光域と中赤外領域の光は吸収しない一方で、遠赤外領域を超える光は吸収する[53]。輻射熱は、熔融塩中の不純物濃度の増加に伴って増加する。

強力なルイス塩基である[54]。構成物質の一つである KF は、潮解性であり、 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の形を取る。750°Cで昇華するという報告がある[55]。錯体は形成せず、遊離フッ素イオンのみが存在する<sup>9</sup> [56, 57]。LiF-BeF<sub>2</sub> と LiF-NaF-KF 中の結合距離を比較すると、Li-F 間ではほぼ等しいが、F-F 間では LiF-BeF<sub>2</sub> の方が短い<sup>10</sup> [49]。

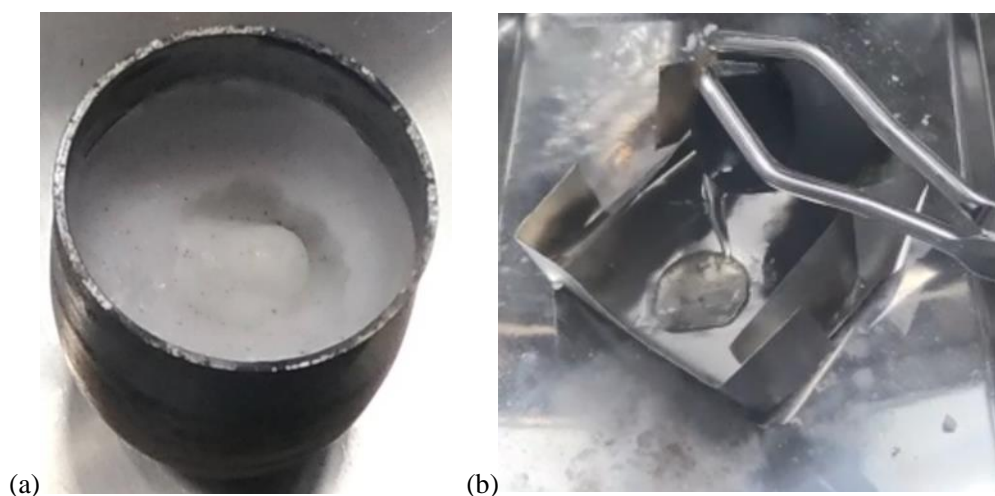


図 1- 11. LiF-NaF-KF の写真。(a) ニッケルるつぼに入っている溶融前、(b) 黒色のグラファイトるつぼから金属光沢のニッケル箔上に垂れている溶融後。

---

$$Pr = \frac{\eta C_p}{k},$$

ここで、 $\eta$  は流体の粘性係数、 $C_p$  は流体の定圧比熱である。

<sup>9</sup> LiF-BeF<sub>2</sub> は、 $[\text{BeF}_4]^{2-}$  錯イオンを形成する。

<sup>10</sup> さらに、LiF-BeF<sub>2</sub> の F-F-間の結合距離は純粋な BeF<sub>2</sub> 中の結合距離に近い。これらのことから、Be<sup>2+</sup> の存在が、F-F 間の結合距離を縮めるとわかる。

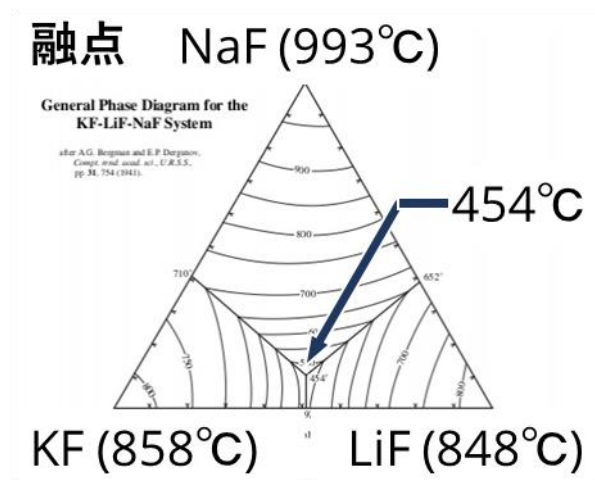


図 1- 12. LiF-NaF-KF 系の状態図[46]。

#### 1.4. 溶融塩ブランケット

以上のような材料特性を踏まえて、本研究では、溶融塩を使用した自己冷却型液体ブランケット[13]の成立性に関する研究を行う。溶融塩ブランケットの設計については、核融合炉 FFHR シリーズへの装荷を目標として、10 年以上開発が継続されてきた[11, 15, 58]。溶融塩ブランケットの構造材、冷却・増殖材、および中性子増倍材の組み合わせは RAFM 鋼、溶融 LiF-BeF<sub>2</sub>、および Be を筆頭に様々考えられてきた。本研究では、可能性のある組み合わせの一つである JLF-1 鋼または NH2 合金、溶融 LiF-NaF-KF、および Pb について調査した。

溶融塩ブランケットでは、次の 3 つが主要課題とされる。

##### (1) 壁と溶融塩間の低熱伝達

溶融フッ化物塩は、粘度が高く、定積比熱が大きく、熱伝導率が低いため、高プラントル数流体に分類される。高プラントル数流体は乱流熱伝達が金属壁との支配的な伝熱機構である[59]。一般的な乱流による熱伝達のみでは第一壁の冷却量として不十分であるため、溶融塩を用いたブランケット除熱性能は、複雑形状を踏まえて計算されてきた[60]。伝熱促進のために、材料の改質としてペブル充填管やナノ多孔層伝達促進管[61]が、溶融塩の改質として、セシウムやヨウ素の添加[62]が、それぞれ提案されている。

##### (2) 壁を介した水素透過

溶融フッ化物塩は、金属壁に比べ、水素溶解度が低い。よって、中性子による核変換で溶融塩中に生成した水素同位体は、時間経過とともに金属壁側へ移行する。金属壁へ侵入した水素同位体は、金属壁内を拡散し、やがて外部へ漏洩してしまう。軽水素の漏洩は許容できるものの、重水素やトリチウムの漏洩は環境汚染の観点から制御・防止しなければならない。溶融塩からの水素透過抑制法としては、材料の改質として、セラミクス皮膜が考えられるが、



後述のようにセラミクスは容易に熔融塩中へ溶解するため、使用が困難である。熔融塩の改質として、水素吸蔵微粒子混合（S-system）が提案[13]されている。水素吸蔵微粒子の候補の一つは、純チタン微粒子である[13]。熔融 LiF-NaF-KF への純チタン微粒子添加により、熔融塩の実効的水素溶解度は 5 桁以上向上する[63]。さらに、この溶解度の向上による配管材料からの水素透過の抑制が確認された[64]。この手法においては、チタンに吸蔵された水素の回収方法が課題である。筆者らの実験により、水素化チタンへマイクロ波の磁場成分の照射により、水素が脱離することがわかった[65]。マイクロ波の磁場成分は、電場成分と異なり、誘導電流が流れる部分のみに吸収される。チタンは熔融塩よりも電気伝導率が 5 桁近く高いため、マイクロの磁場成分が熔融塩中のチタンのみを選択的に加熱すると期待される。あるいは、液中レーザー熔融法を応用したチタンの選択的加熱も考えられる。現在は、中性子照射環境におけるチタン微粒子の水素吸蔵効果が研究されている。

### （3）壁との共存性

配管内を熔融塩が通過すると、配管壁が熔融塩へ溶出する。流動によって物理的に壁が削れる浸食と、化学反応によって壁がイオン化する腐食に大別される。本研究で対象としているのは腐食であり、次節以降で詳細に述べる。

## 1.5. 熔融 FLiNaK と接する材料の腐食

熔融塩中の腐食は、水溶液中の腐食と類似点が多い[66]。腐食形態として、全面腐食、孔食、粒界腐食、局部電池腐食などが挙げられる[67]。熔融塩中での腐食は、化学反応の熱力学的な駆動力に依存する[68]。

腐食速度は、模擬環境を用意し、材料の重量変化や腐食深さを浸漬時間で除した原始的なものと、材料を分極した際に流れる電流値を換算した理論的なものとに分類される。先行研究で使用された手法は多岐にわたるため、その全ては説明できない。本研究で使った手法については、第 2 章・第 3 章を参照されたい。

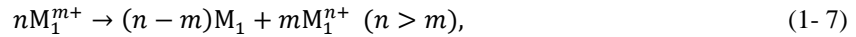
腐食形態観察には、走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）、元素分析には、エネルギー分散型 X 線分析（EDX）、波長分散型 X 線分析（WDS）、および X 線光電子分光（XPS / ESCA）、化合物同定には、X 線回折（XRD）、溶存イオン同定には、X 線吸収分光（XAS）およびラマン分光などが頻繁に使用される。本研究で使った手法については、第 3 章を参照されたい。

腐食反応としては、熱力学的に、あるいは更に発展して電気化学的に、反応の自発性について考察がなされる。熱力学的平衡を考えた場合、どれだけ微量であっても反応自体は生じる。しかし、実用上の観点から、「腐食しない」と表現されることは多い。例えば、腐食速度が測定装置の検出限界以下となる場合や、溶出するイオン濃度を合計しても  $10^{-6}$  mol/L を下回る場合などである。熔融塩の腐食においては、不純物酸化剤が駆動力となる。高温になるほど酸化物がフッ化物よりも安定である[69]。腐食電位は高い順に、ニッケル、鉄、クロ

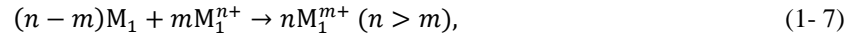
ムであり[70]、この順に耐食性が高いとされる。温度により金属の腐食電位は変化するため、温度勾配があれば電池型腐食が生じる。一般的な腐食では金属イオンと電子のペアが生じるが、電荷移動を伴わない腐食もある[69]。これは、例えば鉄やクロムが2価と3価のいずれでも安定に存在しうるように、複数の価数で安定なイオンを持つ金属で特徴的な腐食反応である。金属  $M_1$  および  $M_2$  において、 $M_2$  の方がイオン化しやすいとする。 $M_1$  が何らかの形で酸化し、 $M_1$  イオンのうち酸化数の低いイオンとして溶液中に存在しているとする。



いま、 $M_1^{m+}$  が対流によって  $M_2$  表面へ到達するとき、次の反応が生じる。



このように生じた活性な金属である  $M_1$  により、 $M_2$  上で  $M_1$ – $M_2$  合金が形成される。一方で、酸化数の高くなった  $M_1^{n+}$  は  $M_1$  へ到達するとき、次の式(1-7)の逆反応(1-7)で腐食を加速させる。



このように、材料によって腐食傾向は異なる。そこで以下では、本研究で得た結果を解釈するための前提として、溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食について材料ごとにそれぞれまとめた。

### 1.5.1. 純物質

はじめに、純物質の溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食について記す。合金等の腐食は、異なる金属同士の接触として解釈できることも多いため、ここから始める。腐食感受性 (CSI) は各元素でことになっており、合金中では次のような式が提案されている[71, 72]。

$$CSI = \frac{Al + Cr + Ti + Nb + Hf + Ta}{Ni + Fe + Co + Mn + Mo + W + Re + Ru} \left[ \frac{\text{atom}\%}{\text{atom}\%} \right], \quad (1-8)$$

しかし、後に鉄はどちらかといえばニッケル合金中の耐食性を弱めるとされてきており、鉄とクロムの重量パーセントの総和で評価すべきという意見もある[73]。このとき、少なくとも 11wt% 以下ならば優れた共存性を示し、17wt% 以上ならば粒界腐食が深刻になる。すなわち、最大添加可能量は 11wt% から 17wt% までの間にあるとされる。

本研究で主に扱うのは、核融合炉構造材料の JLF-1 鋼 (Fe-9Cr-2W) と NH2 合金 (V-4Cr-4Ti) であるため、純鉄、純クロム、純タングステン、純バナジウム、および純チタンについて個別に項を設けた。また、比較のために用いた純ニッケルについても説明した。

#### 1.5.1.1. 純ニッケル

純ニッケルは、条件次第では腐食速度が速くなることがあるものの、他の金属に比べ溶融 LiF-NaF-KF 中への溶解に強力な耐性を持つと言える。このため、溶融塩原子炉の構造材料の母元素として着目されてきた。

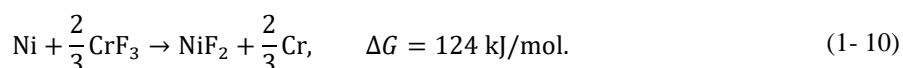
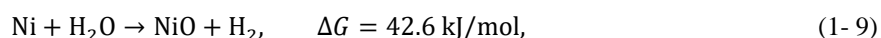
図 1-13 に示すように、全面腐食速度はほとんどが 0.01 mm/year 以下であり[74-77]、極めて小さい。図 1-14 に、腐食電流から推定された全面腐食速度を示す[78-81]。ここで、電流値を腐食速度へ換算する際は、純ニッケルは 2 価で溶出すると仮定している。平衡状態に至っているなら図 1-13 と図 1-14 は同じグラフになるが、実際には 10 倍以上ずれが生じる。この原因は、浸漬前から存在していた酸化物等が浸漬直後に最表面から脱落するためと考えられる。すなわち、重量変化測定では、浸漬時間が長くなるにつれてこの酸化物等の脱落による重量減少分が無視できるようになる一方で、電気化学測定では、酸化物等の脱落そのものが電流値として測定されていると考えられる。

腐食速度は実験装置の構成に影響を受けることが知られてきた。純ニッケルよりも卑な材質のるつぼとの電氣的接触であれば、るつぼ側の腐食が促進され純ニッケルの腐食は抑制される[74, 77]。特に、グラファイトとの電氣的接触ではニッケル上でグラファイトが析出する[76]。一方で、図 1-13 の 650°C の点のように純ニッケルより貴な材質のるつぼとの電氣的接触であれば、るつぼ側の腐食が抑制され純ニッケルの腐食が促進される[75]。

腐食形態は全面腐食といえる。最表面の変化は腐食前後でほとんど無く、結晶粒が区別できるほどの腐食痕[76]（全面腐食と遜色ない程度のわずかな粒界腐食）以外の腐食を全く起こさない[74]。断面の変化も腐食前後でほとんど無く、粒界腐食深さは測定できない程度に小さい[75]。局部腐食速度も、図 1-15 に示すようにほとんどが 0.1 mm/year を下回る[74, 75, 78, 79, 82, 83]。ただし、コバルトや鉄など不純物がニッケル粒内に存在していると、これらが粒界を拡散して溶出し、結果として巨大なボイドが形成される[78]。

熔融 LiF-NaF-KF 中での等価回路は、図 1-16 に示されるように単純化されたランドルズ回路で描かれる[78]。

熔融 LiF-NaF-KF 中への添加物は腐食速度や機構を変化させることがある。図 1-17 に示す[78-80]ように、溶存水分は全面腐食速度を大幅に増加させ、CrF<sub>3</sub> は少々増加させる。熱力学的には 700°C における純ニッケルと H<sub>2</sub>O と CrF<sub>3</sub> との反応は、それぞれ式(1-9)と(1-10)のように書ける。



ギブスエネルギーを踏まえると、H<sub>2</sub>O はニッケルを少々腐食するが、CrF<sub>3</sub> はニッケルをほとんど腐食しないことを意味する。H<sub>2</sub>O の場合は実験結果をうまく説明できているが、CrF<sub>3</sub> の場合はできておらず、測定誤差として理解されている[79]。CrF<sub>3</sub>[79] あるいは核廃棄物の模擬物質である純テルルや EuF<sub>3</sub>[82]を不純物として含んだ熔融 LiF-NaF-KF 中での局部腐食速度は、純粋な LiF-NaF-KF 中と同程度で 0.01 mm/year を下回っているため、これらの物質による腐食への影響はほとんどなく、ニッケル中へも侵入しないと考えられている。炭素は熔融 LiF-NaF-KF 中とニッケル中のいずれにある場合でもニッケル表面で析出する[84]。

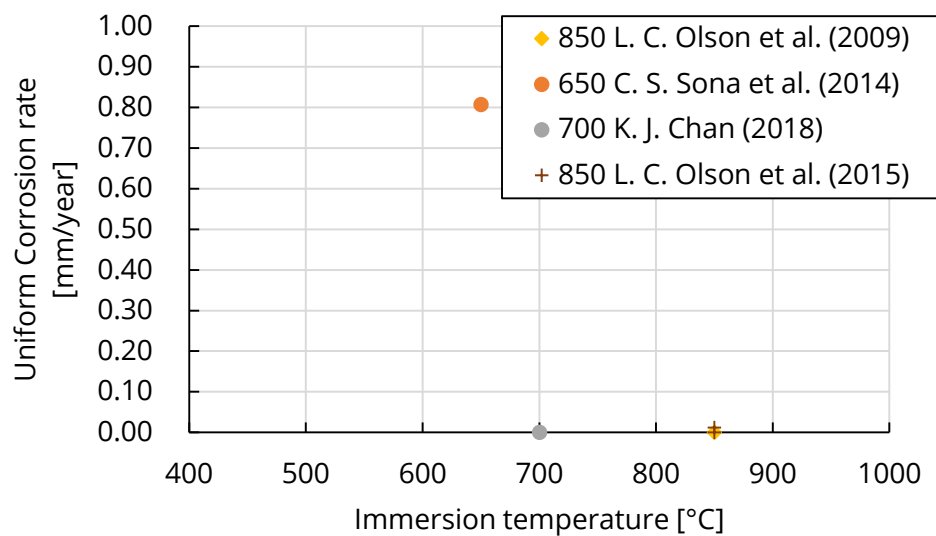


図 1- 13. 重量変化から推定された純ニッケルの全面腐食速度[74-77]。注釈は、「浸漬温度 著者名（出版年）」の順で記載。

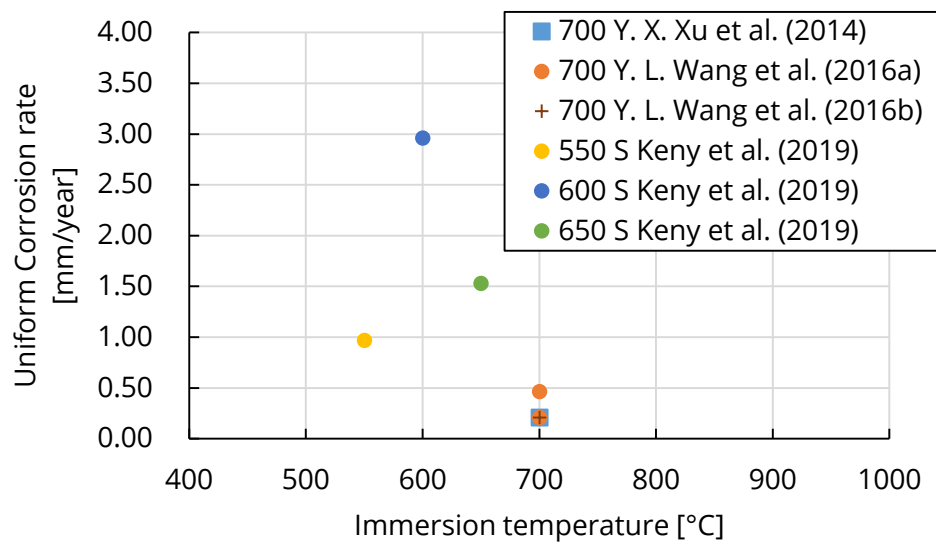


図 1- 14. 腐食電流から推定された純ニッケルの全面腐食速度。注釈は、「浸漬温度 著者名（出版年）」の順で記載。Y. L. Wang ら(2016a)は論文[79]に、Y. L. Wang ら(2016b)は論文[80]に対応。

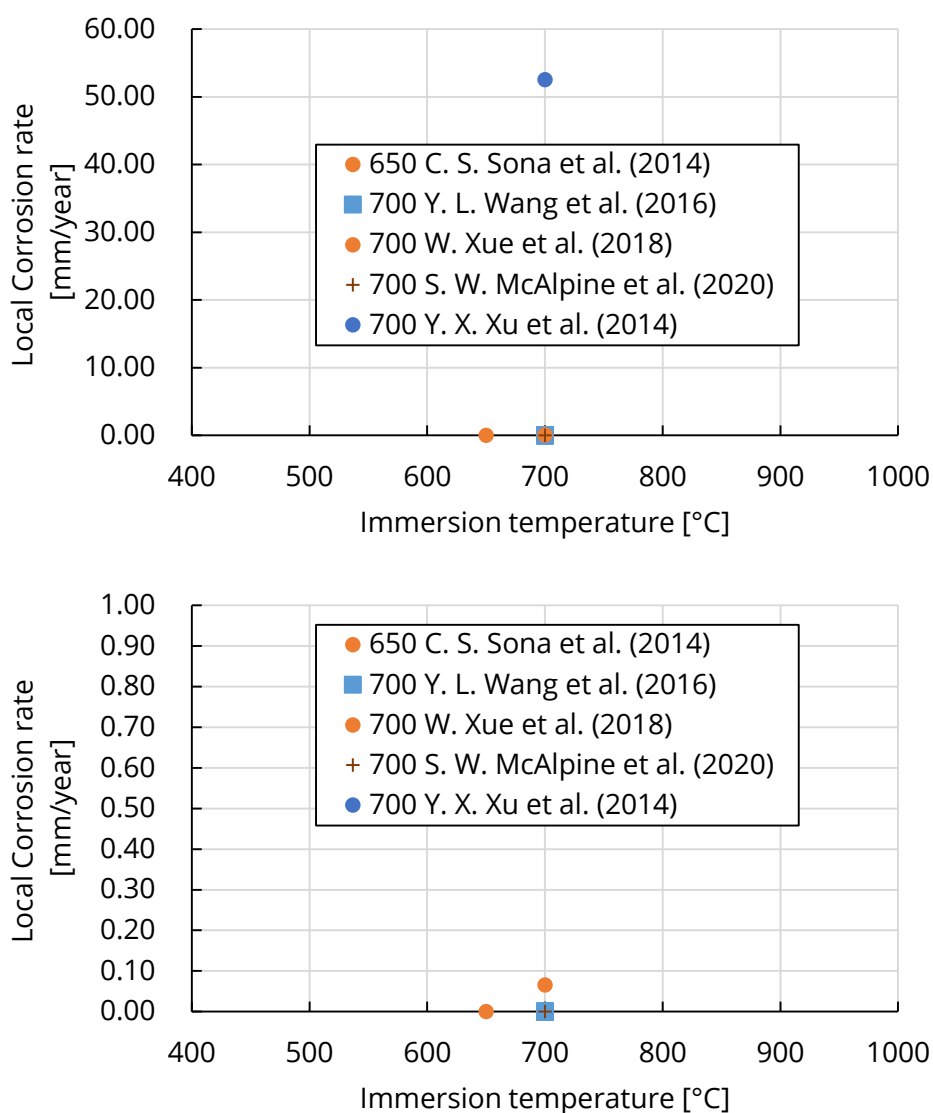


図 1-15. 腐食深さから推定された純ニッケルの局部腐食速度[74, 75, 78, 82, 83]。注釈は、「浸漬温度 著者名 (出版年)」の順で記載。

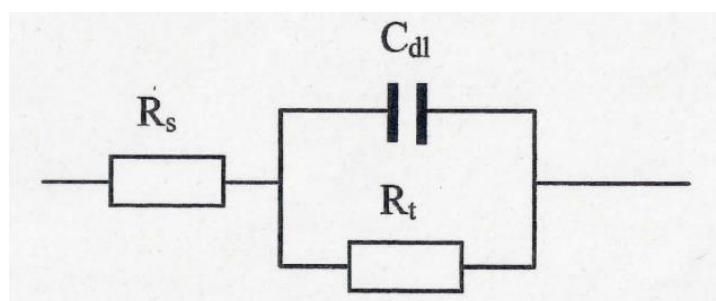


図 1-16. 純ニッケルの等価回路 (単純化されたランドルズ回路) [78]。

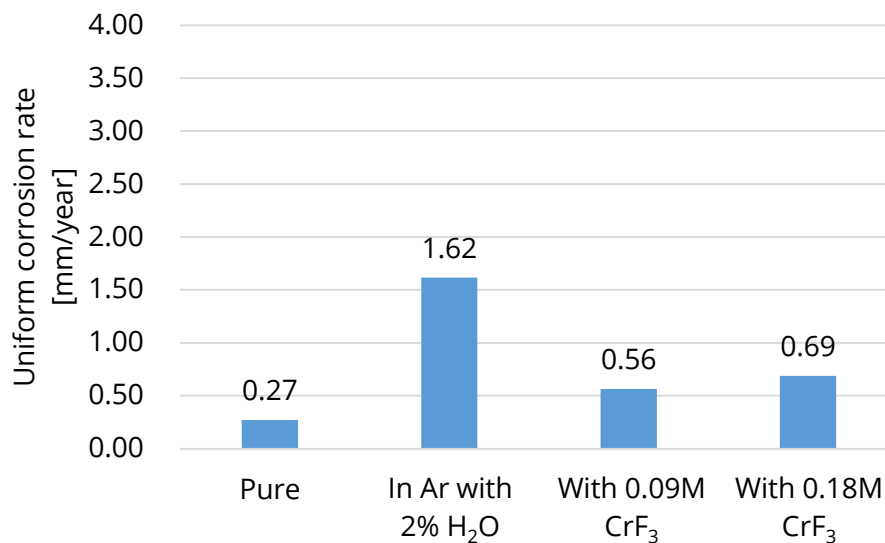


図 1- 17. 不純物混入環境下にある 700°Cの LiF-NaF-KF 中での腐食電流から推定された純ニッケルの全面腐食速度[79]との比較。Pure は不純物混入環境下でない LiF-NaF-KF 中での試験結果で 3 論文[78–80]が示した同じ値。

#### 1.5.1.2. 純鉄

純鉄は、工業的に最も多く使用されている鋼の主要元素であるだけでなく、材料の強度を高める目的で添加元素としても使用される。

図 1- 18 に、重量変化および腐食電流から推定された純鉄の全面腐食速度を示す[76, 78, 79]。ここで、電流値を腐食速度へ換算する際は、Fe が Fe<sup>2+</sup>となり 2 価で溶出するものとした。重量変化により得られた腐食速度よりも、腐食電流から換算した腐食速度は大きかった。図 1- 19 に、腐食深さから推定された純鉄の局部腐食速度を示す[78, 79]。データ点は少ないものの、同様の条件で得られた純ニッケルよりも腐食速度が大きい。

腐食形態は、結晶粒界の腐食である[76]。

図 1- 21 に示すように、LiF-NaF-KF 中での等価回路は、単純化されたランドルズ回路で描かれ[78]、次の溶解反応のみが生じているとされる。



この反応の活性化エネルギーは、90.7kJ/mol である[85]。

クロムが LiF-NaF-KF 中に豊富に存在する場合、鉄はクロムよりも貴であるため反応数は少ないものの、次の反応も起こしうる[79]。



グラファイトと電氣的に接触させても炭素を含む物質は析出しない[76]。

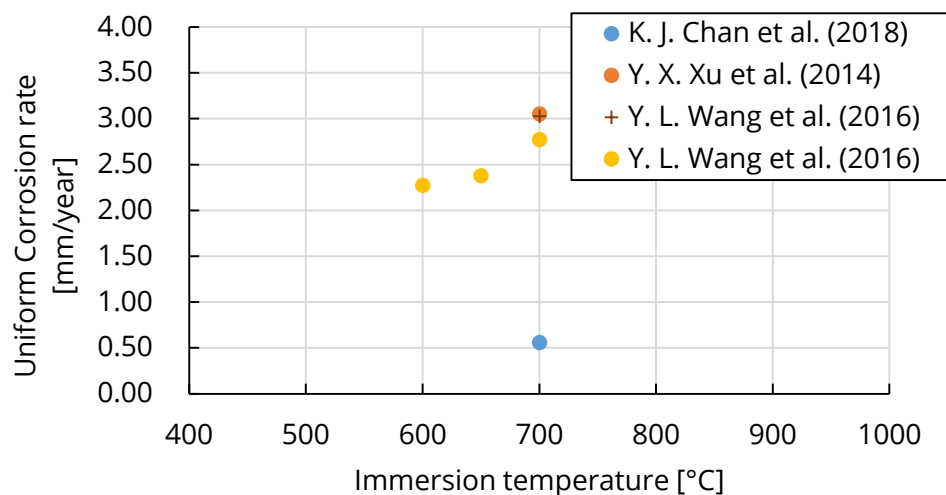


図 1- 18. 重量変化および腐食電流から推定された純鉄の全面腐食速度[76, 78, 79]。注釈は、「著者名 (出版年)」の順で記載。K. J. Chan ら(2018)の実験のみ重量変化から計算。

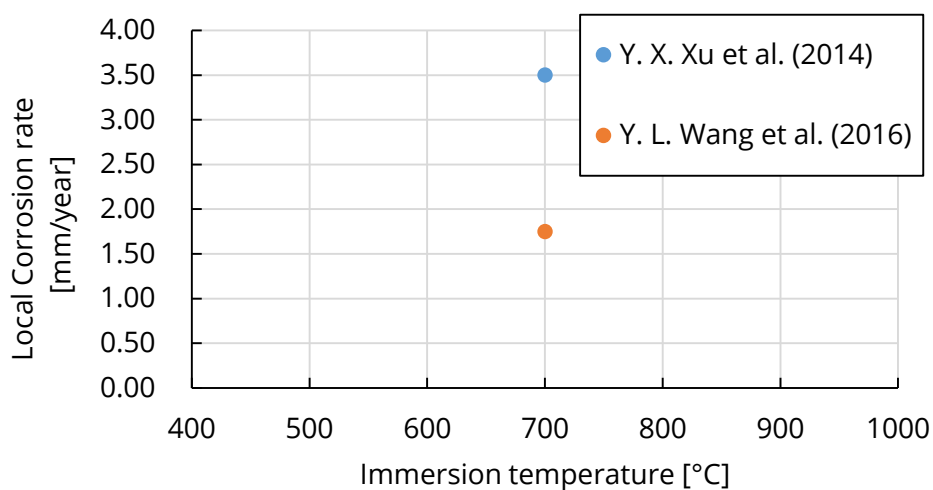


図 1- 19. 腐食深さから推定された純鉄の局部腐食速度[78, 79]。

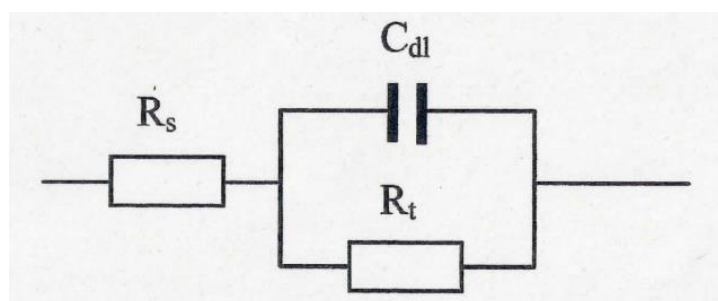


図 1- 20. 純鉄の等価回路（単純化されたランドルズ回路）[78]。

### 1.5.1.3. 純クロム

クロム自体は脆性元素であるため、構造材料の主要元素には向かないが、クロムが 12% 以上添加された鋼は、大気中での腐食速度が極めて小さい[29]。最表面に酸化クロムを多く含む被膜が形成されたこの状態は、「ステンレス」と呼ばれ、広く工業的に利用される。

しかし、図 1- 21 に示すように、熔融 LiF-NaF-KF 中の純クロムの全面腐食速度は極めて大きい[76, 78–80]。局部腐食はさらに大きく[78, 79]、全面腐食速度の 2 倍以上を見積もる必要がある。これらのことから、熔融 LiF-NaF-KF 中でのクロムの耐食性は皆無といえる。この原因の一つは、熔融 LiF-NaF-KF 中の方が、大気中よりもクロムや酸化クロム溶解度が大きいためである。とはいえ、酸化クロム被膜がもたらす大気中での耐食性の高さは、大型構造物を設計する上で有用であるため、熔融塩や周囲の金属の調整によるクロムの耐食性の向上も検討されてきた。図 1- 23 に示すように、水分が過剰に存在する雰囲気では腐食速度が大きくなる[79]ものの、十分量の  $\text{CrF}_3$  を LiF-NaF-KF 中へ添加した場合[79, 85]やグラファイトやニッケルと接触しながら長時間浸漬した場合[86]には腐食速度が低くなる。

腐食形態は、孔食である[76, 83, 86]。

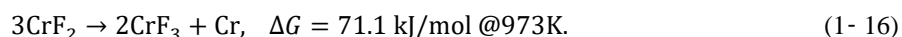
クロムの溶解反応は式(1- 13)と式(1- 14)の 2 段階があり、いずれも準可逆反応と考えられている[87, 88]。



式(1- 13)の活性化エネルギーは、92.7 kJ/mol である[85]。 $\text{Cr}^{3+}$ と  $\text{Cr}^{2+}$ および  $\text{Cr}^{2+}$ と Cr 反応は、熔融塩中のクロムイオンの拡散過程に支配される[89]。LiF-NaF-KF 中では、3 価の方が安定であるため、 $\text{Cr}^{2+}$ を添加した場合に一部は  $\text{Cr}^{3+}$ へ変換され[56, 69, 74]、この過程では、次の非電気化学反応が生じるとされる。



しかし、次のように熱力学計算からはこの反応は起こりにくいとされる。



このため、周囲の遊離フッ素とともに $[\text{CrF}_6]^{3-}$ 錯イオンとなる<sup>11</sup> [87]ことが、Cr イオンの安定性に大きく影響していると考えられる。700°C付近の熔融 LiF-NaF-KF 中での  $\text{Cr}^{3+}$ の拡散係数は、 $5.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [87]から  $6.25 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ [79]である。一方で、 $\text{Cr}^{2+}$ は $(2.9 \pm 0.8) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ である[49]。900°Cの純ニッケル中では、 $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ である[90]ため、溶出後の拡散は圧倒的に速い。 $\text{Cr}^{3+}$ の拡散の活性化エネルギーは、39 kJ/mol であり[87]、他の遷移金属に比べ活性化エネルギーが小さく拡散係数が大きい[91–94]。 $\text{Cr}^{3+}$ は配位した状態がエネルギー的に最も安定であるため、安定な錯体を形成して配位交換に不活性であり[87]、 $[\text{CrF}_6]^{3-}$ のような巨大な錯体が安定に存在するとされる。熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> や LiF-NaF-KF 中では、イオン化していないクロムのほうが、イオン化しているクロムよりも早く拡散する[49]。これは、イオン

<sup>11</sup> LiF-BeF<sub>2</sub> 中では、 $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 錯イオンの形成による遊離フッ素量が少ないため、 $\text{Cr}^{2+}$ が安定である[56]。



化した場合に周囲のフッ化物イオンと相互に干渉しあうためである。

クロムが溶解した LiF-NaF-KF が凝固した後に観察される透き通った緑色の物質[54, 77] は、 $K_2NaCrF_6$  である。

図 1-24 に示すように、LiF-NaF-KF 中での等価回路は、ワールブルグインピーダンスを含むランドルズ回路で描かれる[78]。

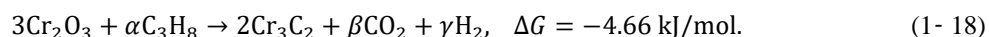
ニッケルと電氣的に接触して浸漬するとニッケル上に析出する[70]。グラファイトと電氣的に接触して浸漬すると LiF、 $Cr_{23}C_6$ 、 $Cr_7C_3$  が生成する[76]。炭素が共存する環境では、熱力学的に  $Cr_{23}C_6$  の形で安定である[76]。

熔融塩中への  $CrF_3$  の添加量が 6000ppm までなら、液体や固体状態での熱力学的・物理的特性は、固体状態の熱拡散率を除いて純粋な LiF-NaF-KF と同様である[95]。溶存  $CrF_3$  が 20%未満であれば、液体状態の  $K_3CrF_6$  は生成しにくい[96]。 $CrF_3$  の溶解度  $K_s$  は、次式で与えられる。

$$K_s [\text{wt}\%] = 0.0075T[^\circ\text{C}] - 4.29. \quad (1-17)$$

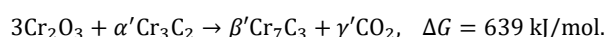
熔融塩中への  $ZrF_4$  の添加は、 $Cr_2O_3$  の溶解を促進させる[97]。

合金中のクロムは高温域で溶解し、低温域で再堆積しやすくなる[66]。これは、温度の上昇に伴って化学反応が促進されるためである。ニッケル-モリブデン合金中へクロムを添加した場合、合金中のクロム濃度に比例して全面腐食速度は増加する[68, 98]。ニッケル-モリブデン合金中では、昇温されると炭素が粒界を拡散して炭化物を形成する[98]。熔融塩と接触していると、クロムは炭素と析出し、LiF-NaF-KF 中へ溶解する。ニオブやタンタルが合金中に含まれていると、これらが優先的に炭化物を形成するため、クロム炭化物の形成を抑制でき合金の腐食が低下する。なお、合金中の炭素量の増加は、クロムの粒界拡散速度に影響しない[99]ので、クロムの拡散速度が LiF-NaF-KF 中への溶解速度を決定するものとされる。ニッケル-モリブデン合金中へ鉄を添加したものに、さらにクロムやアルミニウムを添加して熔融塩中へ浸漬すると、熔融塩中の鉄の濃度が低下する[68]。このことから、クロムとアルミニウムが鉄と LiF-NaF-KF との反応を阻害するとされる。800°Cのプロパンガス中で炭化させたクロムは最表面にナノサイズの結晶性のあるグラファイト、 $Cr_2O_3$ 、および  $Cr_3C_2$  の 3 層を持つ[76]。この反応は、次の式(1-18)で書ける<sup>12</sup>。



これらのクロム炭化物層は、全面的な厚さと質に依存するものの、拡散障壁として働きクロムが関与する母材の腐食速度を低下できる。

<sup>12</sup> なお、さらに価数の高い炭化物への進行はあまり考えにくい。



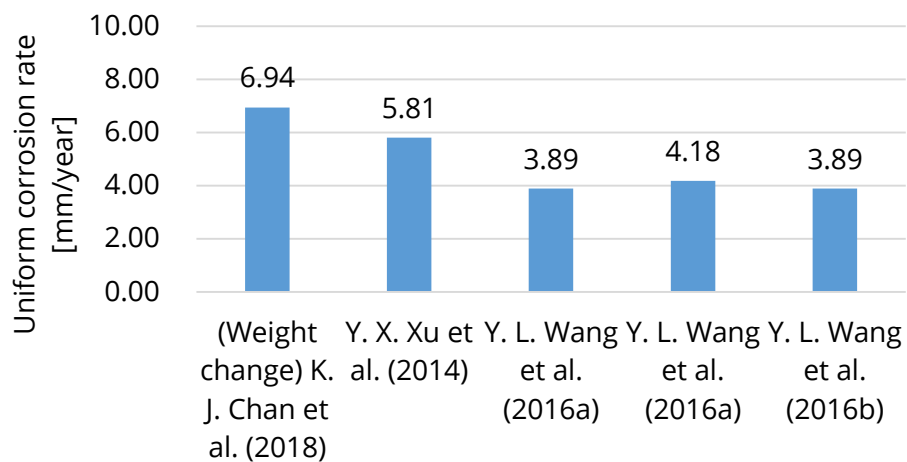


図 1- 21. 700°Cの LiF-NaF-KF 中での重量変化および腐食電流から推定された純クロムの全面腐食速度[76, 78–80]。

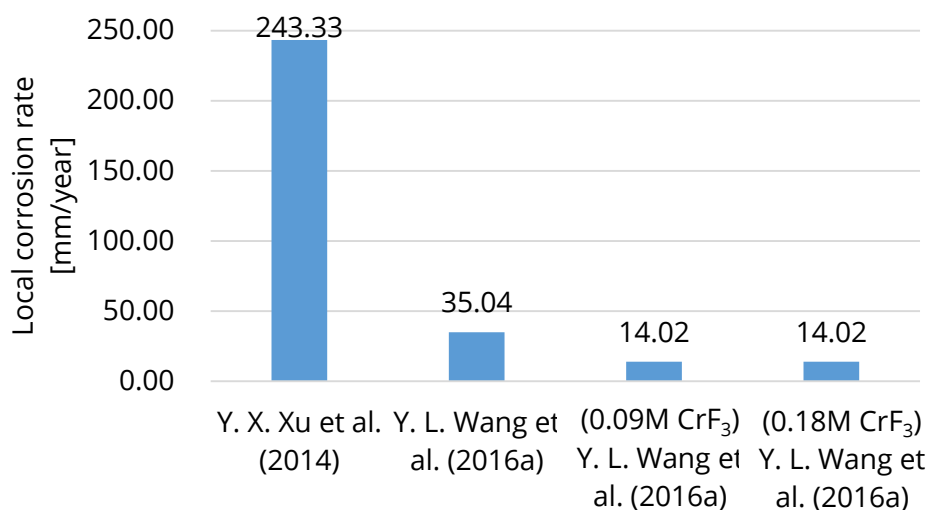


図 1- 22. 腐食深さから推定された純クロムの局部腐食速度[78, 79]

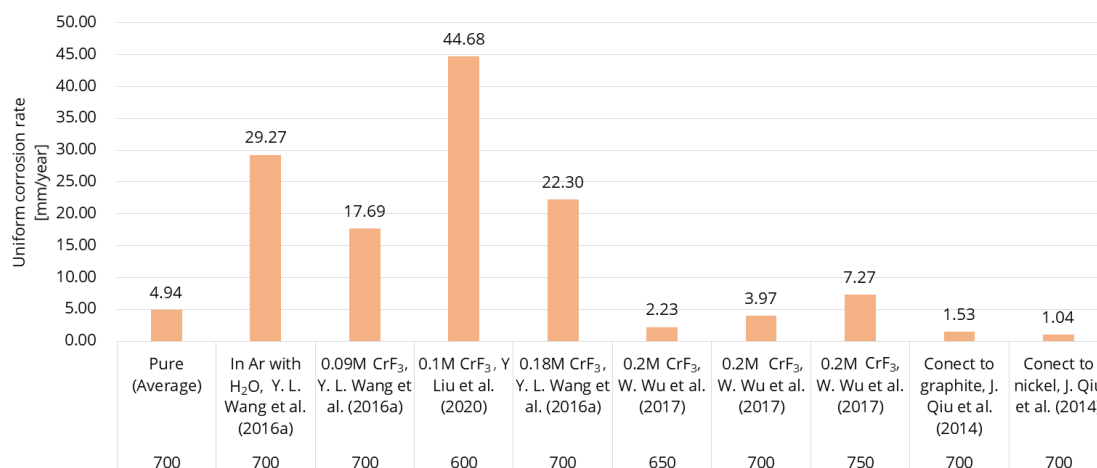


図 1- 23. 水分やフッ化物を LiF-NaF-KF へ添加した場合の 700℃の LiF-NaF-KF 中での腐食電流から推定された純クロムの全面腐食速度[56, 79, 85, 86]。参考文献下の値は、浸漬温度。

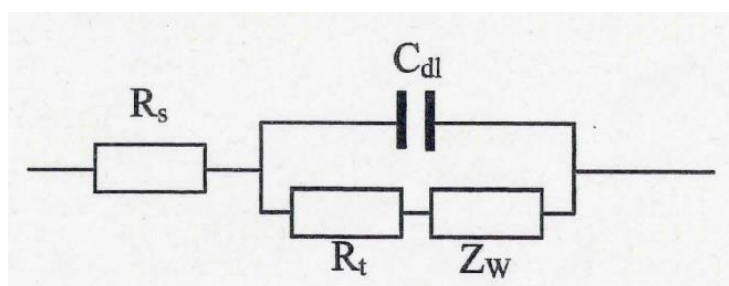


図 1- 24. 純クロムの等価回路 [78]。

#### 1.5.1.4. 純タングステン

タングステンは金属中で最も高い融点 (3422℃) を持ち、熱伝導率も良好であるため、熔融塩炉の機能材料[100]や核融合炉のプラズマ対向材料として使用が検討されてきた。700℃での全面腐食速度は、グラファイトと接触した状態ではあったが 0.04 mm/year であった[76]。るつぼであるグラファイトとの接触で生じた異種金属接触腐食による腐食速度向上を踏まえても、この値は許容範囲と考えられる。炭素が共存する環境では、熱力学的に WC の形で安定である[76]。グラファイトと電氣的に接触させると WC が析出し、全体が炭素の膜で覆われる。[76]。この膜は剥がれやすく、熔融塩と接触しなくなるだけで一部が剥がれ落ちる。また、欠けたるつぼの一部が物理的に付着していたというよりは、化学的に堆積、あるいは金属の溶解過程で形成したとされる。ニッケル-モリブデン合金へタングステンを添加した場合、わずかに孔食が生じる[68]。ニッケル-タングステン-クロム合金からはわずかに脱成分化する[101]。図 1-25 に示すように、等価回路は単純化されたランドルズ回路で表現される[101]。熔融 LiF-NaF-KF 中に NiF<sub>2</sub> が添加されていた場合でも、酸化は生じない[100]。

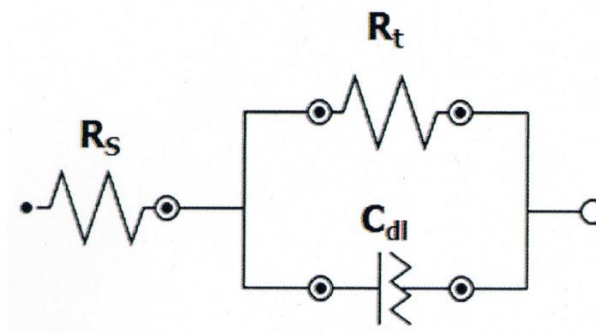


図 1-25. 純タングステンの等価回路 [101]。

#### 1.5.1.5. 純バナジウム

バナジウムは、リチウムと全率固溶するため、液体金属リチウムとは共存性に優れる。しかし、熔融  $\text{LiF-BeF}_2$  中では孔食が生じ、時間経過につれ脆化が見られるようになる[102]。ニッケル–モリブデン合金にバナジウムを添加して熔融塩中へ浸漬すると、熔融塩中のバナジウムの濃度が増加する[68]。このことも、バナジウムが熔融塩中へ溶解しやすいことを意味する。

#### 1.5.1.6. 純チタン

チタンは水素吸蔵合金の一種であり、熔融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中に添加すると、実効的水素溶解度を向上できる。ニッケル–モリブデン合金にチタンを添加すると、軽微な孔食が生じる[68]。錯体として  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  が知られており、2 段階の反応で純チタンから生成する。



#### 1.5.1.7. その他の純物質

モリブデンは工業用の鋼の中では高強度であるボイラー鋼を構成する元素の一つであり、金属不純物として材料中に混入していることもある。図 1-26 にその腐食速度を示す。条件次第で腐食速度は極めて小さくなる[76, 103, 104]。他の金属と比較しても、熔融塩中で腐食されにくい傾向にある[105]。炭素が共存する環境では、熱力学的に  $\text{Mo}_2\text{C}$  の形で安定である[76]。グラファイトと電氣的に接触させると  $\text{Mo}_2\text{C}$  が析出する。GH3535 合金からはわずかに脱成分化する[101]。図 1-27 に示すように、等価回路は単純化されたランドルズ回路で表現される[101]。

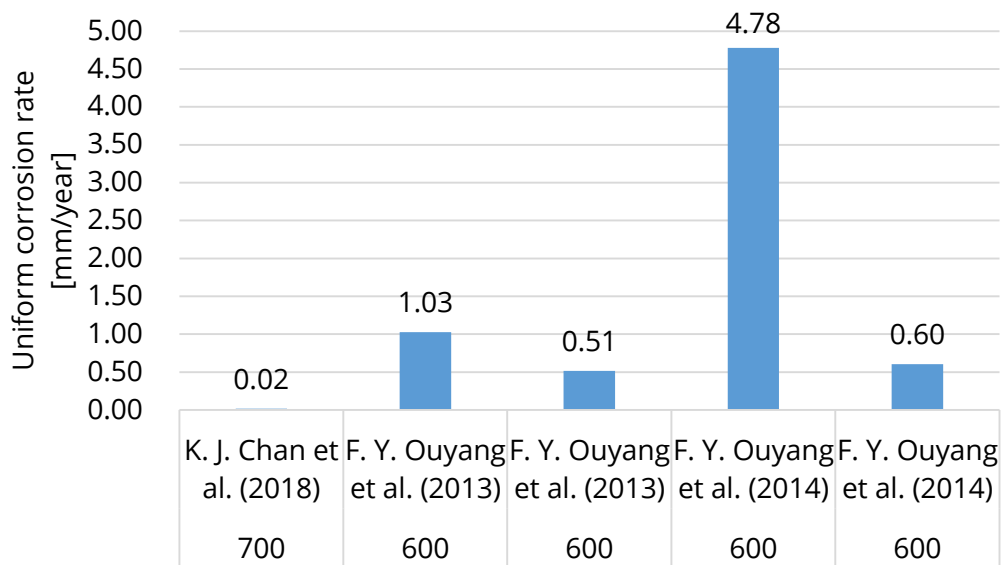


図 1-26. LiF-NaF-KF 中での重量変化から推定された純モリブデンの全面腐食速度[76, 103, 104]。参考文献下の値は、浸漬温度。

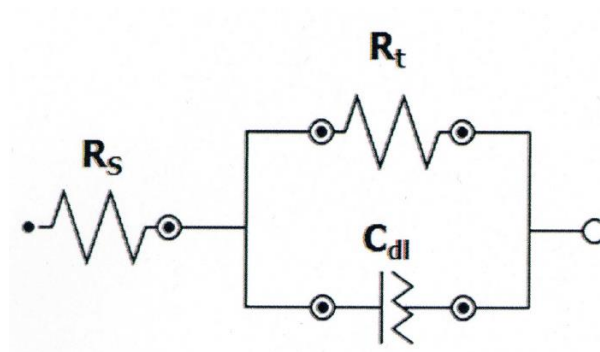


図 1-27. 純モリブデンの等価回路 [101]。

ジルコニウムは酸素との反応が速い元素として知られる。図 1-28 にその腐食速度を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼとの接触を考慮しても、熔融 LiF-NaF-KF 中での溶解速度は非常に速い[106]。LiF-NaF-KF 中に  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  が存在していると、腐食速度は低下するが、 $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  が存在していると腐食速度は増加する。 $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  や  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  濃度が 10mol% を超えてくると、その腐食速度は添加濃度とは無関係になる。 $\text{ZrF}_4$  が添加されている場合、 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$  イオンが形成され[107]、

$$\text{ZrF}_4 + 3\text{F}^- = [\text{ZrF}_7]^{3-}, \quad (1-21)$$

$\text{K}_3\text{ZrF}_7$  錯体が形成される。

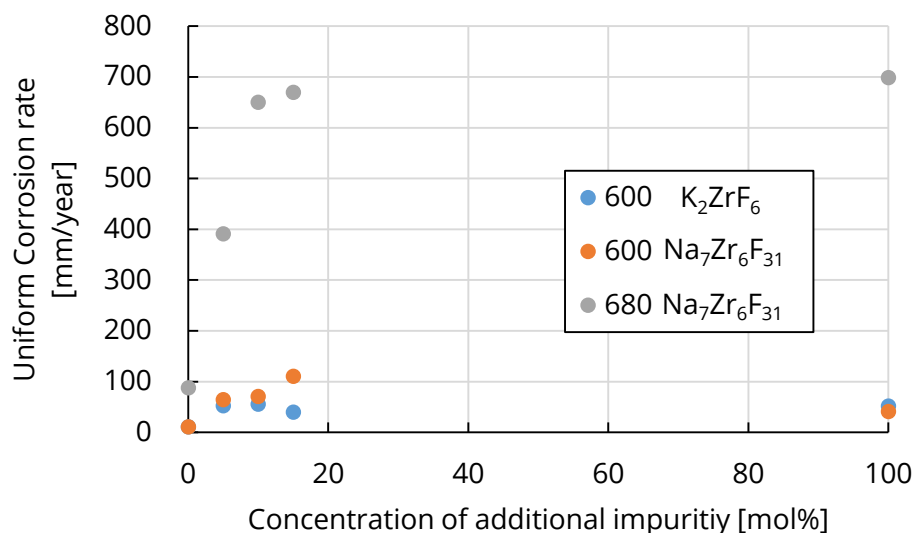
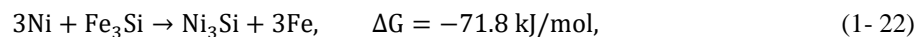


図 1- 28. 600 および 680°C の LiF-NaF-KF 中での重量変化から推定された純ジルコニウムの全面腐食速度[76, 103, 104]。注釈は、浸漬温度、添加不純物の順。添加 100% は、LiF-NaF-KF を使用していない。

ケイ素は腐食性気体の  $\text{SiF}_3$  を生成する[108]。フッ化物の生成ギブズエネルギーの序列と異なり、クロム、鉄、ニッケルの中で、最も安定なケイ素化合物を生成するのはニッケルである[83]。



グラファイトは、 $d(002)$  面の間隔が熔融塩の侵入量に応じて減少する[109]。このことから、グラファイト微細組織と熔融塩は相互作用し、グラファイトの巨視的性質に影響するとされる。グラファイト中に存在する開気孔と閉気孔のうち、熔融塩は開気孔を通じて分散する[110]。グラファイトに外力が生じている場合、グラファイト中に集積している熔融塩の大きさが比較的大きくなる[111]。グラファイトの破壊は、結晶粒が小さく結晶性が悪いグラファイトの場所と、結晶粒が大きく結晶性が良いが LiF-NaF-KF が侵入した場所から起こりやすい。

### 1.5.2. ニッケル系合金

溶融塩原子炉のために製作された Ni-16Mo-7Cr-4Fe の組成を持つ Hastelloy-N やそれを改良した GH3535 の腐食試験が、LiF-NaF-KF 中でのあらゆる金属の腐食試験の中で、最もデータ数が多い。これらの腐食機構については、後述の通り個別に述べる。溶融塩中での使用を想定するなら、高温酸化と溶融塩腐食との兼ね合いの観点から、クロムの添加量は 6-8wt% が最適である[112]。ニッケルはスウェリングが大きく[113]、また、放射化も問題となることから、核融合炉でのニッケル系合金の使用は困難である。一方で、ニッケル系合金の腐食機構は本研究で対象とする低放射化材料と共通部分が多いため、ここでは一般的な特徴について述べる。

溶融塩以外の場合の腐食も含めて、結晶粒径が大きいほど腐食速度が遅くなる[114]。溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食の場合は、結晶粒を微細化するとクロムの表面への拡散と溶解が促進される[80]。他方で、結晶粒が大きいと照射欠陥が消滅できるシンクが少ないので、合金への照射量が制限されるため[115]、粒界工学を用いた最適粒径の導出が重要である。

腐食形態としては粒界腐食が顕著である[116]。相境界や結晶粒界は溶融塩の合金内部への拡散流路にも合金添加元素の溶融塩への拡散流路にもなりえる[117]。とりわけ、クロムは粒界に沿って拡散しやすい[118]。高傾角粒界ほど粒界腐食は大きくなる[119]一方で、双晶境界のような低傾角粒界では粒界腐食は小さい[119, 120]。

金属炭化物は、腐食挙動に大きく影響を及ぼす。結晶粒界で多くみられる  $M_6C$  炭化物の量が多いと重量減少が大きい[119]。 $M_6C$  は溶解せずに安定で、結晶格子との間で局部電池腐食を促進させ、 $M_6C$  近傍での母材の腐食速度を高めるとされる。なお、 $M_6C$  はその周りの母材が溶解しきった際に脱落すると考えられる。モリブデンを含む合金中では、 $Mo_2C$  を形成するために、合金中の SiC 濃度が高いほど腐食層は厚く、腐食深さは大きい[121]。 $Mo_2C$  析出物は広範囲に分布するが腐食箇所には分布せず、代わりにボイドが存在するようになる。

第一原理計算によると、 $F_2$  は Ni(1 1 1)面上で安定に存在できず[122]、ニッケル合金の最表面で溶融塩中のフッ素はニッケル原子上よりもクロム原子上で安定に吸着するため、最表面のクロムは腐食の初期段階で溶解する[123]。これにより最表面近傍で孔食[116]、ボイド[118]やポーラス[121]、クロム欠乏層[116]が形成するものとされる。クロム欠乏層には酸化物も存在できる[116]。

タングステンを含む合金では、溶融 LiF-NaF-KF 中の鉄が合金内へ拡散する[101]。モリブデンやタングステンを含む合金では、腐食後にモリブデンやタングstenは最表面でわずかに欠乏して格子定数を減少させる[101]。合金の格子定数と組成元素についておよそその比例関係が成り立つとするヴェガード則[124]を適用すれば、

$$a \text{ [pm]} = 352.4 + 11.0 x_{Cr} + 47.8 x_{Mo} + 12.3 x_{Fe} + 44.4 x_W, \quad (1-24)$$

ここで、 $a$  は格子定数、 $x_i$  は化学種  $i$  のモル分率である。合金への添加の時点でニッケルの FCC 構造を大きく変化させないタングステンのほうが、モリブデンよりもニッケル格子か

ら欠乏しにくいとされる[101]。

熔融 LiF-NaF-KF 中の不純物は純ニッケルの場合と同様に腐食速度や機構を変化させることがある。合金最表面のクロムはフッ化水素からフッ素イオンを解離しながら溶解するため、溶存水分は合金の腐食を促進させる[123]。O<sup>2-</sup>も合金中のタングステンとクロムの消失に影響しているとされる[125]。一方で、溶存純テルルや EuF<sub>3</sub> は合金の腐食速度を低下させる傾向にあり[82]、これらの物質は合金中へ侵入しない[126]。

ニッケル中で拡散に必要なエネルギーは、モリブデンが 2.74 eV、タングステンが 3.06 eV、クロムが 3.01 eV であり[127, 128]、900°C から 1500°C の間で頻度因子  $D_0$  はモリブデンが  $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 、タングステンが  $1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、クロムが  $5.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  である[128, 129]。すなわち、モリブデンやタングstenはクロムよりもゆっくりと拡散する。また、最表面の空孔が主にクロムによって満たされるために、腐食反応が持続する[101]。

以上をまとめると、熔融 LiF-NaF-KF 中での腐食機構は次のように書ける[101]。

- (1) 最表面の金属原子が熔融 LiF-NaF-KF 中の不純物と反応し、空孔を残す。
- (2) バルクの金属原子が表面方向に拡散して空孔を埋める。このとき、拡散速度はニッケル中の拡散で決まる。

このように合金表面近傍での微細腐食機構が重要となるため、重量変化よりも腐食深さの方が熔融 LiF-NaF-KF 中での腐食速度を評価するのに適切であるとされる[82]。

Hastelloy-N と GH3535 については、次以降で詳細に述べるが、これらの腐食機構は次のように要約される。

- (1) 高傾角粒界を伝って拡散したクロムが最表面で溶解して粒界腐食が生じる。
- (2) 結晶粒界を拡散できるクロムが尽きた後は、全面的な脱成分腐食が生じる。このとき、粒内と析出物との間で局部電池が生じるなら、粒内の腐食が一層加速される。

#### 1.5.2.1. Hastelloy-N 合金

1950 年代に“INOR-8”としてアメリカのオークリッジ国立研究所で製作された合金である[112]。熔融塩炉向けに作られた合金ということもあって、現時点で熔融 LiF-NaF-KF 中での腐食データが最も多い。表 1- 5 に Hastelloy-N の標準組成を示す[130]。649°C から 1204°C の間に昇温されると、M<sub>6</sub>C 型や(Ni,Fe,Co)<sub>3</sub>(W,Mo,Cr)<sub>2</sub> 型の金属間化合物が母材に分散する[131],[132]。M<sub>6</sub>C と γ-ニッケル相は Cr<sub>6</sub>Mo<sub>21</sub>Ni<sub>20</sub> 相を形成する[133]。モリブデンはニッケルの金属間化合物である μ 層を形成して耐食性を高める一方で、クロムが豊富な粒界の析出物と局部電池を形成し、析出物の溶解を促進する可能性がある[98]。合金中の鉄はクロムとともにフェロクロムとして存在している。Mo<sub>3.5</sub>(Fe,Ni,Cr)<sub>3.5</sub>C<sub>3</sub> のような M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> や M<sub>2</sub>C といった析出物が生成する[82]。M<sub>2</sub>C では Mo が比較的豊富であり、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> では Cr が比較的豊富である[134]。炭化物層としては MoMC (M=Ni, Cr, Fe)が支配的である[82]。

全面腐食速度は図 1- 29 や図 1- 30 に示すように 0.01mm/year を切る場合と切らない場合とがある[77, 81, 90, 103, 104, 119, 121, 135–137]。主たる原因は熔融 LiF-NaF-KF 中の不純物



量と考えられる。全体的な傾向として、温度が上昇するほど耐食性が上がっている。704°Cから 871°Cにかけて良い耐食性を示すが、機械特性は悪い[101]。図 1-31 に示す熱力学計算によると、620°C付近を境に、低温になるほどフッ化ニッケルが安定だが、高温になるほど酸化ニッケルが安定である。このことから、高温では溶存水分と反応して生成した酸化ニッケルが最表面に安定に存在していると考えられる。図 1-32 に示すように、実際に等価回路は、酸化膜を考慮したランドルズ型であり、腐食の律速過程は電荷移動律速である[81]。一方で、局部腐食速度は温度が上昇するほど大きくなる[82, 90, 142, 121, 135–141]。これは次に述べる浸漬初期の粒界拡散に律速される粒界腐食がより活性化するためと考えられる。

図 1-30 や図 1-34 に示す通り、浸漬時間が長くなるにつれ、腐食速度は低下する[77, 81, 137–142, 82, 90, 103, 104, 119, 121, 135, 136]。浸漬直後は酸化剤の物質輸送に律速される最表面元素の溶解が律速である[143]。溶融塩中のクロム濃度は、最表面をゼロとして、1次元拡散方程式の解で表現できる。浸漬後 100 から 200 時間にかけては孔食[104]が生じるとともに高傾角粒界が腐食する[132, 135]。結晶粒界はエネルギーが高い状態にあり、粒内に比べ化学的反応性が高く[104, 135]、合金中のクロムが急速に拡散する場所と考えられている[132]。クロムの合金外への拡散で生じた空孔が凝集すると、結晶粒界に沿ってボイドが形成される[73, 74, 133, 144]。一方で、浸漬後 500 から 1000 時間にかけては、粒内からの溶解が大きくなって全面腐食の様相を示す[74]。クロムやマンガン、モリブデンは結晶粒界で析出物を形成し[74, 135, 137]、合金全体の耐食性を高めると考えられる。表面近傍の元素のうちでは、クロムやモリブデン、鉄などの反応性の高いものから溶解し[73, 104, 135, 145]、欠乏層や小さなボイドが生じて格子定数が小さくなる[136]。特に、モリブデンは、粒界腐食よりも全面腐食の影響を受けやすい[146]。バルクから拡散してくるモリブデンと母元素のニッケルは結果的に表面近傍で豊富になる[137]。ニッケル中の拡散係数[99, 147, 148]を比較すると、クロムとモリブデンの拡散速度はいずれも粒界のほうが粒内よりも速い。この計算結果は、表面近傍では粒界から先に腐食し、その後粒内の腐食が顕著になるという事実と合致する。反応性の高い元素が溶解した後は、例え水分量の多い溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中へ浸漬し直したとしても腐食速度は増加しない。以上のことから、浸漬初期の表面近傍のクロムの欠乏が全体の腐食速度に大きく影響すると考えられる。

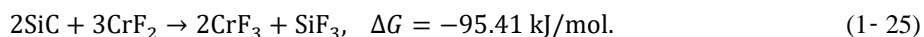
溶融塩中で 400rpm の速さまで攪拌され表面で流動が起こっているような場合でも、腐食速度は流動がない場合とほとんど変化していない[81]。このことから、浸食の影響はそれほど大きくないと考えられる。

溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中へ水分が混入すると、塩の酸化力が上昇して腐食速度が増加する[103]。高純度の溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中では、温度よりも不純物濃度による腐食への影響が大きい一方で、水分濃度が多くなると、不純物濃度よりも温度による腐食への影響が大きくなる[103]。純テルルは、溶融塩炉の核分裂生成物質でとりわけ問題視されており、粒界腐食や脆化を引き起こす[100, 149]。鉄やモリブデンは純テルルと共存した場合に欠乏しやすくなる。欠乏層に純テルルが合金内へ侵入することはないが、フッ素は侵入する。 $\text{CrF}_3$  は、溶存していて

もニッケルやモリブデンの電気化学的溶出を促進しないと熱力学的に判断される[137]。 $K_3CrF_6$  や  $K_3MoF_6$  は、溶解したクロムやモリブデンが腐食面に集積して、合金内のクロムやモリブデンが粒界から合金外へ拡散するのを妨げる[141]。

ニッケルを塗装した場合、腐食面は常に全面腐食する[132]。塗装部と母材の界面には円柱状の樹状突起が熱流束の方向と垂直な面に形成される。これは濃度勾配と温度勾配がある中でレーザー被覆を行った際に塗装部が急激に凝固したために生じる[150, 151]。腐食後は塗装部と母材の界面が判別できなくなるが、小さな穴は複数見られるようになる[132]。コバルトを塗装した場合、腐食面は常に全面腐食する[132]。腐食前には  $\gamma$ -コバルトと  $Cr_2O_3$  が見られたが、腐食後には  $\gamma$ -コバルトのみになる。塗装部と母材の界面には典型的な円柱状の樹状突起が観察できる。 $AlN$  を塗装した場合、腐食面は常に全面腐食する[133]。 $AlN$  と  $M_6C$  の相が生成する。 $AlN$  格子の中には、Hastelloy-N と同様の化学組成を持つ場所があり、Hastelloy-N 基質からの拡散があることが分かる。腐食後にも  $AlN$  と Hastelloy-N の間の強力な金属結合は維持された。SS316L と接触させた場合、腐食痕やボイドは見られないが、SS316L 由来の鉄が表面で豊富になる[136]。このとき、ニッケルと鉄は  $Fe_3Ni_2$  の層を形成しているとされる。鉄豊富層と母材との間で明確な境界は見られないが、境界周辺にはモリブデンが豊富な層が見られる。

$SiC$  セラミクスと同時に存在する場合、 $SiC$  の腐食は加速される[152]。これは次の  $Cr^{2+}$  の還元による  $Cr_7C_3$  の生成のためとされる。



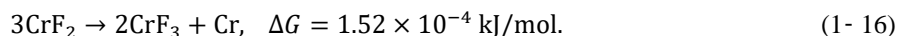
他の材料との共存については未解明な部分も多い。まず、電気的接触の有無にかかわらず、グラファイトるつぼの方がアルミナるつぼよりも腐食を引き起こしやすい[141]。グラファイトるつぼと電気的に接触しない場合、 $Cr_7C_3$  がグラファイトるつぼ上に生じる[153]。これは、式(1-14)によりクロムが溶融塩中へ溶出し、



次に、溶出したクロムがグラファイトるつぼ上で式(1-15)を引き起こしたためである[153]と考えられている。



純クロムの項で論じたように、



この反応は起こりにくい反応であるため、実際には  $[CrF_6]^{3-}$  錯イオンが関与していると考えられる。同様の現象は Inconel-800H の腐食においても観察される[77]。

表 1- 5. Hastelloy-N の標準組成[130]。Bal.は調整元素。

Ni	Mo	Cr	Fe	Si	Mn	V	C	Co	Cu	W	Al+Ti
71			4	1	0.8	0.5		0.2	0.35	0.5	0.5
Bal.	16	7	max.	max.	max.	max.	0.06	max.	max.	max.	max.

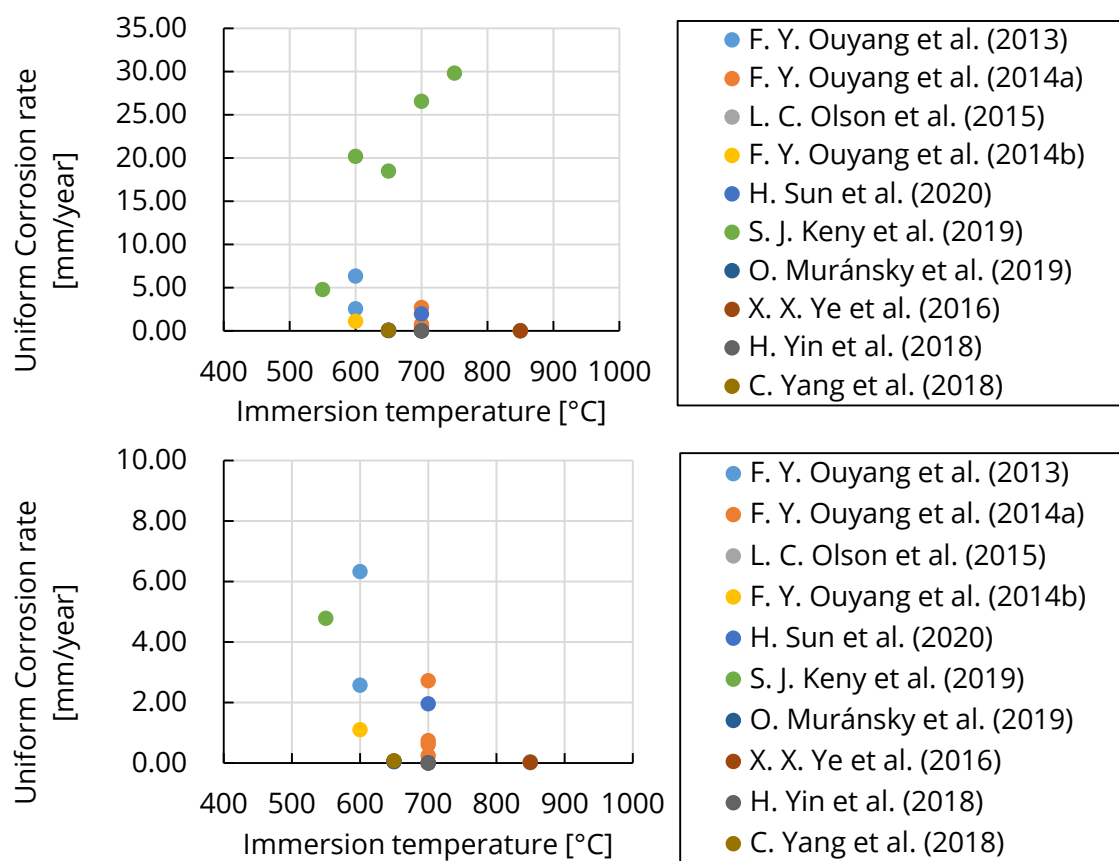
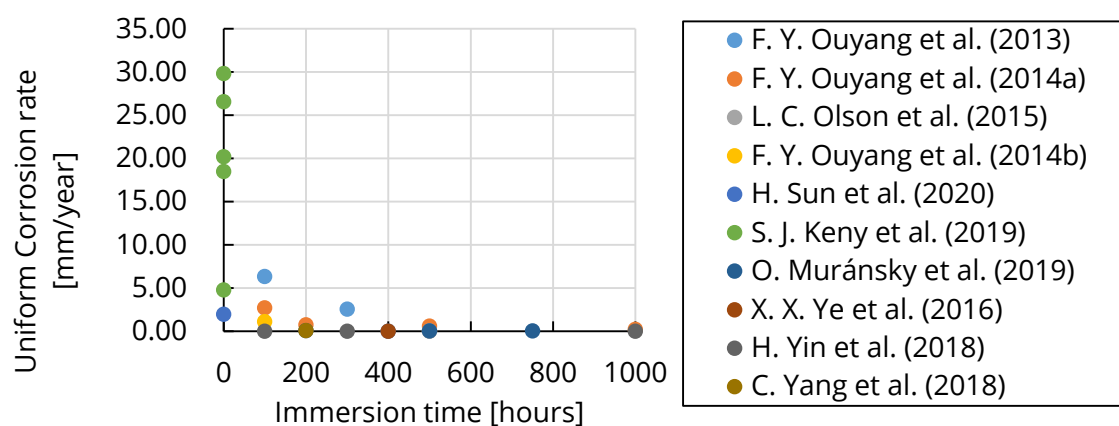


図 1- 29. 重量変化や腐食電流から推定された Hastelloy-N 合金の全面腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響[77, 81, 90, 103, 104, 119, 121, 135–137]。



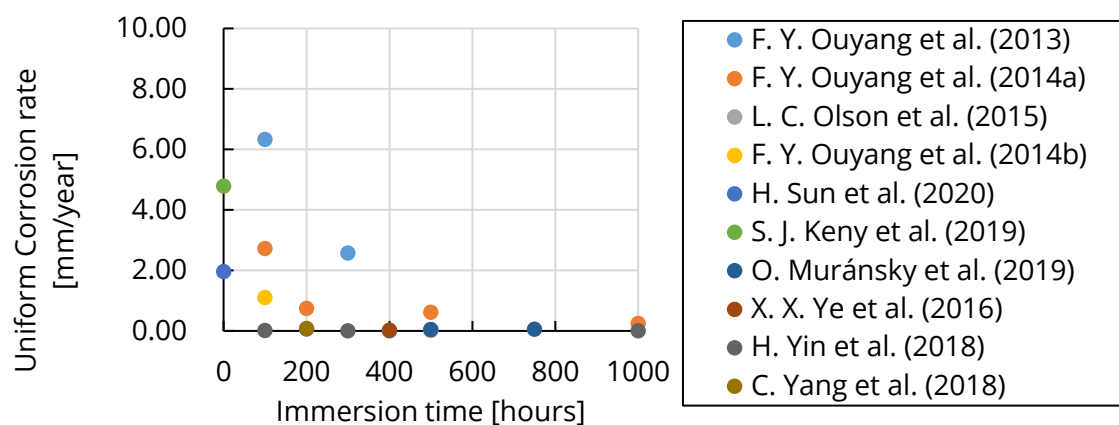


図 1- 30. 重量変化や腐食電流から推定された Hastelloy-N 合金の全面腐食速度に浸漬時間が及ぼす影響[77, 81, 90, 103, 104, 119, 121, 135–137]。

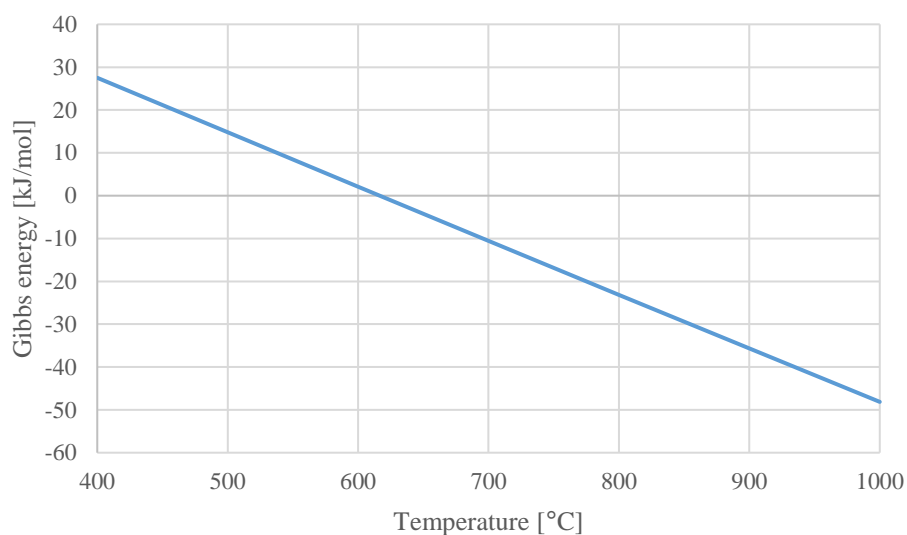


図1-31.フッ化ニッケルと酸化ニッケルの反応 “ $\text{NiF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + 2\text{HF}$ ” のギブズエネルギーに及ぼす温度の影響。

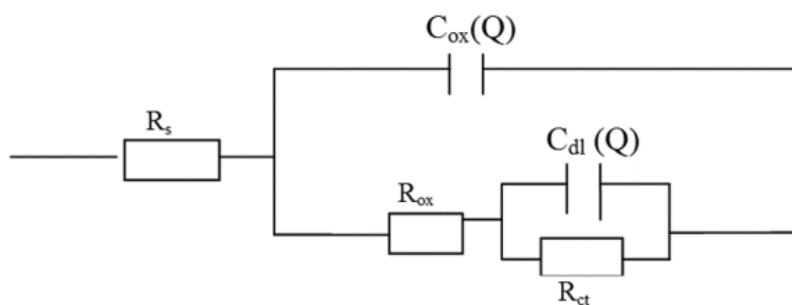


図 1- 32. Hastelloy-N の等価回路 [81]。

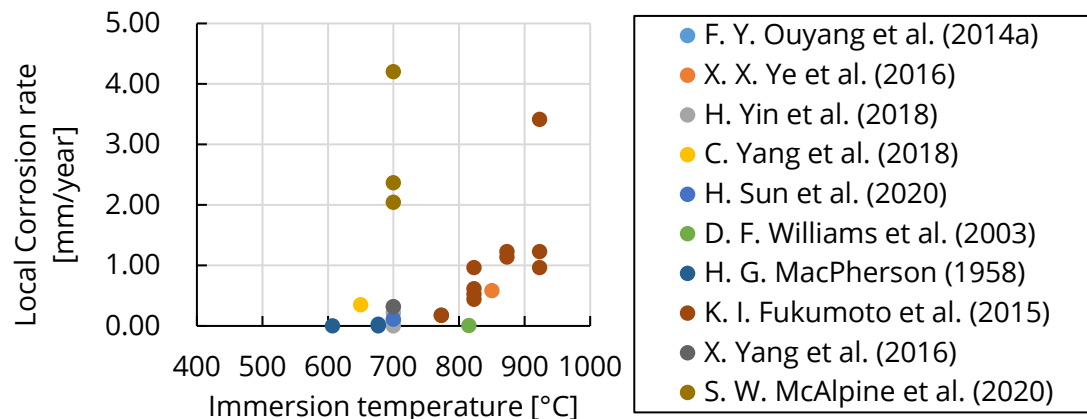


図 1- 33. Hastelloy-N 合金の局部腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響[82, 90, 142, 121, 135–141]。

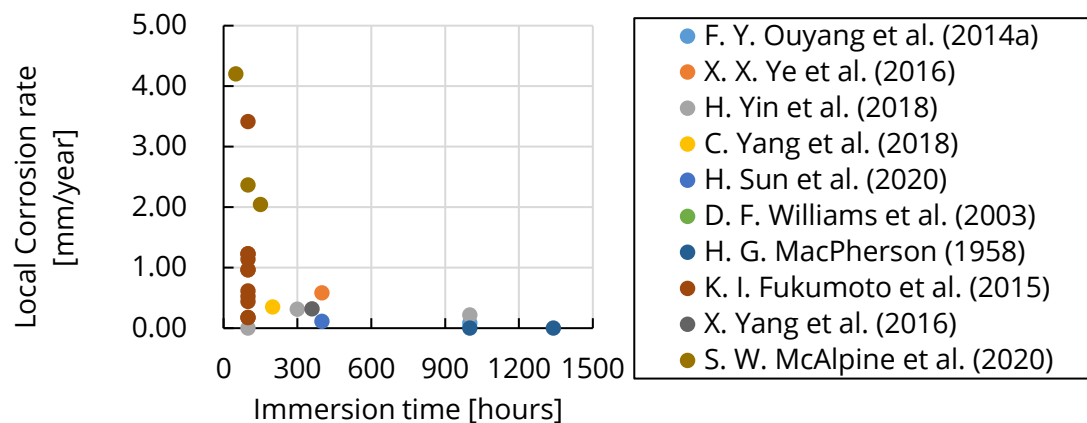


図 1- 34. Hastelloy-N 合金の局部腐食速度に浸漬時間が及ぼす影響[82, 90, 142, 121, 135–141]。

### 1.5.2.2. GH3535 合金

中国で組成が再検討された Hastelloy-N 合金である。Hastelloy-N 合金とは同様の腐食傾向を示すと考えられ、いくつかの論文では同様のものとして扱っているが、他方で別の合金として扱っている論文もあるため、敢えて別のセクションに記載することにした。

全面腐食速度は、図 1- 35 に示すように、すべての実験結果で 0.1 mm/year を下回っている[119, 153–158]。構造材料としての適性が示唆されるが、予め熔融 LiF-NaF-KF 中の不純物をよく除去した結果であることは、他の合金と比較する際に注意が必要である。温度が上昇するにつれ耐食性が向上するのは、Hastelloy-N 合金と同様の傾向である。図 1- 36 に示すように、現時点で浸漬時間と腐食速度に相関は認められない。一方で、局部腐食速度は、図 1- 37 に示すように条件次第で大幅に値が異なる[83, 153, 157–162]ものの、同じ系で実験した場合に温度の上昇に伴う腐食速度の増加が認められる。また、図 1- 38 に示すように浸漬時間

が長くなるにつれて、腐食速度が小さくなる傾向にある。これらのことから、Hastelloy-N 合金の場合と同様に、表面近傍では粒界から先に腐食し、その後粒内の腐食が顕著になる（ほとんど腐食しなくなる）と考えられる。

Hastelloy-N 合金の場合と同様に、合金元素の欠乏は高傾角粒界近傍で頻繁に生じる[156]一方で、低傾角粒界や転位の影響は副次的である[156]。クロムがニッケル格子中を拡散するための活性化エネルギーは、低 $\Sigma$ 値のバルク（ $\Sigma 1$ ）が 0.81eV、 $\Sigma 3/(111)$ 結晶粒界（双晶境界）が 0.61eV であるのに対し、高 $\Sigma$ 値の $\Sigma 9/(221)$ 結晶粒界が 0.09eV であり[163]、高傾角粒界はクロムが非常に速く移動できる拡散パスとして振る舞う[73, 160, 164]。溶融 LiF-NaF-KF への溶解により合金元素の拡散は促進される[156]ので、腐食後の双晶粒界ではクロムが豊富なままであるが、高傾角粒界ではクロムの欠乏が進行する[164]。その結果、高傾角粒界を中心に、孔食やボイドが生じる[161]。双晶境界には炭化物が析出しない[165]が高傾角粒界には析出することは、高傾角粒界の腐食を大きくする要因となる[156]。この炭化物は、モリブデンが豊富で[160, 161]、一般的なニッケル-モリブデン-クロム合金の特性から、 $\text{Mo}_2\text{C}$  とされる。

Hastelloy-N 合金の場合と同様に、浸漬初期の粒界腐食が穏やかになった後は、腐食機構が変化する。結晶粒界以外の場所でも、最表面近傍では、クロムが合金外部へ拡散したことによって残った空孔の凝集により、ボイドとクロムの欠乏層が生成する[166][167]。クロム以外にも、ニッケル、モリブデン、および炭素は欠乏する[161]が、鉄は豊富になりバルクで欠乏する[160][161]。また、多くの炭化物とニッケルの $\gamma$ 相（FCC 構造）[167]、粒状または層状の腐食生成物が確認できるようになる[161]。クロムの母材内の拡散が腐食の律速過程と考えられる。図 1-39 に示すように、等価回路は単純化されたランドルズ回路であり、律速過程は電荷移動反応である[166]。このことから、母材と  $\text{M}_6\text{C}$  炭化物との間での局部電池腐食はそれほど大きくないとされる。これは、 $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CrF}_3$  が溶融 LiF-NaF-KF 中へ添加された場合も変わらない。

溶接部の微細構造には母合金よりも多くの塑性変形（転位）が見られる[156]。結晶粒界や転位は新たな結晶が形成するための核形成場所となる（再結晶しやすくなる）[156]。このことから、溶接部の微細構造は熱力学的により不安定で、再結晶しやすいと考えられる。溶接の過程では化学組成の変化はそれほどないものの、微細構造[168–170]や 2 次の相（炭化物、酸化物、金属間化合物など）の析出と分布[67, 160]は大きく異なる。溶接金属の微細組織は大きく細長い結晶粒である一方で母合金は小さく等方的な結晶粒である[156]。析出物は  $(\text{Ni}, \text{Mo}, \text{Cr})_6(\text{Si}, \text{C})$  である[171]。母合金の  $\text{M}_6\text{C}$  析出物は圧延方向に平行に分布するが、溶接部ではより大きさが小さく一様に分布する[156]。溶接部と母材とは局部腐食を引き起こす。局部腐食速度は、カソードとアノードの間の接触面積に比例する[172]。局部腐食によるアノード側の腐食の促進効果を表す  $\gamma$  は、次の式で評価される[173]。

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial f} = \frac{\beta_{c2}}{\beta_{a1} + \beta_{c2}} \times \frac{1}{f(1-f)}. \quad (1-26)$$

ただし、

$$f = \frac{S_B}{S_A + S_B}, \quad (1-27)$$

ここで、 $\beta_{a1}$  と  $\beta_{c2}$  はそれぞれアノードとカソードの Tafel 勾配であり  $S_A$  と  $S_B$  はアノードとカソードの面積である。溶接部分の面積が母材よりも小さい場合は、溶接部分の腐食はより深刻となる。母材と溶接部分は非一様に溶解し、鉄やクロムの欠乏層が生じる。溶接部にも母材にも共通するのは、高傾角粒界でクロムの濃度が高いこと[156]であり、クロムの欠乏は質量減少の主要因であるとされる。

ヘリウムイオンを照射した部分は腐食が大きく、クロムの欠乏層や鉄の豊富層の形成[174]、粒界腐食を促進させる[175]。照射により、原子空孔の集合体であるボイドが形成される[162]。中でも、ヘリウム原子が充填されているものはヘリウムバブルと呼ばれる。ヘリウムバブルは「移行と凝集」[176]と「オストワルド熟成<sup>13</sup>」に従って[176–179]、巨大なキャビティ（ボイドやバブルの集合体）へと成長する。ヘリウムバブルが存在する層と腐食面の境界上には多くのキャビティが顕著となる[175]。バブルが存在する層の厚さは次式で計算できる[174]。

$$x = \sqrt{2D_{\text{He}}t}, \quad (1-28)$$

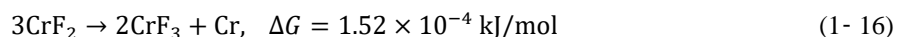
ここで、 $x$  は拡散距離、 $D_{\text{He}}$  はヘリウムの拡散係数、 $t$  は拡散時間である。合金表面やボイドはシンクとなって照射欠陥、ヘリウム原子、ヘリウムバブルを吸収し、表面近傍でのヘリウムバブルの成長を阻害する[175]。結果として、最も照射と腐食が激しい箇所では巨大なバブルは観察できない。微細組織中のヘリウム原子やヘリウムバブルが存在や拡散により、腐食域が広がる[175]だけでなくクロムの欠乏層も広がる[174]。バブルと溶融 LiF-NaF-KF の界面が破壊されると、溶融 LiF-NaF-KF はバブル内へ浸透できるようになるので、溶融 LiF-NaF-KF と合金の間の接触面積が増加し[174, 175]、腐食が促進される。照射後は、ニッケル格子中に  $\text{Ni}_2\text{Si}$  が析出する[174]。ケイ素自体はバブルの有無によらず一様に分布しており、溶融 LiF-NaF-KF へ溶解して欠乏する際に局部腐食により他の元素の溶解を促進する。 $\text{Ni}_2\text{Si}$  が溶融 LiF-NaF-KF と接触すると、母材との電気化学ポテンシャルの差によって局部電池腐食が生じる。

合金中に 0.05% のイットリウムを添加した場合、表面の腐食層近傍にイットリウム豊富層が形成される[154]。さらに、小さなモリブデン炭化物が豊富な析出物が分散する。しかし、過剰にイットリウムが添加されると、 $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$  が形成されてしまい腐食速度が増加する。 $\text{Mo}_2\text{C}$  は粗大化し主に結晶粒界に分布するようになる。ニッケルの塗装を行った場合、ニッケル側は拡散されたクロムによる粒界腐食が深刻であるが、GH3535 側はわずかに全面腐食するだけである[73]。堆積・合金界面にそって、数多くのボイドが形成される[167]。クロムや鉄は合金からニッケルへ向かって拡散する。塗装による腐食の低減は低傾角粒界の調整よりも

---

<sup>13</sup> 小さなバブルが選択的に吸収され、大きなバブルのみが成長する現象である。バブル以外に結晶の成長過程においても見られる。アイスクリームが古びるほど食感がざらざらになる原因である。

効果的である[73]。ニッケル塗装と母材の間に CrN を挟んだ場合、腐食後のニッケル塗装は、表面が変容するだけで内部は連続的で CrN/ニッケル塗装面もしっかりと固着する[73]。CrN の層内も連続的で母材にしっかりと固着する。合金・塗装界面にボイドは観察されず、合金からニッケルへのクロムと鉄の拡散は CrN により完全に遮断される。電位が外部から変更されていると、ボイドが大きくその密度が高くなる[153]。また、グラファイトが周囲にある場合、グラファイト上に  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  が形成される。



Hastelloy-N と同様に、この反応は起こりにくい反応であるため、実際には  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  錯イオンが関与していると考えられる。また、脱炭素化を行った表面近傍では、 $\text{M}_2\text{C}$  型の炭化物が形成しており[161]、この原因は最表面にグラファイトのつぼから生じた炭素が付着し、最表面とバルクとの間に炭素の勾配が大きくなったためと考えられる。

熔融 LiF-NaF-KF 中へ水分を過剰に含む場合は、クロム富化層（主に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）がボイドと共に形成される[166]。 $\text{CrF}_3$  の LiF-NaF-KF への添加は腐食を加速させる。これは、式(1-15)により、合金中の Cr が溶出するためと考えられる。



$[\text{SO}_4]^{2-}$  イオンが塩中に存在するとき、Cr の酸化・溶解が促進される[180, 181]。700°C の熔融 LiF-NaF-KF 中では次の反応が生じたものと考えられる。



溶接部と母材とでは、この  $[\text{SO}_4]^{2-}$  による腐食の様相は同程度である[158]。化学蒸着により生成した SiC (CVD SiC) とともに浸漬した場合、通常の不純物によるものとは異なる腐食機構により腐食速度は最初期に増加し、その後不純物由来の腐食によりゆっくりと一定速度に近づく[40, 137, 143]。電氣的絶縁の有無によらず腐食は悪化する[160]。合金からの欠乏が原因で、腐食後の格子定数は低下する[90, 182]。 $\text{M}_6\text{C}$  や  $\text{M}_{12}\text{C}$  炭化物が形成される[160]。 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  の形成は、CVD SiC と腐食生成物との反応に起因する。合金内へ侵入したケイ素は主に SiC の形をとり、一部は  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  を形成する。フッ化物塩中のケイ素は  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  の形で溶存するか  $\text{SiF}_4$  の形で気体となる。

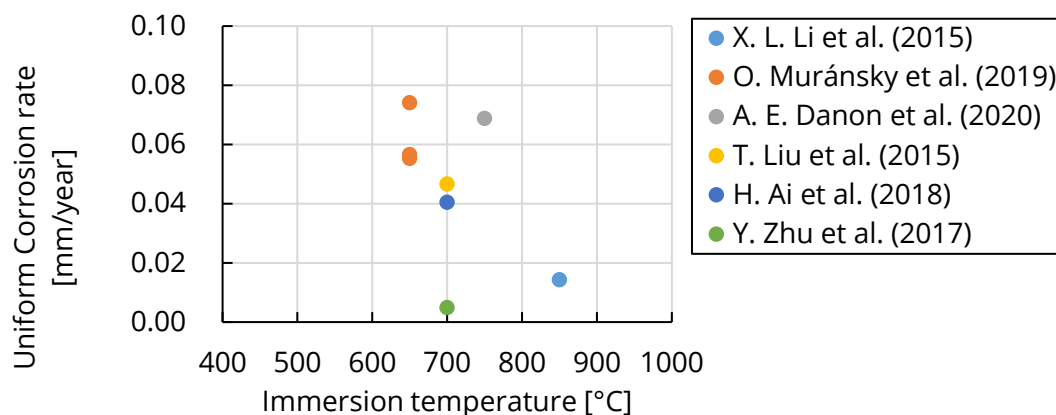


図 1-35. 重量変化から推定された GH3535 合金の全面腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響



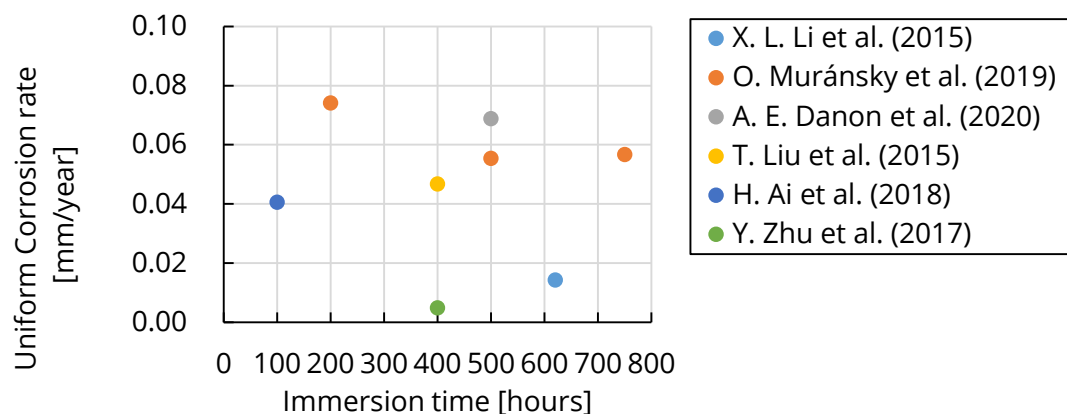


図 1- 36. 重量変化から推定された GH3535 合金の全面腐食速度に浸漬時間が及ぼす影響。浸漬温度は、図 1- 35 参照。

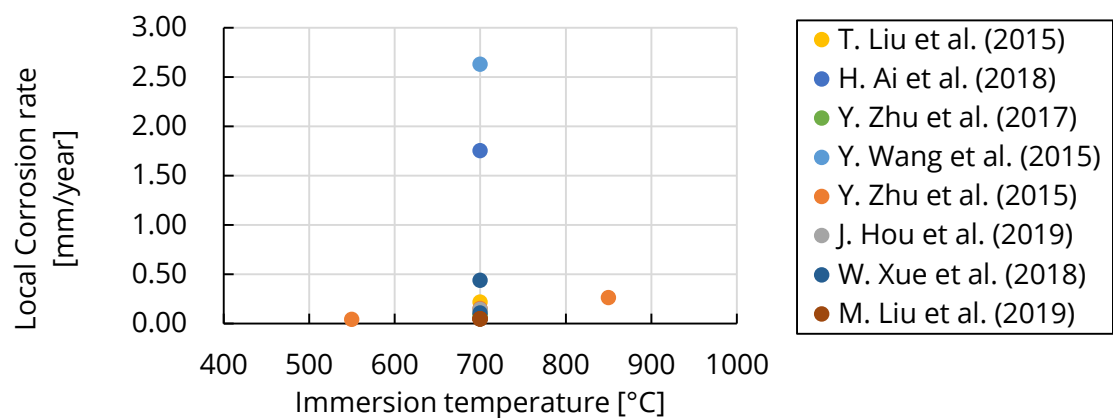


図 1- 37. 腐食深さから推定された GH3535 合金の局部腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響

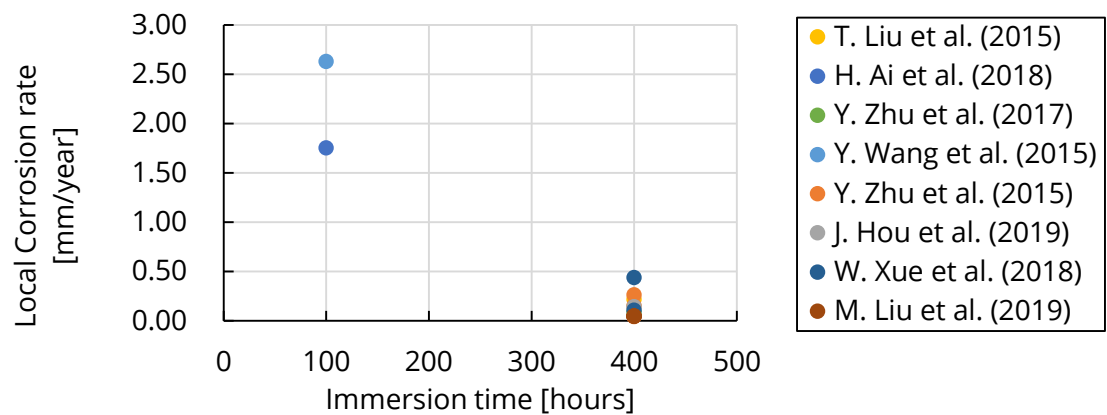


図 1- 38. 腐食深さから推定された GH3535 合金の局部腐食速度に浸漬時間が及ぼす影響。浸漬温度は図 1- 37 を参照。

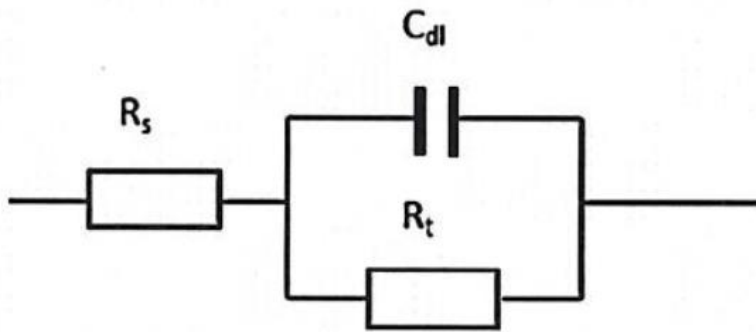


図 1- 39. GH3535 の等価回路 [166]。

### 1.5.3. 鉄系合金（鋼）

核融合炉では放射化とスウェリングの観点から、ニッケル系合金の使用が忌避される。そこで、構造材料として鉄系合金（鋼）の使用が検討されてきた。このうち、熔融 LiF-NaF-KF 中の腐食について最も研究されてきたのは、SUS316L と JLF-1 鋼であるため、これらは、後述のように個別に説明する。

SUS304 鋼にニッケル塗装を施した場合、欠陥等は生じないが、表面近傍で鉄が豊富となる[183]。

Fe-17Cr 鋼（B439 鋼）は、クロム酸化物層を形成し、クロム欠乏層も生成する[184]。腐食生成物は  $K_2NaCrF_6$  に近い組成を持つ。溶解が起こった場所へ熔融 LiF-NaF-KF は浸透でき、クロム炭化物は熔融 LiF-NaF-KF 中へ溶解しやすいため、熔融 LiF-NaF-KF は、最初にクロム炭化物が豊富な結晶粒界へ浸透する。続いて、最表面で不純物水分が酸化し、表面近傍の結晶内や結晶粒界からクロムなどの活性な元素が溶解して合金中にボイドが形成される。表面のクロムが欠乏すると、バルクのクロムは濃度勾配に駆動されて拡散する。このとき、空孔拡散機構に従ってクロムは拡散する。結晶粒界ほどクロムの拡散速度は大きい。過剰な空孔は、表面近傍や結晶粒界に集中してボイドへと成長する。図 1-40 に示すように、等価回路は、ランドルズ型回路に被膜を仮定したもので表現できる[184]。LiF-BeF<sub>2</sub> 中では、SUS430 鋼（Fe-17Cr 鋼）の最表面にクロムが集積する[185]。スピネル型の酸化物が表面に形成され、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe(Fe,Cr)_2O_4$ 、 $Fe_2O_3$  などがクロムの欠乏層の下に生じる。バルクのクロムはクロム欠乏層へと拡散する。最表面の酸化物層には腐食抑制効果があるとされる。

図 1- 41 に、24Cr-ODS 鋼の等価回路を示す[186]。クロムやケイ素の添加量が多いと、電荷移動抵抗  $R_{ct}$  が小さくなる。このことは、クロムやケイ素の添加量が多いほど耐食性が下がることを示唆する。ワールブルグインピーダンスが存在する回路は、拡散に支配される。ODS 鋼のワールブルグインピーダンスは、ほとんどインピーダンス曲線上に登場せず、またその大きさも電荷移動抵抗のものに比べ 2 桁小さい。このことから、熔融 LiF-NaF-KF の流動は腐食にほとんど影響しないとされる。ただし、この実験結果は浸漬初期のものであり、

長時間浸漬により最表面が変化することでワールブルグインピーダンスが大きく影響してくる可能性がある。

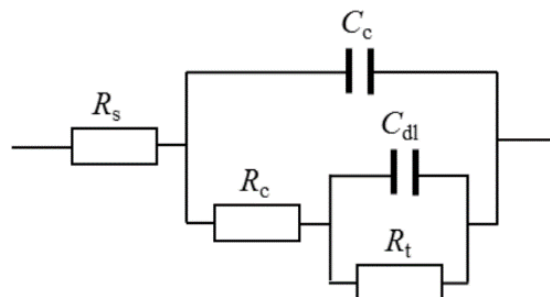


図 1- 40. 17Cr 鋼の溶融 LiF-NaF-KF 中での等価回路[184]。

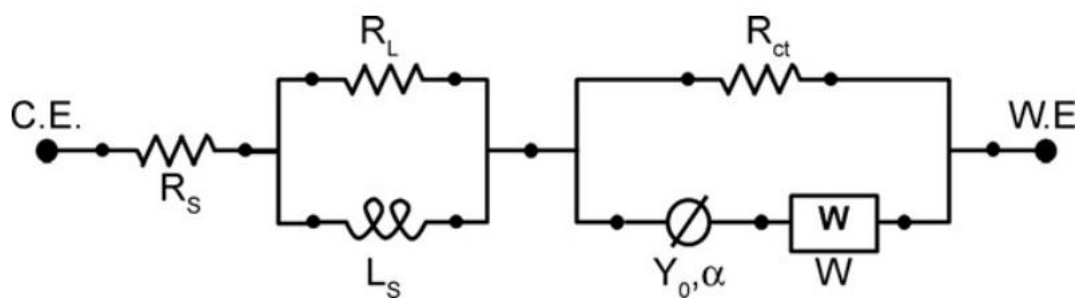


図 1- 41. 24Cr-ODS 鋼の溶融 LiF-NaF-KF 中での等価回路。

### 1.5.3.1. SUS316L

SUS316L はおおまかに Fe-18Cr-12Ni-2Mo の組成を持つオーステナイト系ステンレス鋼である。SUS316 と比較して、溶接部で問題となるクロム炭化物の析出を低下させるために、炭素量が低く抑えられている（SUS316L の L は Low Carbon の意味）。

図 1-42 に重量変化あるいは電気化学測定により得た全面腐食速度を示す。浸漬温度と腐食速度には相関が無いように見える。図 1-43 に浸漬時間に対する全面腐食速度を示す。浸漬時間が長いほど、腐食速度は小さい。図 1-44 に局部腐食速度を示す。温度が高いほど、局部腐食速度は小さい。図 1-45 に浸漬時間に対する局部腐食速度を示す。全面腐食速度と同様に、浸漬時間が長いほど局部腐食速度も小さい。

腐食形態は、粒界腐食である[75, 82, 136]。腐食の感受性が高いのは、 $\gamma$ -オーステナイトの結晶粒界と  $\delta$ -フェライトである[187]。 $\delta$ -フェライトではクロムが豊富である。500°Cから800°Cにかけての温度で、クロムは鋭敏化し、高傾角粒界や幾何学的に必要な (Geometrically necessary; GN) 転位を移動する[188]。このとき、鋭敏化領域周囲のクロムの欠乏域はアノードとなって局部電池腐食を引き起こし、鉄のフッ化[189]による溶解を促進する。結晶粒界

では、クロムやマンガンが欠乏する一方で、鉄は豊富になる[137]。鉄やマンガン、モリブデンの析出物が結晶粒界に析出する[137]。結晶粒界周辺には鉄の欠乏層や鉄－ニッケル合金の一種であるカマサイト、 $\text{Fe}_2\text{C}$  炭化物も観察される[136]。

最表面近傍ではクロムが欠乏する[136, 190]。ボイドが形成され、これには結晶粒界の析出物が関連する。長時間浸漬は焼きなましに酷似した状態になる。析出物は  $\sigma$  -  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{Cr,Mo})_2$  の相であり、クロムを多く含むため腐食が起こりやすい。最表面には、エメラルドグリーン色の  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$  が形成される[191]。

高温部はアノードとなって低温部はカソードとなるという一般的な傾向はそのまま当てはまる[192]。高温部ではモリブデンが豊富な化合物が形成される。

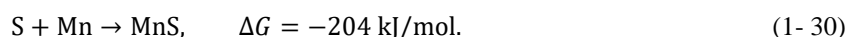
圧延により、腐食量は増加する[187]。これは、結晶粒界（特に、クロムが拡散しやすい高傾角粒界）や転位などの拡散パスが増加するためである。また、溶接部におけるピンホールは  $\text{LiF-NaF-KF}$  が漏れ出す原因となる[108]。

Hastelloy-N と接触していても、粒界腐食が見られる[136]。その度合いは接触が無いものよりも激しい。結晶粒も腐食の影響が深刻となる。局部電池腐食が起こり、SUS316L から Hastelloy-N に向けて鉄の物質輸送が生じる。クロムと鉄、いずれの欠乏を顕著となる。 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  析出物の存在を除けば、鉄とクロムは同程度に脱成分化する。すなわち、腐食による相変態は起こらずオーステナイトが維持される。グラファイトとともに浸漬した場合、ボイドが大きくなる[190]。 $\text{SiC}$  とともに浸漬された場合、最表面に  $\text{CrFe}_8\text{Si}$  層が生成する[83]。

水分を含むガスと溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  が接していた場合、粒界腐食はより深刻となる[193]。溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中にテルルや  $\text{EuF}_3$  が添加されている場合、腐食は低減される[82]。 $[\text{SO}_4]^{2-}$  が添加された場合、孔食を伴う粒界腐食が生じる[194]。このメカニズムは、式(1-29)で説明できる。



また、結晶粒界では、 $\text{MnS}$  のような硫黄とマンガンの析出物が生じる。



$\text{MnS}$  周囲の母材がアノードとなり、 $\text{MnS}$  自体がカソードとなる。この鋼に含まれる  $\text{MnS}$  は、水溶液系でも深刻な腐食を引き起こす物質として知られている[195–201]。

**SUS316** の場合は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成される[202]。一方で、溶存酸素濃度が高くなると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{LiCrO}_2$  が生成される。鉄の価数が異なるのは、溶存酸素濃度が高いと酸化が起こりやすくなり価数の高い鉄が安定になる[203]ためである。 $\text{LiCrO}_2$  は、保護層のように振る舞い合金元素の溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  への拡散を妨げるため、溶存酸素濃度の高い溶融塩中では、構造材料の腐食速度が低くなるとされる[202]。最終的にクロム欠乏層からのクロムの溶出は、平衡に達するために腐食速度が低下して一定値になると推定される[102]。このことから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層は限られた期間でのみ耐食性を発揮できると考えられる。

**SUS316H** の場合は、クロムの溶解が重量減少の大半を担い、最表面や結晶粒界ではクロ

ムが豊富となる[204]。また、結晶が隆起した痕跡（多面体の結晶粒）が最表面に存在する。しかし、熔融 LiF-NaF-KF 中に炭素が添加されると、腐食面は滑らかではあるが、結晶粒界がはっきりし、孔食も確認できる。炭素濃度が多いほど、結晶のサイズは大きい。最表面はバルクより硬く、これは拡散で吸着・侵入した炭素の影響と考えられる。

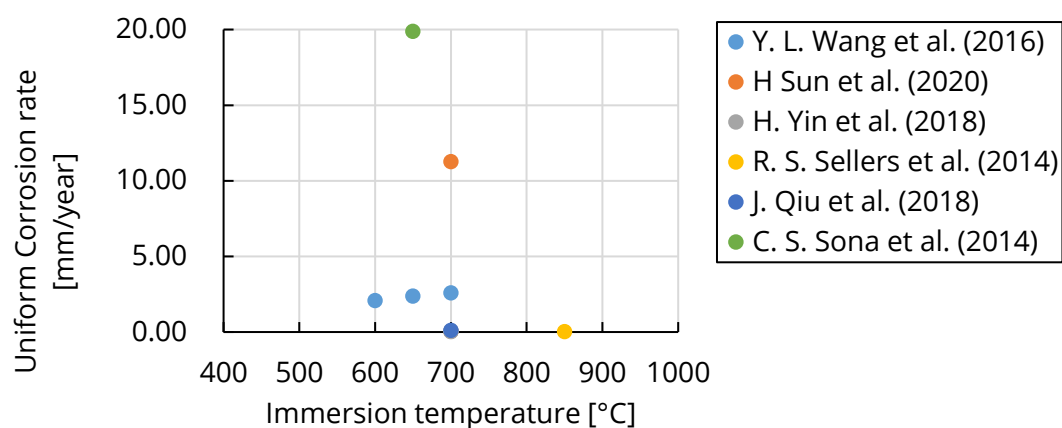


図 1- 42. 重量変化および電気化学測定から推定された SUS316L の全面腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響

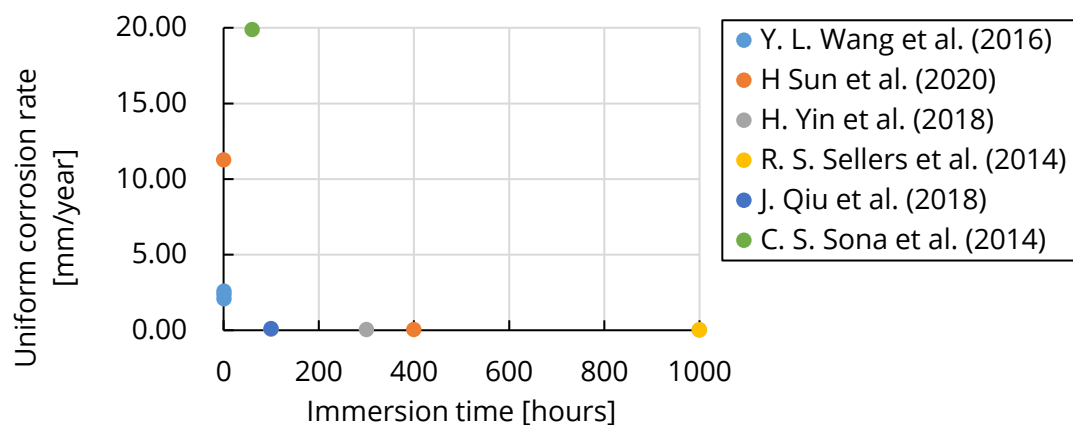


図 1- 43. 重量変化および電気化学測定から推定された SUS316L の全面腐食速度に浸漬時間が及ぼす影響

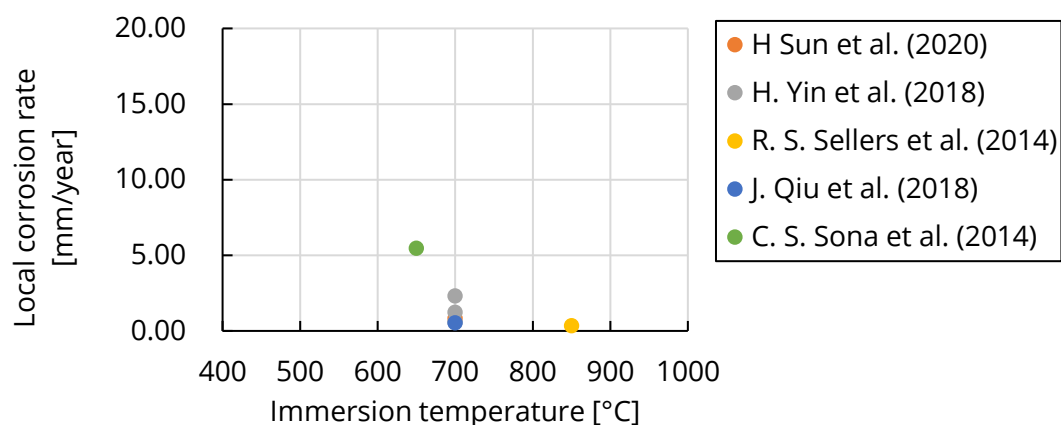


図 1- 44. 重量変化から推定された SUS316L の局部腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響

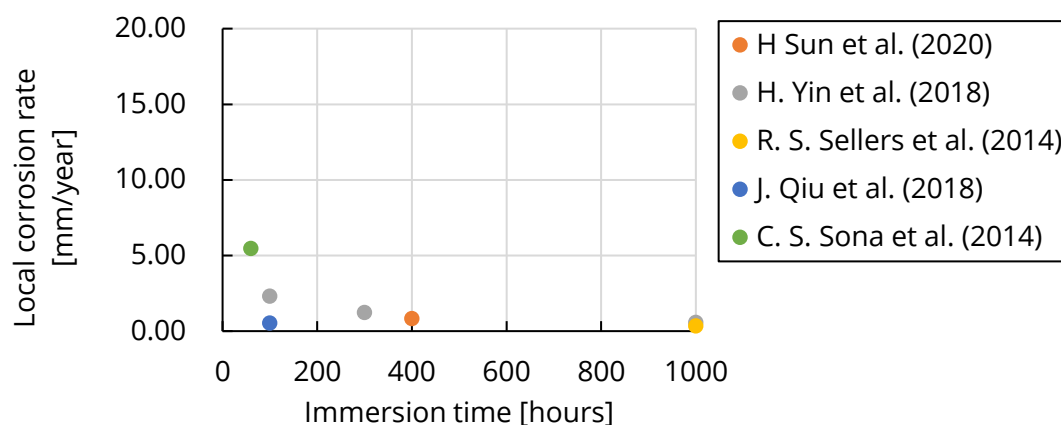


図 1- 45. 重量変化から推定された SUS316L の局部腐食速度に浸漬時間が及ぼす影響

### 1.5.3.2. JLF-1 鋼

図 1-46 に浸漬時間に対する腐食速度を示す。腐食時間が長くなるほど重量減少はわずかに少なくなる[205]。これは、浸漬初期は表面近傍の層形成が支配的腐食機構で、その後全面腐食へ移行するためと考えられる。溶融塩中の水分やフッ化水素等の不純物酸化剤を電気化学的に除去した場合、その腐食速度は  $7 \mu\text{m}/\text{year}$  と極めて良好になる。

腐食形態は、粒界腐食であり、孔食は生じない[206]。旧オーステナイト粒界、パケット境界、ブロック境界、およびラス境界は粒内と化学組成が異なるために選択的に腐食する[207]。特にラス境界は、 $\text{C}_{23}\text{C}_6$  析出物が多く存在するなどクロムが豊富であるため、結晶粒と局部電池を形成してアノードとなる。溶融塩中の水分やフッ化水素等の不純物酸化剤を電気化学的に除去した場合、粒界腐食は低減されるが孔食は生じるようになる。この孔食は、浸漬時間が長いほど数が多くなる。

溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  と接する側から、鉄の豊富層（またはクロムの欠乏層）、クロムの豊富層が生じる[206]。また、腐食後の溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中のフッ化水素濃度は増加する[207]。

ニオブと接触していた場合、腐食はほとんど生じない[207]。しかし、熔融 LiF-NaF-KF 中での電極電位は、 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb} > \text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$  であるため、ニオブが犠牲的に振る舞うことは無いと考えられ、この原因は不明である。

熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中では、最表面には Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主に含む層が形成される[208, 209]。この層には他に、(CrFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> やスピネル構造の(FeCr<sub>2</sub>)O<sub>4</sub> や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が含まれる。腐食後には、バルクでの濃度に比べ熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中の鉄濃度がクロム濃度よりも少なく、最表面の堆積層中にはクロムが鉄より多く存在した。このことから、クロムの選択的溶解が生じたことが分かる。

アルゴン環境下では、薄い酸化膜が存在する[185]。表面近傍では、タングステンが集中する。きめ細かい  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶粒が存在する。酸素ガス雰囲気下では、スピネル型の酸化物が検出され、酸化物層も厚く、表面に近い方から Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が存在する[185]。フッ化水素ガス環境下では、界面に近い方から (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が検出され、最表面の多くはクロムで構成される[185]。

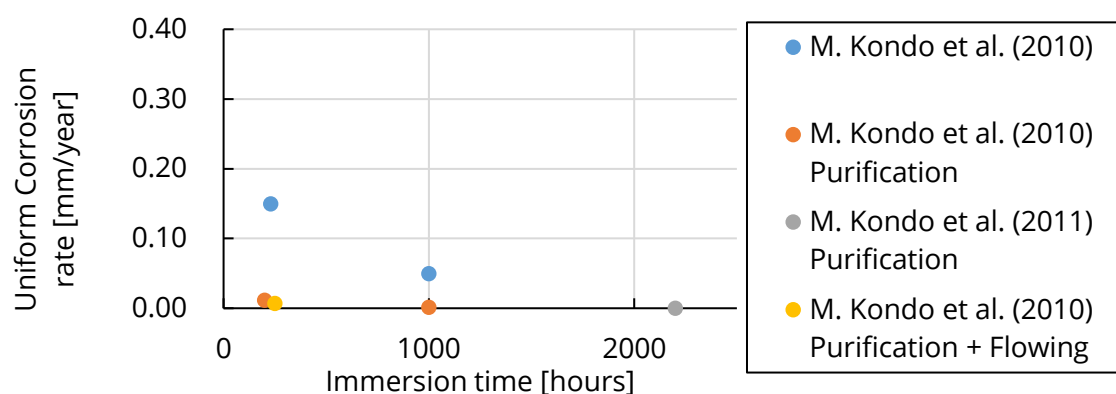


図 1- 46. 重量変化から推定された JLF-1 鋼の全面腐食速度に浸漬温度が及ぼす影響

#### 1.5.4. その他の材料（セラミクス）

構造材料として現時点で調査されてきた合金は以上であるが、耐食性機能材料としてはセラミクスの使用も考えられる。

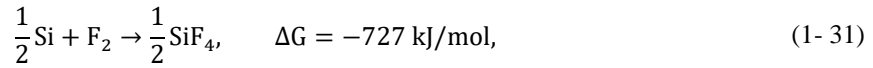
##### 1.5.4.1. SiC

SiC 自体は脆性材料であるため、SiC の結晶を細網状 (SiC<sub>f</sub>) としてある程度衝撃を吸収できるようにした SiC<sub>f</sub>/SiC のとして使用が検討されている。セラミクス的一种であり、鋼よりも高融点であることが利点である。しかし、現時点で脆性材料を原子炉内で使用することは認められていないので、今後の腐食機構や破壊機構の詳細な解明が必要である。

化学蒸着で堆積させた SiC は、全面腐食を示す[142, 210]。一方で、化学気相含浸法で堆積させた SiC は、母材間の中間層が選択的に腐食する[211]。母材に亀裂が生じていなければ

ば、中間層の完全な腐食により母材は一様に剥離するが、母材に亀裂が生じていれば、亀裂と中間層の腐食の組み合わせにより母材は非一様に剥離する。炭素を最表面に蒸着させると腐食は低減するが、SiC 側の蒸着面には炭素の欠乏層が形成される[147]。

SiC 中に純ケイ素層が存在する場合、次のように、Si 層のほうが SiC よりも溶解しやすい[212]。

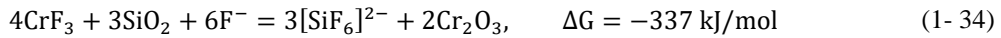


SiC 中に ZrC が添加されていると、ZrC が選択的に腐食する[213]。炭化物の主要な腐食機構は次の通りである。

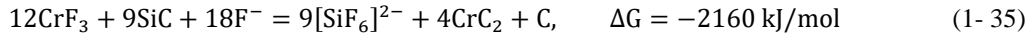


この反応に付随して、 $[\text{ZrF}_7]^{2-}$ や $[\text{SiF}_6]^{2-}$ が生じる。

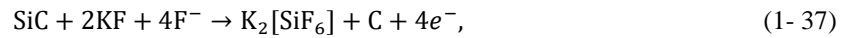
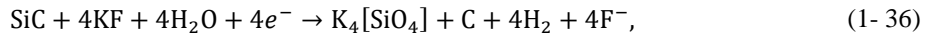
熔融塩中にニッケルイオンやクロムイオンなどの不純物が含まれていると、SiC の腐食は大きくなる[214]。CrF<sub>3</sub> を含む熔融 LiF-NaF-KF 中へ蒸着で生成した SiC を浸漬すると、ケイ素の選択的溶解が起こり、腐食は悪化する[215, 216]。初期は、SiC 最表面の酸化ケイ素と Cr<sup>3+</sup>とが反応して、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成する[216]。700°Cでは次のようになる。



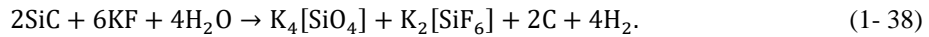
次に、Cr<sub>7</sub>Cr<sub>3</sub> や Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> などの炭化クロムが熔融 LiF-NaF-KF 中に形成される[215]。



中性子照射後に熔融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬したものは、最表面にケイ素欠乏層すなわち炭素豊富層を形成する[217, 218]。照射によっても浸漬によっても Si-C の結合は切断され、C-C の結合が豊富となる[217]。C-C 結合を促進する照射により腐食速度は増加する。この腐食には、酸素濃度が影響するものと考えられる[218]。次のような反応が考えられる。



全体の反応としては、次のとおりである。



#### 1.5.4.2. AlN, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

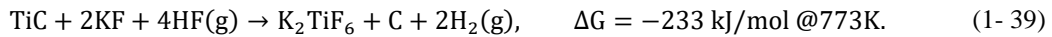
AlN の耐食性は高い[219]。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は表面こそ速やかに反応するものの、その後の腐食は起こりにくく、腐食後は灰色に変色する[219]。Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の腐食は大きい[219]。これらの違いは、熔融 LiF-NaF-KF への溶解度の違いにより生じると考えられる。



#### 1.5.4.3. TiB<sub>2</sub>, TiC

TiB<sub>2</sub> にニッケルを添加すると、粗大化した結晶構造が見られ、耐食性が悪化する[220]。一方で、タンタルを添加すると、最表面は柔らかくなるが微細構造が強化され耐食性が向上する。

TiC は HF が存在する環境で、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> を形成する。



結晶粒界からのチタンの選択的溶解が主要な腐食機構である[221]。合金中に SiC を添加した場合、腐食速度は低下する。

#### 1.5.5. 溶融 FLiNaK と接する材料の腐食まとめ

以上を腐食速度・形態・反応の観点からまとめると次の通りである。

腐食速度としては、ニッケル及びニッケル系合金が小さい。この特長が溶融塩原子炉での使用に適する。

腐食形態としては、全面腐食、粒界腐食、孔食などが見られる。これらは、拡散に基づいて説明される。

腐食反応としては、フッ化物の単塩や複塩の生成が見られる。また、溶存形態については、錯イオンの考慮も必要である。これらはギブズエネルギーに基づいて説明される。

このように、溶融 LiF-NaF-KF と接する材料の腐食機構については、溶融塩原子炉での使用を踏まえてニッケル系合金が最も調査されてきた。核融合炉構造材料の腐食機構については、ニッケル系合金ほど具体的に解明されているわけではない。しかし、ニッケル系合金に用いられてきた原理・手法は、核融合炉構造材料の腐食機構の導出・評価にも適用可能と考えられる。

### 1.6. 溶融 FLiNaK と接する材料の腐食理論

ここまでの腐食試験結果から、不純物の特性を表すフッ化物や酸化物の生成ギブズエネルギーや、合金において特殊な腐食機構である拡散について、数式を用いてより詳細に議論する。

#### 1.6.1. フッ化物・酸化物の生成ギブズエネルギー

生成ギブズエネルギーは、物質の化学的安定性を意味する。異なる物質の生成ギブズエネルギーを比較することにより、化学反応の自発的進行を評価できる。このため、腐食挙動を説明するのに経験的に使用されてきた[222]。図 1-47 に代表的な構造材料元素のフッ化物の生成ギブズエネルギー（エリンガム図）を示す。構造材料に使用されるほとんどの金属のフッ化物は、LiF, NaF, および KF よりも高いギブズエネルギーを持つ。このことは、高純度の LiF-NaF-KF 中で腐食が生じないことを意味するはずである。実際には前節で見てきたよう

に、腐食が生じることから、LiF-NaF-KF へ混入した不純物酸化剤が腐食を引き起こすことがわかる。多くの場合、不純物酸化剤はフッ化物 (HF など) か酸化物 (H<sub>2</sub>O など) であり、遊離 F<sup>-</sup>や溶存 O<sup>2-</sup>と金属 M との反応の組み合わせにより金属フッ化物や酸化物が形成する。



後述のようにブラケット環境下で支配的な不純物酸化剤は、フッ化水素トリチウムと水分であり、その反応は次の通りである。



式(1-42)が平衡状態に達したときを考える。固体である M と MF<sub>x</sub> の活量を 1 とすると、このときの平衡定数 K は、フッ化トリチウムの分圧  $p_{TF}$  と水素の分圧  $p_{H_2}$  とを用いて、

$$K = \frac{p_{TF}}{\sqrt{p_{T_2}}}. \quad (1-44)$$

ここで定義より、金属の単体 M と水素分子 H<sub>2</sub> は、いずれも基準状態であるため、生成ギブズエネルギーはゼロ ( $\Delta G(M) \equiv 0$  および  $\Delta G(H_2) \equiv 0$ ) であるから、反応のギブズエネルギー変化  $\Delta G_1$  は、

$$\Delta G_1 = \Delta G(MF_x) - y\Delta G(TF). \quad (1-45)$$

ここで、 $\Delta G(MF_x)$  および  $\Delta G(TF)$  は、それぞれ金属フッ化物 MF<sub>x</sub> およびフッ化トリチウムの生成ギブズエネルギーである。反応のギブズエネルギー変化と平衡定数には次の関係がある。

$$\Delta G_1 = -RT \ln K. \quad (1-46)$$

式(1-50)に式(1-48)と式(1-49)とを代入して整理すると、

$$\frac{1}{x}\Delta G(MF_x) = \Delta G(TF) - RT \ln \left( \frac{p_{TF}}{\sqrt{p_{T_2}}} \right). \quad (1-47)$$

左辺はフッ素 1 原子当たりの生成ギブズエネルギーを表し、図 1-47 のエリンガム図で示された値そのものである。右辺は標準状態からの分圧の変化を踏まえた TF の生成ギブズエネルギーを表し、図 1-47 中では点線で示されている。フッ化トリチウムと水素の分圧の比である右辺第 2 項の括弧内は右側の y 軸に記してある。図 1-47 から、分圧の比が小さいほど MF<sub>x</sub> は生成しやすいと言える。また、TF 分圧が大きくなるほど、構造材料はフッ化しやすいと言える。この関係は、H<sub>2</sub>O の場合も同様で、H<sub>2</sub>O 分圧が大きくなるほど構造材料は酸化しやすいと言える。各金属に着目すると、グラファイト、タングステンやニッケルは、他の

構造材料金属に比べて高いので腐食しにくく[102]、クロムが腐食を起こしやすいことが示唆される。

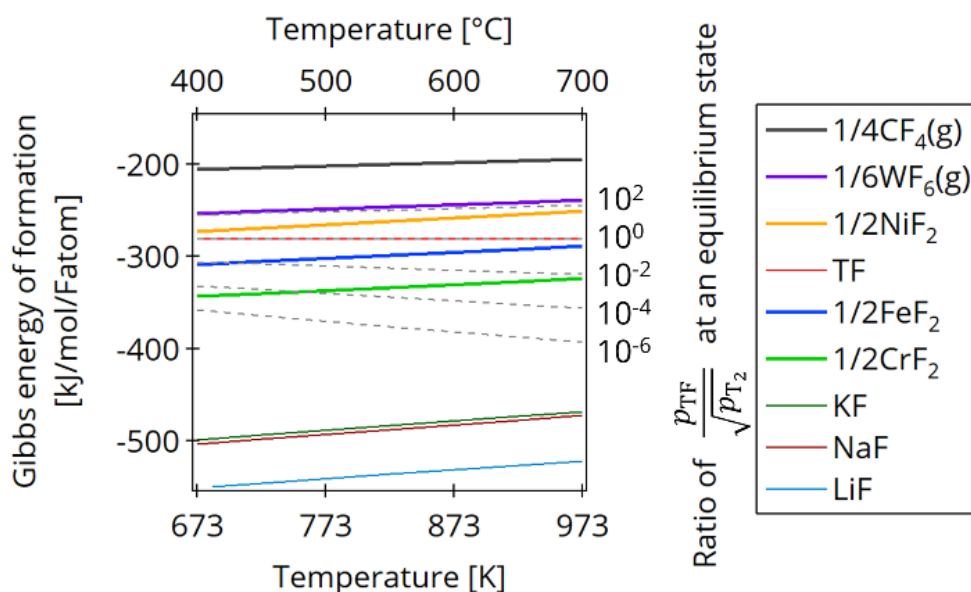


図 1- 47. LiF-NaF-KF や鉄鋼材料を構成する金属のフッ化物、および TF の生成ギブズエネルギー。

### 1.6.2. 拡散

ここでは、ニッケル系合金の腐食で確立されつつある拡散理論について説明する。ニッケル系合金や鋼中で問題となるクロムの欠乏は、クロムの拡散で説明される。拡散には、合金中での拡散と溶融塩中での拡散の 2 通りが考えられる。いずれもフィックの第一法則・第二法則に基づき、一次元で考える。

$$J_{\text{Cr}}(x, t) = -D_{\text{Cr}} \frac{\partial C_{\text{Cr}}(x, t)}{\partial x}, \quad (1-48)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Cr}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Cr}} \frac{\partial^2 C_{\text{Cr}}(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1-49)$$

ここで、合金中であれば、 $J$  は合金表面へと拡散しているクロムの流束、 $D_{\text{Cr}}$  は合金中の拡散係数、 $C(x, t)$  は合金中のクロム濃度、 $x$  は表面からの距離、 $t$  は浸漬時間等である。また、溶融塩中であれば、 $J$  は合金表面から溶出したクロムの流束、 $D_{\text{Cr}}$  は溶融塩中の拡散係数、 $C(x, t)$  は溶融塩中のクロム濃度、 $x$  は表面からの距離、 $t$  は浸漬時間等である。

合金中では、バルクと表面の濃度勾配によりクロムが拡散する[116]。濃度分布は、溶出を合金表面からのみと考えると、式(1-49)を解いて、

$$C(x, t) = C_0(x, t) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (1-50)$$

ここで、 $C_0(x, t)$ は合金中の初期のクロム濃度、 $\text{erf}$  は誤差関数<sup>14</sup>である。これより、クロムの欠乏が進行している深さ  $x$  は次のように評価できる。

$$x = \sqrt{2Dt}. \quad (1-51)$$

また、最表面の流束(1-48)の積分により、重量変化  $\Delta m$  は次のように記述できる。

$$\Delta m = -\frac{2AC_0(0, t)}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt}, \quad (1-52)$$

ここで、 $A$  は溶融塩と接している面積である。なお、高傾角粒界にある  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  析出物中からの  $\text{Cr}$  の脱成分化[73]も同様の式で評価できる。

結晶粒内と結晶粒界近傍とは拡散係数が異なる。結晶粒内の拡散係数は、ニッケル塗装中で確認されたように[167, 223]、相互拡散を想定した方が現実の結果を良く反映でき、拡散係数が濃度に依存する場合に適用されるボルツマン–侯野の関係により次のように記述できる。

$$D_{C^*} = \frac{1}{2t} \frac{\int_{C_R}^{C^*} x dC}{\left. \frac{dC}{dx} \right|_{C=C^*}}, \quad (1-53)$$

ここで、 $D_{C^*}$ は濃度（ここではクロム濃度）が  $C^*$ のときの位置における拡散係数、 $t$ は拡散時間、 $c$  は濃度（ここではクロム濃度）、 $x$  はニッケル塗装界面からの距離、 $C_R$  は初期濃度である。

一方で、結晶粒界近傍の正味の拡散係数  $D_{\text{eff}}$  は、格子内拡散の拡散係数  $D_l$  と短回路拡散（表面拡散、粒界拡散、および転位拡散の相称）の拡散係数  $D_b$  に重みづけをした次のハートの式で表される[224]。

$$D_{\text{eff}} = D_l(1 - f) + D_b f, \quad (1-54)$$

ここで、 $f$ は空間内で結晶粒界が占める体積分率[225]であり、次のように記述される。

$$f = \frac{q\delta}{d}, \quad (1-55)$$

ここで、 $q$  は結晶の形に依存する係数（平行な結晶粒界ならば1、結晶を円形に見立てるならば2）であり、 $\delta$  は結晶粒界の幅で 0.5-1 nm 程度、 $d$  は結晶の大きさである。結晶粒界近傍の拡散の活性化エネルギーはバルクの 60%程度であり[226]、総じて結晶粒界での拡散は結晶粒内よりも速いと言える。

基質中のボイドの形成は、表面近傍でのクロムの選択的に欠乏により生じる。これは、カーケンドール効果によって説明される[143]。鉄やクロム、ニッケルの拡散メカニズムは空孔拡散であり、中でもクロムは空孔拡散が他の元素よりも速いので、速やかに金属外へ到達する。このため、他の元素が空孔を埋める前に、過飽和空孔が集合してボイドが形成される。

<sup>14</sup> 誤差関数の定義は次の通りである。

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

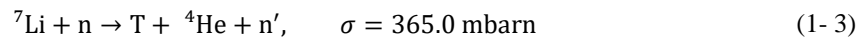
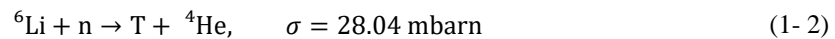
熔融塩中のイオンの自己拡散は、近隣のボイドへの移動によって生じる[50]。固体が液体になった際の体積変化によりボイドが熔融塩中に形成され则认为。LiF-NaF-KF は固体から液体になる際に 10%体積が増加する。一方で、その成分である LiF, NaF, KF はそれぞれ 29.4%, 27.4%, 17.2%[227]体積が増加する。LiF-NaF-KF の体積増加は小さいので、LiF-NaF-KF 中では、ボイドの数が少なく、自己拡散が小さいとされる[49, 50]。

### 1.7. 熔融 FLiNaK 中で腐食の原因になる不純物

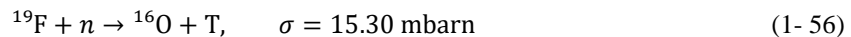
水やフッ化水素、残留金属酸化物、容易に還元するイオンなどの不純物酸化剤は、材料の腐食を引き起こすため、熔融塩を取り扱う際の課題である[40, 67]。

核融合炉運転前と運転初期においては、不純物として水が支配的と考えられる。これは、調整時の熔融フッ化物塩の潮解や、予め配管等の金属壁に付着していたところへ熔融塩が通過したことによって混入しうるためである。熔融塩中の水の体積分率が 2 vol% までであれば体積分率に応じて腐食は激しくなるが、2 vol% 以上としても腐食機構は激しいままで変化しない[193]。極めて低濃度の水分しか含まれない場合、金属の溶解は、水分が継続的に作製されない限り、水分が消費されつくすか、金属フッ化物の溶解度に到達するまで継続する[66]。

核融合炉運転中においては、熔融塩中に不純物が常時生成する。核融合炉ブランケットの環境の LiF-BeF<sub>2</sub> 中では、核変換により、リチウム、フッ素、ベリリウム<sup>15</sup>から、水素同位体（主にトリチウム）、酸素、フッ素、ヘリウムなどが生じる[228]。14MeV の核融合中性子からは、リチウム同位体は、式(1-2)、(1-3)に従ってトリチウムを生成する[9][229]。

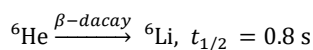
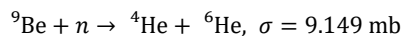


式(1-2)の後に生じたトリチウムは、T<sup>+</sup>(TF) または T(LiT) のいずれかの状態を取ることが知られている[230, 231]<sup>16</sup>。フッ素は、主に (n,α) 反応 (359.4 mbarn) を引き起こすが、一部は酸素やトリチウムを生成する。




---

<sup>15</sup>ベリリウムは、主に(n,2n)反応である式(1-4) (438.8 mb) を引き起こすが、一部は 2 段階の反応を経て <sup>6</sup>Li を生成する。



この後、式(1-2)を経てトリチウムが生成する。

<sup>16</sup>熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中の重水素イオンは、DF などの D<sup>+</sup>を含む化学種の状態で拡散しており、イオン対の拡散や交換が Be-F の結合を切断していると考えられている。

その後これらが組み合わさって強力な酸化剤であるフッ化水素[228]同位体や水同位体が定期的に生じる。この事実は、LiF-NaF-KF 等のリチウム含有フッ化物塩にも当てはまる。不純物として生じたトリチウムの化学形態は、熱力学的安定性を踏まえると、主としてフッ化トリチウム (TF) と考えられる。TF は中性子によるフッ化リチウムの核変換により生じることが確認されている[102, 208, 230, 232, 233]。さらに、構造材料や熔融塩中の不純物と速やかに反応[185, 234, 235]してトリチウム分子やその同位体 (T<sub>2</sub>, HT) を形成するとされる[230]。TF や T<sub>2</sub> の熔融塩中での溶解度は、次のヘンリーの法則に従う[236–239]。

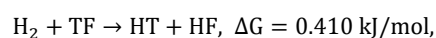
$$c = K_H p, \quad (1-57)$$

ここで、 $c$  は TF や T<sub>2</sub> の濃度、 $K_H$  はヘンリー定数、 $p$  は TF や T<sub>2</sub> のガス分圧である。図 1-48 にこれまでに得られているヘンリー定数を示す[236–243]。LiF-NaF-KF 中の方が、LiF-BeF<sub>2</sub> 中よりも、溶解度が一桁大きい。この原因としては、F の活性の違いが考えられる。すなわち、LiF-NaF-KF 中では、遊離 F が多いため、比較的容易に水素原子を捕獲できる一方で、LiF-BeF<sub>2</sub> 中では[BeF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>錯イオンにより F の活性が低下しており、水素原子が捕獲しにくくなっていると推定できる。TF が支配的な酸化剤である場合、低温から高温へ物質輸送が生じる[244]。TF は、液相 (熔融塩中) から気相へは移行するが、液相から固相 (構造材料中) へはほとんど移行しない[245]。これは固相表面で TF が解離するためと考えられる。その場合、フッ素原子は金属と最表面でフッ化物を形成する一方で、解離で生じたトリチウム原子は、トリチウム分子[228, 230, 238, 245, 246]<sup>17</sup> となって熔融塩または構造材料の中を拡散すると考えられる。構造材料の熔融塩と接していない大抵の面は気相であるため、構造材料中の拡散を経て界面へたどり着いたトリチウム原子は、トリチウム分子となって脱離する[247]。

以上のように、核融合ブランケットの熔融塩中で支配的な不純物は、核融合炉運転前・初期であれば水分、運転中であれば、フッ化トリチウムであることが推定される。しかし、先行研究の多くの腐食試験では、複数の不純物を一度に取り扱ってきた。このため、水分やフッ化トリチウムそれぞれが引き起こす核融合炉構造材料の腐食機構は未解明である。

---

<sup>17</sup>トリチウム分子は、液相から気相へも固相へも移行する[245]。特に、熔融塩と接している構造材料を透過してしまう[245, 246]ことはトリチウム管理濃度の観点から問題とされる。同位体交換で管理濃度を制御しようとする研究もなされており、フッ化物イオンが低活性で気相中の H<sub>2</sub> 分圧が低い場合、熔融塩からは HT と TF のいずれの化学種も放出されうる[228]。H<sub>2</sub> 分圧が増えるほど HT/TF の比は増加し、1 kPa を超えると HT が支配的になる。これは同位体交換の頻度が向上し、TF が容易に HF へと変換されるためである。550°Cにおけるこの反応は次の通りである。



ここで熔融塩中の H<sub>2</sub> は、水素原子へ解離するのではなく、H<sub>2</sub> 分子のまま溶解することが知られている[238]。このトリチウム放出挙動は、H<sub>2</sub> とフッ化物イオンの活性に支配される熔融塩中の酸化還元状況により大きく影響される。放出の律速過程は、液相から気相にかけての HT の拡散である[230]。

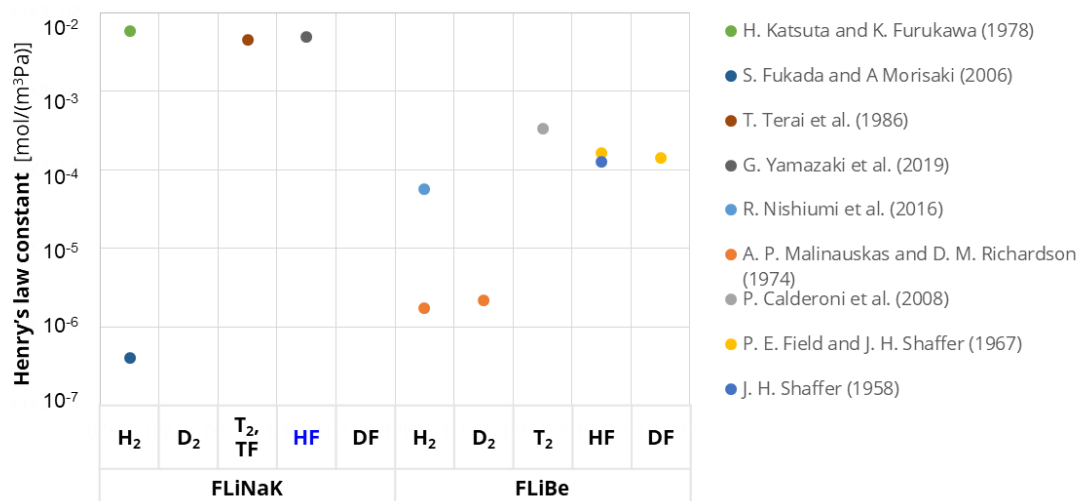


図 1- 48. 溶融フッ化物塩中の水素同位体やフッ化水素同位体のヘンリー定数[236–243]。LiF-NaF-KF 中での HF のヘンリー定数 ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^3\text{Pa})$ ) は、おおまかではあるが筆者が独自に求めた。詳細は付録を参照されたい。

## 1.8. 腐食低減法

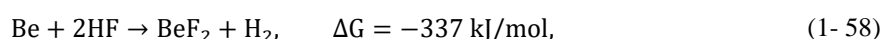
ここまで示してきた溶融フッ化物塩中の材料の腐食機構を踏まえると、対策無しに材料中に溶融フッ化物塩を流した場合、溶存不純物酸化剤によって材料は腐食し、材料としての本来の役割を発揮できなくなることが予想される。この不純物酸化剤を除去するための溶融塩の純化方法は様々ある。次のような手法が考えられてきており、実炉で使用する際には費用との兼ね合いが大切である。

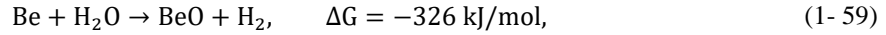
- (1) 0.13 Pa 以下と高温に維持する[248]。
- (2) HF/H₂ の混合ガスを溶融塩中へ供給する。

HF と H₂ の混合ガスを溶融塩中へ溶解させることにより、溶融塩中の酸素や水分を除去できる[43, 145, 249]。これら以外に、塩化物や硫化物なども除去できる。混合ガスを 600°C や 650°C で溶解させる方が、500°C で溶解させるよりも、固体のフッ化物塩が白色に近くなる[55]。純度の高いフッ化物塩は白色に近いので、このことから高温で溶解させるほど不純物除去効果が大きいことがわかる。

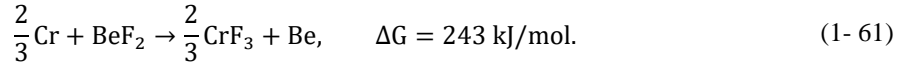
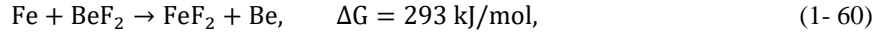
- (3) NH₄HF₂ を溶融塩へ溶かす[248]。
- (4) イオン化しやすい金属を添加する。

溶融フッ化物塩の電気化学ポテンシャルを制御して[208]、酸化剤を速やかに還元させる手法である。アルカリ金属やベリリウム、ジルコニウムなどが添加される物質の候補であるが、金属ベリリウムを溶融 LiF-BeF₂ へ添加した実験が、特に有名である[208, 250, 251]。これは 550°C でフッ化水素や水と次の反応を生じるためである[208]。





生成ギブズエネルギーの項でも述べたが、 $\text{BeF}_2$  や  $\text{BeO}$  の生成ギブズエネルギーは、構造材料の主成分である鉄やクロムよりも低いため、次の反応による腐食の心配はない。



実炉においてベリリウムは、中性子増倍材としても着目されているため、そのまま溶融塩中へ添加しておく方法が検討されている。その場合、ベリリウムがコロイド状になることが課題である[102]。すなわち、ベリリウムコロイドは、塩の粘性を高めるため、継続的な除去が必要となる。また、ベリリウムは柔らかく、簡単にその形を変えてしまうため、周囲を純ニッケルと合金化してしまうなどの工夫も必要である。

(5) 溶融塩中に酸化還元対を添加する。

こちら、溶融フッ化物塩の電気化学ポテンシャルを制御して、酸化剤を速やかに還元させる手法である。2つの酸化状態をもつ元素のフッ化物の組み合わせ ( $\text{UF}_4/\text{UF}_3$ ,  $\text{CeF}_4/\text{CeF}_3$ ,  $\text{SmF}_3/\text{SmF}_2$ ,  $\text{YbF}_3/\text{YbF}_2$ ,  $\text{VF}_3/\text{VF}_2$ ,  $\text{EuF}_3/\text{EuF}_2$  など) の酸化還元反応を利用する方法が検討されている[252–256]。

(6) 電気化学的に除去する。

溶融塩中に電流を通じると、電極の表面で酸化還元反応を引き起こされる。この際の反応を不純物酸化剤の還元により制御することで、不純物を除去する手法[206, 257]である。電気化学的に不純物を除去する方法は、酸素イオンに有効である[257]。



さらに、グラファイト棒を使用できるなら、気体である  $\text{CO}_2$  の形で取り出せる。



ここまでは、構造材料の腐食要因である「環境因子」「材料因子」「応力因子」のうち、不純物酸化剤という環境因子に着目してきた。他2つに関する研究についても紹介する。材料因子については上述の通り、材料に応じた腐食速度があり、一般的にはフッ化物や酸化物の生成自由エネルギーが高い元素ほど腐食しにくい。また、電気化学的なアプローチとして、カソード防食が考えられ、その一種である流電陽極法が着目されている。流電陽極法は、異なる金属同士を意図的に接触させて電池を生じさせ、特定の金属の腐食を加速・減速する手法である。構造材料の腐食を肩代わりする流電陽極の材料としては、ベリリウム[208]やアルミニウム[258]などが検討されている。応力因子については、本研究では取り扱わないが、核融合炉構造材料が自重や電磁力を受ける以上、検討が必須である。しかし、高温の溶融塩を使用した環境における応力負荷試験は前例が無く、その手法は確立されていない。

以上のように、溶融フッ化物塩の改質や材料の改質により、構造材料の腐食を低減する手法は様々ある。しかしながら、ブランケットでの使用においては、フッ化トリチウムなどが



常時生成する状態にあるため、不純物のその場除去法がより重要となる。既存の腐食低減法は必ずしもその場除去法として適用可能ではなく、また、実績も不十分なところが多い。そこでブランケットでの使用を見据えた腐食低減法のさらなる研究が必要である。

## 1.9. 本研究の目的

ここまでの第 1 章は次のように要約される。第 1 節で述べたように、核融合炉からのエネルギーの取り出しのために、ブランケットという構造物が検討されてきた。第 2 節で述べたように、JLF-1 鋼や NH2 バナジウム合金は、低放射化構造材料であり、核融合炉構造材料の候補となり得る。一方で、第 3 節で述べたように、溶融 LiF-NaF-KF は、核融合炉の自己冷却材料兼増殖材料の候補である。第 4 節で述べたように、核融合炉内のブランケットでは、これらを組み合わせた使用が検討されているが、その際には、接触界面での材料の共存性が課題となる。第 5 節で述べたように、溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食試験は、フッ化物を使用する溶融塩炉の製作のために先行してニッケル系合金等で幅広く行われてきたが、ニッケル系合金の使用が困難な核融合炉の構造材料候補である JLF-1 鋼や NH2 バナジウム合金ではそれほど行われておらず知見に乏しい。加えて、第 6 節で述べたように、核融合炉で定常的に生成するフッ化水素同位体は、溶融塩炉では想定する必要がなく、定量的な評価がなされてこなかった。その上、第 7 節で述べたように、実際の核融合炉の設計に合わせた不純物酸化剤のその場除去についてもあまり検討されてきたとは言えない状況にあった。

そこで、本研究では、次の 3 点を目的とした。

- (1) 溶融 LiF-NaF-KF 中の不純物酸化剤である溶存水分と溶存フッ化水素それぞれが、核融合炉構造材料の腐食機構に及ぼす影響の解明
- (2) 溶融 LiF-NaF-KF 中のフッ化水素による腐食のその場低減法の確立
- (3) 既知の核融合炉構造材料と溶融フッ化物塩との組み合わせによる溶融塩ブランケットの成立性の評価

次に各章のつながりを述べる。第 2 章では、腐食の測定方法の原理を説明し、第 3 章では、本実験で使用した測定方法を示す。第 4 章では、JLF-1 鋼とその合金元素純金属（純鉄、純クロム、純タンゲステン）、NH2 バナジウム合金とその合金元素純金属（純バナジウム、純クロム（JLF-1 と共通）、純チタン）、および比較対象として用いた純ニッケルとステンレス 430 鋼の溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食機構について述べる。第 5 章では、材料同士の腐食機構や水分とフッ化水素による腐食の差異を比較し、腐食生成物や腐食形態をもとに、腐食反応をより一般的に述べる。さらに、溶融 LiF-NaF-KF ブランケット条件での腐食機構を示し、腐食低減の方策について述べる。最後に、流動や磁場が加わった際の腐食挙動の違いを推定する。第 6 章で結論として、「溶融塩ブランケットの不純物水分やフッ化トリチウムによる構造材料腐食を抑制できる見通しを得た」ことを示す。なお、付録には、本論に使用し

た数式の変形や、フッ化水素の溶融 LiF-NaF-KF 中でのヘンリー定数の導出、ブランケットの中性子経済、およびブランケットの壁の厚さについての基礎的な議論を記述した。

## References

- [1] “Electricity Information 2019 | Documentation,” *International Energy Agency*, 2019. .
- [2] “World -World Population Prospects 2019, Volume II: Demographic Profiles,” *United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division*, 2019. .
- [3] “Statistical Review of World Energy 2019,” *BP*, 2019. .
- [4] H. S. Bosch and G. M. Hale, “Improved formulas for fusion cross-sections and thermal reactivities,” *Nuclear Fusion*, 32 (4) (1992) 611–631, <https://doi.org/10.1088/0029-5515/32/4/I07>.
- [5] “核融合エネルギーを求めて (1) -絵でわかる核融合炉の基礎- (in Japanese),” 2001.
- [6] “核分裂のエネルギー (in Japanese),” *The Federation of Electric Power Companies of Japan*. <https://www.fepc.or.jp/enterprise/hatsuden/nuclear/energy/index.html>.
- [7] R. Dutton *et al.*, “Advanced technologies for CANDU reactors,” *Nuclear Engineering and Design*, 144 (2) (1993) 269–281, [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(93\)90143-W](https://doi.org/10.1016/0029-5493(93)90143-W).
- [8] Britannica, “Tritium.” <https://www.britannica.com/science/tritium> (accessed Dec. 04, 2020).
- [9] K. Shibata *et al.*, “JENDL-4.0: A new library for nuclear science and engineering,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48 (1) (2011) 1–30, <https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711675>.
- [10] T. Okada *et al.*, “Effects of neutron irradiation on the critical current of bronze processed multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconducting composites,” *Journal of Applied Physics*, 63 (9) (1988) 4580–4585, <https://doi.org/10.1063/1.340159>.
- [11] A. Sagara *et al.*, “今、核融合炉の壁が熱い !,” 日本原子力学会誌, 50 (6) (2008) 378, [Online]. Available: [http://www.aesj.or.jp/~fusion/aesjfmt/rensai2/rensai2\\_all.pdf](http://www.aesj.or.jp/~fusion/aesjfmt/rensai2/rensai2_all.pdf).
- [12] Y. Ueda *et al.*, “よくわかる核融合炉のしくみ,” 日本原子力学会誌, 46 (12) (2004) 27, [Online]. Available: [http://www.aesj.or.jp/~fusion/aesjfmt/jp/publications/rensai1/rensai\\_all.pdf](http://www.aesj.or.jp/~fusion/aesjfmt/jp/publications/rensai1/rensai_all.pdf).
- [13] A. Sagara *et al.*, “Helical reactor design FFHR-d1 and c1 for steady-state DEMO,” *Fusion Engineering and Design*, 89 (9–10) (2014) 2114–2120, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.02.076>.
- [14] 日本大百科全書(ニッポニカ). shogakukan.
- [15] A. Sagara *et al.*, “Design activities on helical DEMO reactor FFHR-d1,” *Fusion Engineering and Design*, 87 (5–6) (2012) 594–602, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.01.030>.
- [16] 野口徹 and 中村孝, 機械材料工学. 2011.
- [17] L. P. Harrop, “Summary of design of nuclear vessels and piping to ASME III (NB, NC, ND) and vessels to BS 5500,” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 49 (2) (1992) 231–265, [https://doi.org/10.1016/0308-0161\(92\)90051-G](https://doi.org/10.1016/0308-0161(92)90051-G).
- [18] Y. Kohno *et al.*, “Radiation Induced Microstructural Evolution in Ferritic/Martensitic Steels,” *Materials Transactions, JIM*, 34 (11) (1993) 1018–1026, <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.1018>.
- [19] Y. Li *et al.*, “Mechanical properties and microstructures of China low activation martensitic steel compared with JLF-1,” *Journal of Nuclear Materials*, 367–370 A (SPEC. ISS.) (2007) 117–121, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.012>.
- [20] S. Jitsukawa *et al.*, “Development of an extensive database of mechanical and physical properties for reduced-activation martensitic steel F82H,” *Journal of Nuclear Materials*, 307–311 (1 SUPPL.) (2002) 179–186, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01075-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01075-9).
- [21] B. Van Der Schaaf *et al.*, “Progress and critical issues of reduced activation ferritic/martensitic steel development,” *Journal of Nuclear Materials*, 283–287 (PART I) (2000) 52–59, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00220-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00220-8).
- [22] Q. Huang, “Development status of CLAM steel for fusion application,” *Journal of Nuclear Materials*, 455 (1) (2014) 649–654, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.055>.

- [23] A. Kohyama *et al.*, “Production of low activation steel; JLF-1, large heats -Current status and future plan,” *Journal of Nuclear Materials*, 258–263 (PART 2 B) (1998) 1319–1323, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00198-6).
- [24] M. L. Grossbeck, “Empirical relations for tensile properties of austenitic stainless steels irradiated in mixed-spectrum reactors,” *Journal of Nuclear Materials*, 179–181 (PART 1) (1991) 568–571, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90151-V](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90151-V).
- [25] A. Alamo *et al.*, “Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa,” *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 A (SPEC. ISS.) (2007) 54–59, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.166>.
- [26] “核融合実用炉を目指した材料開発の現状 – 日米科学技術協力・FFTF\_MOTA 照射研究成果 – .pdf.” .
- [27] A. Kimura, “Current status of reduced-activation ferritic/martensitic steels R&D for fusion energy,” *Materials Transactions*, 46 (3) (2005) 394–404, <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.394>.
- [28] T. Morimura *et al.*, “Void swelling of Japanese candidate martensitic steels under FFTF/MOTA irradiation,” *Journal of Nuclear Materials*, 239 (1–3) (1996) 118–125, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00466-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00466-7).
- [29] R. J. Schmitt and C. X. Mullen, “Influence of Chromium on the Atmospheric-Corrosion Behavior of Steel,” *Stainless Steel for Architectural Use*. 124-124–13, 2009, <https://doi.org/10.1520/stp45900s>.
- [30] H. Sakasegawa *et al.*, “Effects of precipitation morphology on toughness of reduced activation ferritic/martensitic steels,” *Journal of Nuclear Materials*, 307–311 (1 SUPPL.) (2002) 490–494, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01083-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01083-8).
- [31] A. Kohyama *et al.*, “Irradiation creep of low-activation ferritic steels in FFTF/MOTA,” *Journal of Nuclear Materials*, 212–215 (PART 1) (1994) 751–754, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90157-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90157-0).
- [32] A. A. F. Tavassoli, “Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors - A review,” *Journal of Nuclear Materials*, 302 (2–3) (2002) 73–88, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00794-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00794-8).
- [33] J. F. Smith and K. J. Lee, “Li-V (Lithium-Vanadium),” in *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Editio., ASM International.
- [34] T. Nagasaka *et al.*, “Low Activation Characteristics of Several Heats of V-4Cr-4Ti Ingot,” *Journal of plasma and fusion research*, 5 (2002) 545–550.
- [35] H. Matsui *et al.*, “Status of vanadium alloys for fusion reactors,” *Journal of Nuclear Materials*, 233–237 (1996) 92–99, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00331-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00331-5).
- [36] T. Nagasaka *et al.*, “Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure,” *Fusion Engineering and Design*, 81 A (1–4) (2006) 307–313, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.09.029>.
- [37] T. Nagasaka *et al.*, “Thermophysical properties and microstructure of plasma-sprayed tungsten coating on low activation materials,” *Fusion Science and Technology*, 56 (2) (2009) 1053–1057, <https://doi.org/10.13182/FST56-1053>.
- [38] L. M. Giancarli *et al.*, “ITER TBM Program and associated system engineering,” *Fusion Engineering and Design*, 136 (August 2017) (2018) 815–821, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.04.014>.
- [39] R. Serrano-López *et al.*, “Molten salts database for energy applications,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73 (2013) 87–102, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.07.008>.
- [40] M. S. Sohal *et al.*, “Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties,” *Idaho National Laboratory, Idaho Falls CrossRef*, (March) (2010) 1–70, <https://doi.org/ext-10-18297>.
- [41] T. Tanaka and T. Norimatsu, “2 . Current Status of Studies on Liquid Blanket Systems,” *Journal of Plasma and Fusion Research*, 92 (2) (2016) 112–118.
- [42] W. R. Grimes, “Chemical Research and Development for Molten-Salt Breeder Reactors,” (1967) 141.

- [43] D. F. Williams *et al.*, *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP\_NHI Heat-Transfer Loop*, (March). 2006.
- [44] P. M. Singh *et al.*, “Phenomena Identification and Ranking Table (PIRT) study for metallic structural materials for advanced High-Temperature reactor,” *Annals of Nuclear Energy*, 123. 222–229, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.08.036>.
- [45] L. M. Giancarli *et al.*, “ITER TBM Program and associated system engineering,” *Fusion Engineering and Design*, 136 (August 2017) (2018) 815–821, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.04.014>.
- [46] A. G. Bergman and S. P. Pavlenko, “(タイトル不明),” *Comptes rendus de l’Académie des sciences de l’URSS*, 31 (1941) 818.
- [47] S. I. Cohen *et al.*, “A PHYSICAL PROPERTY SUMMARY FOR FLUORIDE MIXTURES,” United States, 1956. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/4307984>.
- [48] G. J. Janz *et al.*, “Molten Salts: Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3 (1) (1974) 1–115, <https://doi.org/10.1063/1.3253134>.
- [49] H. O. Nam *et al.*, “First-principles molecular dynamics modeling of the molten fluoride salt with Cr solute,” *Journal of Nuclear Materials*, 449 (1–3) (2014) 148–157, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.014>.
- [50] N. Umesaki *et al.*, “Self-diffusion of lithium, sodium, potassium and fluorine in a molten LiF + NaF + KF eutectic mixture,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77 (1) (1981) 169–175, <https://doi.org/10.1039/F19817700169>.
- [51] J. Ambrosek *et al.*, “Current status of knowledge of the fluoride salt (FLiNaK) heat transfer,” *Nuclear Technology*, 165 (2). 166–173, 2009, <https://doi.org/10.13182/NT165-166>.
- [52] L. Olson *et al.*, “Molten Salts for Nuclear Cogeneration,” *Advances in Materials Science for Environmental and Nuclear Technology*. 145–156, 2010, <https://doi.org/doi:10.1002/9780470930991.ch14>.
- [53] E. S. Chaleff *et al.*, “Ab-Initio Calculation of Spectral Absorption Coefficients in Molten Fluoride Salts with Metal Impurities,” *Nuclear Technology*, 204 (1). 59–65, 2018, <https://doi.org/10.1080/00295450.2018.1464288>.
- [54] J. Qiu *et al.*, “Speciation study of chromium corrosion product in molten LiF-NaF-KF salt,” *Nuclear Science and Techniques*, 26 (6) (2015) 1–4, <https://doi.org/10.13538/j.1001-8042/nst.26.060602>.
- [55] G. Zong *et al.*, “Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 197 (2017) 134–141, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.006>.
- [56] Y. Liu *et al.*, “Corrosion of Cr in molten salts with different fluoroacidity in the presence of CrF<sub>3</sub>,” *Corrosion Science*, 169. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108636>.
- [57] L. M. Toth *et al.*, “Raman spectra of Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub>- and higher polymers of beryllium fluorides in the crystalline and molten state,” *Journal of Physical Chemistry*, 77 (2). 216–221, 1973, <https://doi.org/10.1021/j100621a014>.
- [58] A. Sagara *et al.*, “First operation of the Flinak/LiPb twin loop Orosh2i-2 with a 3T SC magnet for R and D of liquid blanket for fusion reactor,” *Fusion Science and Technology*, 68 (2) (2015) 303–307, <https://doi.org/10.13182/FST15-126>.
- [59] T. Yokomine and H. Hashizume, “4 . Current Status of MHD Thermofluid Study,” *Journal of Plasma Fusion Research*, 2 (2016) (2016) 125.
- [60] T. Murase *et al.*, “Thermal and flow analyses on the cartridge-type blanket CARDISTRY-B for the helical fusion reactor FFHR-c1,” *Fusion Engineering and Design*, 136 (January) (2018) 106–110, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.01.002>.
- [61] Hashizume & Yusa & Ito & Cheng Lab., “Molten salt Flibe blanket- 溶融塩Flibeブランケット, Page 4: 高プラントル流体の熱伝達促進実験.” [http://web.tohoku.ac.jp/hashizume\\_fan\\_club/research/Flibe\\_Blanket/index\\_4.html](http://web.tohoku.ac.jp/hashizume_fan_club/research/Flibe_Blanket/index_4.html) (accessed Dec. 03, 2020).
- [62] Hashizume & Yusa & Ito & Cheng Lab., “Molten salt Flibe blanket- 溶融塩Flibeブランケット, Page 6: 新型溶融塩冷却材Flibe+Cs, Iの開発.”

- [http://web.tohoku.ac.jp/hashizume\\_fan\\_club/research/Flibe\\_Blanket/index\\_6.html](http://web.tohoku.ac.jp/hashizume_fan_club/research/Flibe_Blanket/index_6.html) (accessed Dec. 03, 2020).
- [63] J. Yagi *et al.*, “Hydrogen solubility in FLiNaK mixed with titanium powder,” *Fusion Engineering and Design*, 98–99 (2015) 1907–1910, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.06.124>.
  - [64] R. Nishiumi *et al.*, “Hydrogen permeation through fluoride molten salt mixed with Ti powder,” *Fusion Science and Technology*, 72 (4) (2017) 747–752, <https://doi.org/10.1080/15361055.2017.1347472>.
  - [65] T. Watanabe *et al.*, “Hydrogen recovery from metal particle dispersed salt by selective microwave heating,” *Fusion Engineering and Design*, 136 (2018) 1396–1399, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.021>.
  - [66] Y. Wang *et al.*, “Material corrosion in molten fluoride salts,” *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (5) (2018) 4891–4900, <https://doi.org/10.20964/2018.05.33>.
  - [67] P. Sabharwall *et al.*, “Molten Salts for High Temperature Reactors: University of Wisconsin Molten Salt Corrosion and Flow Loop Experiments -- Issues Identified and Path Forward,” United States, 2010. <https://doi.org/10.2172/980798>.
  - [68] J. H. DeVan and R. B. I. Evans, “Corrosion Behavior of Reactor Materials in Fluoride Salt Mixtures,” *Oak Ridge National Laboratory*, (1962) 39, <https://doi.org/10.2172/4774669>.
  - [69] I. N. Ozeryanaya, “Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes,” *Metal Science and Heat Treatment*, 27 (3) (1985) 184–188, <https://doi.org/10.1007/BF00699649>.
  - [70] Y. Wang *et al.*, “Galvanic corrosion of pure metals in molten fluorides,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 165. 1–6, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.05.010>.
  - [71] D. E. Holcomb *et al.*, “Creep-resistant, cobalt-free alloys for high temperature, liquid-salt heat exchanger systems.”
  - [72] D. E. Holcomb *et al.*, “High Strength Alloys for High Temperature Service in Liquid-Salt Cooled Energy Systems,” (201202947). 1–12, 2017.
  - [73] Q. Dai *et al.*, “Corrosion of Incoloy 800H alloys with nickel cladding in FLiNaK salts at 850 °C,” *Corrosion Science*, 133. 349–357, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.026>.
  - [74] L. C. Olson *et al.*, “Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (1) (2009) 67–73, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.05.008>.
  - [75] C. S. Sona *et al.*, “High temperature corrosion studies in molten salt-FLiNaK,” *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49 (4) (2014) 287–295, <https://doi.org/10.1179/1743278213Y.0000000135>.
  - [76] K. J. Chan *et al.*, “Carburization effects on the corrosion of Cr, Fe, Ni, W, and Mo in fluoride-salt cooled high temperature reactor (FHR) coolant,” *Annals of Nuclear Energy*, 120. 279–285, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.05.013>.
  - [77] L. C. Olson *et al.*, “Impact of Corrosion Test Container Material in Molten Fluorides,” *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 137 (6) (2015), <https://doi.org/10.1115/1.4031682>.
  - [78] Y. X. Xu *et al.*, “Electrochemical Studies of the Corrosion of Pure Fe, Ni and Cr in Molten (Li,Na,K)F,” *High Temperature Materials and Processes*, 33 (3) (2014) 269–276, <https://doi.org/10.1515/htmp-2013-0071>.
  - [79] Y. L. Wang *et al.*, “Effects of the oxidants H<sub>2</sub>O and CrF<sub>3</sub> on the corrosion of pure metals in molten (Li,Na,K)F,” *Corrosion Science*, 103. 268–282, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.032>.
  - [80] Y. L. Wang *et al.*, “Effect of grain refinement on the corrosion of Ni-Cr alloys in molten (Li,Na,K)F,” *Corrosion Science*, 109 (2016) 43–49, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.027>.
  - [81] S. J. Keny *et al.*, “Corrosion tests of various alloys in fluorides of lithium, sodium and potassium (FLiNaK) medium for molten salt reactors in the temperature range of 550–750°C using electrochemical techniques,” *NISCAIR-CSIR*, 26 (1) (2019) 84–88.
  - [82] S. W. McAlpine *et al.*, “Corrosion of commercial alloys in FLiNaK molten salt containing EuF<sub>3</sub> and simulant fission product additives,” *Journal of Nuclear Materials*, 532 (2020) 151994, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.151994>.
  - [83] W. Xue *et al.*, “Effects of silicon carbide on the corrosion of metallic materials in molten LiF–NaF–KF salt,” *Corrosion Science*, 143. 157–165, 2018,

- <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.023>.
- [84] S. J. Rosenberg, *Nickel and Its Alloys*. National Bureau of Standards, 1968.
  - [85] W. Wu *et al.*, “Exchange Current Densities and Charge-Transfer Coefficients of Chromium and Iron Dissolution in Molten LiF-NaF-KF Eutectic,” *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13) (2017) C840–C844, <https://doi.org/10.1149/2.1371713jes>.
  - [86] J. Qiu *et al.*, “Compatibility of container materials with Cr in molten FLiNaK salt,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 168. 69–74, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.09.010>.
  - [87] T. Yoko, “Electrochemical Studies of Chromium in Molten LiF-NaF-KF (FLINAK),” *Journal of The Electrochemical Society*, 131 (11). 2590, 1984, <https://doi.org/10.1149/1.2115363>.
  - [88] D. Ludwig *et al.*, “High temperature electrochemistry of molten fluoride salt for measurement of dissolved chromium,” *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46 (4) (2011) 360–364, <https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586645>.
  - [89] H. Peng *et al.*, “Electrochemical investigation of the stable chromium species in molten FLINAK,” *RSC Advances*, 5 (94) (2015) 76689–76695, <https://doi.org/10.1039/c5ra09919f>.
  - [90] X.-X. Ye *et al.*, “The high-temperature corrosion of Hastelloy N alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS,” *Corrosion Science*, 106 (2016) 249–259, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.010>.
  - [91] D. L. Manning, “Voltammetry of iron in molten lithium fluoride-potassium fluoride-sodium fluoride,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 6 (3) (1963) 227–233, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(63\)80167-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(63)80167-9).
  - [92] D. L. Manning, “Voltammetry of nickel in molten lithium fluoride-sodium fluoride-potassium fluoride,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 7 (4) (1964) 302–306, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(64\)80104-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(64)80104-2).
  - [93] F. R. Clayton *et al.*, “Electrochemical Studies of Uranium and Thorium in Molten LiF-NaF-KF at 500°C,” *Journal of The Electrochemical Society*, 121 (1). 86, 1974, <https://doi.org/10.1149/1.2396838>.
  - [94] F. R. Clayton *et al.*, “Electrochemical Studies of Titanium in Molten Fluorides,” *Journal of The Electrochemical Society*, 120 (9) (1973) 1193, <https://doi.org/10.1149/1.2403659>.
  - [95] H. Yin *et al.*, “The effect of corrosion product CrF<sub>3</sub> on thermo-physical properties of FLiNaK,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, 53 (1) (2016) 61–68, <https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1026859>.
  - [96] H. Yin *et al.*, “Thermodynamic modeling of LiF-NaF-KF-CrF<sub>3</sub> system,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 209 (December) (2018) 6–13, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.02.005>.
  - [97] Y. Song *et al.*, “Solubility of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Molten Fluorides with Different ZrF<sub>4</sub> Contents and Fluoroacidities,” *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (2) (2020) 23501, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6984>.
  - [98] L. Olson *et al.*, “Intergranular corrosion of high temperature alloys in molten fluoride salts,” *Materials at High Temperatures*, 27 (2) (2010) 145–149, <https://doi.org/10.3184/096034010X12743509428336>.
  - [99] T. F. Chen *et al.*, “Volume and grain boundary diffusion of chromium in Ni-base Ni-Cr-Fe alloys,” *Materials Transactions*, 44 (1) (2003) 40–46, <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.40>.
  - [100] S. Delpech *et al.*, “Molten fluorides for nuclear applications,” *Materials Today*, 13 (12) (2010) 34–41, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70222-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70222-4).
  - [101] H. Ai *et al.*, “On the possibility of severe corrosion of a Ni-W-Cr alloy in fluoride molten salts at high temperature,” *Corrosion Science*, 149. 218–225, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.012>.
  - [102] J. C. Farmer, “LIFE Materials : Overview of Fuels and Structural Materials Issues Volume 1 Volume 1,” 1 (2008).
  - [103] F. Y. Ouyang *et al.*, “Effect of moisture on corrosion of Ni-based alloys in molten alkali fluoride FLiNaK salt environments,” *Journal of Nuclear Materials*, 437 (1–3) (2013) 201–207, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.021>.
  - [104] F.-Y. Ouyang *et al.*, “Influence of purification process on incipient material corrosion in molten FLiNaK salts,” *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49 (2) (2014) 101–108, <https://doi.org/10.1179/147842213X13826021335978>.

- [105] A. K. Misra and J. D. Whittenberger, "Fluoride Salts and Container Materials for Thermal Energy Storage Applications in the Temperature Range 973 To 1400 K.," *NASA Technical Memorandum*, (1987).
- [106] V. Pavlík *et al.*, "Interaction of metallic zirconium and its alloys Zry-2 and E110 with molten eutectic salt of LiF-NaF-KF containing zirconium fluoride components," *Chemical Papers*, 70 (2) (2015) 197–205, <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0202>.
- [107] L. Sun *et al.*, "Influence of molten salt composition on the fluorination of UF<sub>4</sub>," *Journal of Fluorine Chemistry*, 218. 99–104, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.015>.
- [108] R. S. Sellers *et al.*, "Failure analysis of 316L stainless steel crucible by molten fluoride salt interaction with clay bonded silicon carbide," *Engineering Failure Analysis*, 42 (2014) 38–44, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.03.007>.
- [109] W. Qi *et al.*, "Effects of FLiNaK infiltration on thermal expansion behavior of graphite," *Journal of Materials Science*, 52 (8) (2017) 4621–4634, <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0706-x>.
- [110] K. L. Willis *et al.*, "Image-based characterization of cement pore structure using Wood's metal intrusion," *Cement and Concrete Research*, 28 (12). 1695–1705, 1998, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00159-8).
- [111] J. Wang *et al.*, "Effect of tensile strength on the microstructure of graphite impregnated with salt revealed by in situ synchrotron-based two-dimensional x-ray diffraction," *ACS Omega*, 4 (2) (2019) 4304–4311, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03329>.
- [112] H. E. McCoy, "THE INOR-8 STORY.," (1969), [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/4766202>.
- [113] T. Muroga *et al.*, "Fission-fusion correlation of void swelling in pure nickel," *Journal of Nuclear Materials*, 155–157 (1988) 1290.
- [114] S. Gollapudi, "Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials," *Corrosion Science*, 62. 90–94, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.040>.
- [115] S. J. Zinkle, "16 - Advanced irradiation-resistant materials for Generation IV nuclear reactors," P. B. T.-S. M. for G. I. V. N. R. Yvon, Ed. Woodhead Publishing, 2017, 569–594.
- [116] R. H. Banerjee *et al.*, "A comparative study of surface layer formation in Ni-based alloys with varying Cr contents exposed to high temperature fluoride environment," *Journal of Nuclear Materials*, 516 (2019) 54–62, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.001>.
- [117] Y. L. Wang *et al.*, "The effect of the microstructure on the corrosion behavior of N5 superalloy in a molten (Li,Na,K)F eutectic salt," *RSC Advances*, 5 (41) (2015) 32755–32760, <https://doi.org/10.1039/c5ra04755b>.
- [118] L. Olson *et al.*, "Nickel-plating for active metal dissolution resistance in molten fluoride salts," *Journal of Nuclear Materials*, 411 (1) (2011) 51–59, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.032>.
- [119] O. Muránsky *et al.*, "Molten salt corrosion of Ni-Mo-Cr candidate structural materials for Molten Salt Reactor (MSR) systems," *Corrosion Science*, 159 (2019) 108087, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.011>.
- [120] L. Tan *et al.*, "Grain boundary engineering for structure materials of nuclear reactors," *Journal of Nuclear Materials*, 441 (1–3) (2013) 661–666, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.050>.
- [121] C. Yang *et al.*, "Corrosion performance of Ni-16% wt.Mo-X% wt.SiC alloys in FLiNaK molten salt," *Corrosion Science*, 143. 240–248, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.036>.
- [122] C. L. Ren *et al.*, "Adsorption and diffusion of fluorine on Cr-doped Ni(111) surface: Fluorine-induced initial corrosion of non-passivated Ni-based alloy," *Journal of Nuclear Materials*, 478 (2016) 295–302, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.06.027>.
- [123] Y. R. Yin *et al.*, "Theoretical study of fluorine-induced surface segregation of Cr in non-passivated Ni-based alloys," *Journal of Applied Physics*, 124 (13) (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5047225>.
- [124] R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [125] J. Serp *et al.*, "The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives," *Progress in Nuclear Energy*, 77 (April 2015) (2014) 308–319, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014>.

- [126] J. R. Keiser, "Status of Tellurium-Hastelloy N Studies in Molten Fluoride Salts," (1977) 31.
- [127] A. Janotti *et al.*, "Solute Diffusion in Metals: Larger Atoms Can Move Faster," *Physical Review Letters*, 92 (8) (2004) 1–4, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.085901>.
- [128] M. Krčmar *et al.*, "Diffusion rates of 3d transition metal solutes in nickel by first-principles calculations," *Acta Materialia*, 53 (8) (2005) 2369–2376, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.044>.
- [129] M. S. A. Karunaratne and R. C. Reed, "Interdiffusion of Niobium and Molybdenum in Nickel between 900 -1300 °C," *Defect and Diffusion Forum*, 237–240 (2005) 420–425, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.237-240.420>.
- [130] HAYNES International, "Nominal Composition (HASTELLOY®-N)." [https://www.haynesintl.com/alloys/alloy-portfolio\\_/Corrosion-resistant-Alloys/hastelloy-n-alloy/nominal-composition](https://www.haynesintl.com/alloys/alloy-portfolio_/Corrosion-resistant-Alloys/hastelloy-n-alloy/nominal-composition) (accessed Jul. 23, 2020).
- [131] M. A. STREICHER, "Effect of Composition and Structure on Crevice, Intergranular, and Stress Corrosion of Some Wrought Ni-Cr-Mo Alloys," *CORROSION*, 32(3) (1976) 79–93.
- [132] H. Zhu *et al.*, "Improvement of Corrosion Resistance of Hastelloy-N Alloy in LiF-NaF-KF Molten Salt by Laser Cladding Pure Metallic Coatings," *Coatings*, 8 (9). 2018, <https://doi.org/10.3390/coatings8090322>.
- [133] H. Zhu *et al.*, "AlN coatings on Hastelloy-N alloy offering superior corrosion resistance in LiF-KF-NaF molten salt," *Journal of Fluorine Chemistry*, 213. 80–86, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.07.007>.
- [134] S. Yamasaki, "Modelling Precipitation of Carbides in Martensitic Steels," *Doctoral dissertation, University of Cambridge*, (2004) 207, <https://doi.org/10.17863/CAM.14222>.
- [135] F.-Y. Ouyang *et al.*, "Long-term corrosion behaviors of Hastelloy-N and Hastelloy-B3 in moisture-containing molten FLiNaK salt environments," *Journal of Nuclear Materials*, 446 (1) (2014) 81–89, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.045>.
- [136] H. Sun *et al.*, "Interaction mechanisms of a Hastelloy N-316L stainless steel couple in molten LiF-NaF-KF salt," *Corrosion Science*, 164 (2020) 108317, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108317>.
- [137] H. Yin *et al.*, "Effect of CrF3 on the corrosion behaviour of Hastelloy-N and 316L stainless steel alloys in FLiNaK molten salt," *Corrosion Science*, 131. 355–364, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.008>.
- [138] D. F. Williams *et al.*, "Research on molten fluorides as high temperature heat transfer agents," *Global 2003: Atoms for Prosperity: Updating Eisenhower's Global Vision for Nuclear Energy*, (2003) 2135–2140.
- [139] H. G. MacPherson, "Molten-Salt Reactor Program: Quarterly Progress Report for Period Ending June 30," 1958.
- [140] H. G. MacPherson, "Molten-Salt Reactor Program: Quarterly Progress Report for Period Ending July 31," 1959.
- [141] K. I. Fukumoto *et al.*, "Corrosion behavior of Hastelloy-N alloys in molten salt fluoride in Ar gas or in air," *Journal of Nuclear Science and Technology*, 52 (10) (2015) 1323–1327, <https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1043155>.
- [142] X. Yang *et al.*, "Corrosion of SiC induced by Hastelloy N alloy and its corrosion products in LiF-NaF-KF molten salt," *Corrosion Science*, 109. 62–67, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.029>.
- [143] J. W. Koger, "Evaluation of Hastelloy N Alloys after Nine Years Exposure to Both a Molten Fluoride Salt and Air at Temperatures from 700 to 560degC," (1972).
- [144] Y. Wang *et al.*, "High temperature oxidation and microstructure of MoSi<sub>2</sub>/MoB composite coating for Mo substrate," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 68 (2017) 60–64, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.06.008>.
- [145] D. F. Williams *et al.*, *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop*, (March). United States, 2006.
- [146] J. W. Koger, "Corrosion and Mass Transfer Characteristics of NaBF<sub>4</sub>-NaF (92-8 mole %) in Hastelloy N," 1972.
- [147] A. Davin *et al.*, "Diffusion of Some Substitutional Elements in Iron, Nickel and Cobalt," *Mem.*



- Sci. Rev. Metall*, 60 275–284.
- [148] C. E. Campbell *et al.*, “Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys,” *Acta Materialia*, 50 (4) (2002) 775–792, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00383-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00383-4).
  - [149] K. Sridharan and T. R. Allen, “12 - Corrosion in Molten Salts,” F. Lantelme and H. B. T.-M. S. C. Groult, Eds. Oxford: Elsevier, 2013, 241–267.
  - [150] Y. Wang *et al.*, “The influence of temperature gradient on the corrosion of materials in molten fluorides,” *Corrosion Science*, 136 (2018) 180–187, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.003>.
  - [151] H. Wang *et al.*, “Effects of V and Cr on laser cladded Fe-based coatings,” *Coatings*, 8 (3) (2018), <https://doi.org/10.3390/coatings8030107>.
  - [152] W. Xue *et al.*, “Effect of exposing duration on the interaction between nickel-based alloy and SiC in molten LiF-NaF-KF salt,” *Journal of Nuclear Materials*, 515 (2019) 276–283, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.035>.
  - [153] H. Ai *et al.*, “Influence of graphite-alloy interactions on corrosion of Ni-Mo-Cr alloy in molten fluorides,” *Journal of Nuclear Materials*, 503 (2018) 116–123, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.001>.
  - [154] X. L. Li *et al.*, “High-temperature corrosion behavior of Ni-16Mo-7Cr-4Fe superalloy containing yttrium in molten LiF-NaF-KF salt,” *Journal of Nuclear Materials*, 464 (2015) 342–345, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.007>.
  - [155] H. Liu *et al.*, “Corrosion behavior of 304 and 316H stainless steels in molten LiF-NaF-KF,” *Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection*, 39 (1) (2019) 51–58, <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2018.001>.
  - [156] A. E. Danon *et al.*, “Molten salt corrosion (FLiNaK) of a Ni–Mo–Cr alloy and its welds for application in energy-generation and energy-storage systems,” *Corrosion Science*, 164 (2020) 108306, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108306>.
  - [157] T. Liu *et al.*, “Corrosion behavior of GH3535 superalloy in FLiNaK molten salt,” *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica*, 51 (9) (2015) 1059–1066, <https://doi.org/10.11900/0412.1961.2015.00132>.
  - [158] Y. Zhu *et al.*, “Effects of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on the corrosion of GH3535 weld joint in FLiNaK molten salt,” *Journal of Nuclear Materials*, 492 (2017) 122–127, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.020>.
  - [159] Y. Wang *et al.*, “Electrochemical study of the corrosion of a Ni-based alloy GH3535 in molten (Li,Na,K)F at 700°C,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 178 (C) (2015) 14–22, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.06.014>.
  - [160] Y. Zhu *et al.*, “Effects of exposing temperature on corrosion performance of weld joint of a Ni-Mo-Cr alloy,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 182 (2016) 69–75, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.005>.
  - [161] J. Hou *et al.*, “Effect of Surface Decarburization on Corrosion Behavior of GH3535 Alloy in Molten Fluoride Salts,” *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 32 (3) (2019) 401–412, <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0814-5>.
  - [162] M. Liu *et al.*, “Effects of He ion irradiation on the corrosion performance of alloy GH3535 welded joint in molten FLiNaK,” *Corrosion Science*, 146. 172–178, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.038>.
  - [163] V. Alexandrov *et al.*, “Ab initio modeling of bulk and intragranular diffusion in ni alloys,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (9). 1618–1623, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00177>.
  - [164] T. Liu *et al.*, “Effect of Long-term Thermal Exposure on Microstructure and Stress Rupture Properties of GH3535 Superalloy,” *Journal of Materials Science & Technology*, 31 (3) (2015) 269–279, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.07.021>.
  - [165] V. Y. Gertsman and S. M. Bruemmer, “Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys,” *Acta Materialia*, 49 (9) (2001) 1589–1598, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00064-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00064-7).
  - [166] Y. Wang *et al.*, “Electrochemical study of the corrosion of a Ni-based alloy GH3535 in molten (Li,Na,K)F at 700 °C,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 178. 14–22, 2015,

- <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.06.014>.
- [167] C. Wang *et al.*, “Corrosion behavior and elements interdiffusion between a Ni coating and GH3535 alloy with and without a CrN barrier in molten fluoride salts,” *Journal of Nuclear Materials*, 514 (2019) 348–357, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.018>.
  - [168] S. Chen *et al.*, “Microstructure and local strains in GH3535 alloy heat affected zone and their influence on the mechanical properties,” *Materials Science and Engineering: A*, 699 (2017) 48–54, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.072>.
  - [169] K. Yu *et al.*, “Microstructure and Mechanical Properties of Fiber Laser Welded GH3535 Superalloy,” *Journal of Materials Science & Technology*, 33 (11) (2017) 1289–1299, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.026>.
  - [170] H. Huang *et al.*, “Temperature dependence of nickel ion irradiation damage in GH3535 alloy weld metal,” *Journal of Nuclear Materials*, 497 (2017) 108–116, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.06.005>.
  - [171] D. Bhattacharyya *et al.*, “Characterization of complex carbide–silicide precipitates in a Ni–Cr–Mo–Fe–Si alloy modified by welding,” *Materials Characterization*, 105 (2015) 118–128, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.001>.
  - [172] Y. Wang *et al.*, “Weld corrosion of GH3535 in molten (Li,Na,K)F,” *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (3) (2018) 2577–2584, <https://doi.org/10.20964/2018.03.65>.
  - [173] C. L. Zeng *et al.*, “Galvanic corrosion in molten salts: A discussion of the corrosion mechanism of two-phase Ni-20Cr-20/30Cu alloys in eutectic (Li,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C,” *Oxidation of Metals*, 64 (3–4) (2005) 207–218, <https://doi.org/10.1007/s11085-005-6559-3>.
  - [174] H. Zhu *et al.*, “Effects of bubbles on high-temperature corrosion of helium ion-irradiated Ni-based alloy in fluoride molten salt,” *Corrosion Science*, 125. 184–193, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.027>.
  - [175] H. Zhu *et al.*, “High-temperature corrosion of helium ion-irradiated Ni-based alloy in fluoride molten salt,” *Corrosion Science*, 91. 1–6, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.013>.
  - [176] J. Gao *et al.*, “A special coarsening mechanism for intergranular helium bubbles upon heating: A combined experimental and numerical study,” *Scripta Materialia*, 147 (2018) 93–97, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.006>.
  - [177] H. Trinkaus and B. N. Singh, “Helium accumulation in metals during irradiation – where do we stand?,” *Journal of Nuclear Materials*, 323 (2) (2003) 229–242, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.09.001>.
  - [178] E. E. Gruber, “Calculated Size Distributions for Gas Bubble Migration and Coalescence in Solids,” *Journal of Applied Physics*, 38 (1) (1967) 243–250, <https://doi.org/10.1063/1.1708962>.
  - [179] G. W. Greenwood and A. Boltax, “The role of fission gas re-solution during post-irradiation heat treatment,” *Journal of Nuclear Materials*, 5 (2) (1962) 234–240, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115\(62\)90104-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115(62)90104-6).
  - [180] G. C. Fryburg, “Chemical Reactions Involved in the Initiation of Hot Corrosion of B-1900 and NASA-TRW VIA,” *Journal of The Electrochemical Society*, 129 (3) (1982) 571, <https://doi.org/10.1149/1.2123928>.
  - [181] G. C. Fryburg, “Chemical Reactions Involved in the Initiation of Hot Corrosion of IN-738,” *Journal of The Electrochemical Society*, 131 (12) (1984) 2985, <https://doi.org/10.1149/1.2115455>.
  - [182] J. B. Nelson and D. P. Riley, “An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals,” *Proceedings of the Physical Society*, 57 (3) (1945) 160–177, <https://doi.org/10.1088/0959-5309/57/3/302>.
  - [183] X. Shi *et al.*, “Microstructural characterization of Ni-201 weld cladding onto 304 stainless steel,” *Surface and Coatings Technology*, 334. 19–28, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.023>.
  - [184] Y. Wang *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of ferritic steels in molten (Li,Na,K)F,” *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2) (2018) 1629–1639, <https://doi.org/10.20964/2018.02.14>.
  - [185] H. Nishimura *et al.*, “Compatibility of ferritic steels with Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> molten salt breeder,” *Journal of Nuclear Materials*, 307–311 (2 SUPPL.) (2002) 1355–1359, <https://doi.org/10.1016/S0022->

- 3115(02)01123-6.
- [186] B. El-Dasher *et al.*, “Corrosion of oxide dispersion strengthened iron-chromium steels and tantalum in fluoride salt coolant: An in situ compatibility study for fusion and fusion-fission hybrid reactor concepts,” *Journal of Nuclear Materials*, 419 (1–3) (2011) 15–23, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.07.036>.
  - [187] M. Maric *et al.*, “The effect of cold-rolling on the microstructure and corrosion behaviour of 316L alloy in FLiNaK molten salt,” *Corrosion Science*, 142. 133–144, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.006>.
  - [188] M. S. Laws and P. J. Goodhew, “Grain boundary structure and chromium segregation in a 316 stainless steel,” *Acta Metallurgica et Materialia*, 39 (7) (1991) 1525–1533, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90238-V](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90238-V).
  - [189] M. Kondo *et al.*, “Metallurgical study on corrosion of austenitic steels in molten salt LiF-BeF<sub>2</sub> (Flibe),” *Journal of Nuclear Materials*, 386–388 (C) (2009) 685–688, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.317>.
  - [190] R. S. Sellers *et al.*, “Corrosion of 316L stainless steel alloy and Hastelloy-N superalloy in molten eutectic LiF-NaF-KF salt and interaction with graphite,” *Nuclear Technology*, 188 (2) (2014) 192–199, <https://doi.org/10.13182/NT13-95>.
  - [191] K. Knox and D. W. Mitchell, “The preparation and structure of K<sub>2</sub>NaCrF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaFeF<sub>6</sub> and K<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub>,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 21 (3) (1961) 253–258, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80299-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80299-6).
  - [192] Y. Wang *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of 316L stainless steel in molten fluorides with a temperature gradient,” *Electrochemistry Communications*, 109 (November) (2019) 106612, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106612>.
  - [193] J. Qiu *et al.*, “Galvanic corrosion of Type 316L stainless steel and Graphite in molten fluoride salt,” *Corrosion Science*, 170. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108677>.
  - [194] J. Qiu *et al.*, “Effect of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the corrosion of 316L stainless steel in molten FLiNaK salt,” *Corrosion Science*, 144. 224–229, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.057>.
  - [195] M. P. Ryan *et al.*, “Why stainless steel corrodes,” *Nature*, 415 (6873) (2002) 770–774, <https://doi.org/10.1038/415770a>.
  - [196] T. L. S. L. Wijesinghe and D. J. Blackwood, “Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions,” *Corrosion Science*, 49 (4) (2007) 1755–1764, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.025>.
  - [197] B. Vuillemin *et al.*, “SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection,” *Corrosion Science*, 45 (6) (2003) 1143–1159, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00222-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00222-6).
  - [198] P. Schmuki *et al.*, “The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion,” *Corrosion Science*, 47 (5) (2005) 1239–1250, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.023>.
  - [199] S.-H. Jeon *et al.*, “Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steel containing rare earth metals: Part 2,” *Corrosion Science*, 52 (10) (2010) 3537–3547, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.002>.
  - [200] R. Ke, “Surface Analysis of Corrosion Pits Initiated at MnS Inclusions in 304 Stainless Steel,” *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (6) (1992) 1573, <https://doi.org/10.1149/1.2069458>.
  - [201] J. Wei *et al.*, “Influence of Inclusions on Early Corrosion Development of Ultra-Low Carbon Bainitic Steel in NaCl Solution,” *CORROSION*, 71 (12) (2015) 1467–1480, <https://doi.org/10.5006/1837>.
  - [202] H. Ai *et al.*, “Effects of O<sub>2</sub><sup>2-</sup> additive on corrosion behavior of Fe–Cr–Ni alloy in molten fluoride salts,” *Corrosion Science*, 150 (2019) 175–182, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.040>.
  - [203] E. W. Dewing and J. Thonstad, “Solutions of iron oxides in molten cryolite,” *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 31 (4) (2000) 609–613, <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0098-8>.
  - [204] Q. Liu *et al.*, “Corrosion behaviour of 316H stainless steel in molten FLiNaK eutectic salt containing graphite particles,” *Corrosion Science*, 160. 2019,

- <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108174>.
- [205] M. Kondo *et al.*, “Flow accelerated corrosion and erosion-corrosion of RAFM steel in liquid breeders,” *Fusion Engineering and Design*, 86 (9–11) (2011) 2500–2503, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.01.108>.
  - [206] M. Kondo *et al.*, “Corrosion of Reduced Activation Ferritic Martensitic steel JLF-1 in purified Flinak at static and flowing conditions,” *Fusion Engineering and Design*, 85 (7–9) (2010) 1430–1436, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.03.064>.
  - [207] M. Kondo *et al.*, “Corrosion characteristics of reduced activation ferritic steel, JLF-1 (8.92Cr-2W) in molten salts Flibe and Flinak,” *Fusion Engineering and Design*, 84 (7–11) (2009) 1081–1085, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2009.02.046>.
  - [208] P. Calderoni *et al.*, “Control of molten salt corrosion of fusion structural materials by metallic beryllium,” *Journal of Nuclear Materials*, 386–388 (C) (2009) 1102–1106, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.292>.
  - [209] T. Nagasaka *et al.*, “Fluoridation and oxidation characteristics of JLF-1 and NIFS-HEAT-2 low-activation structural materials,” *Journal of Nuclear Materials*, 386–388 (C) (2009) 716–719, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.296>.
  - [210] X. Yang *et al.*, “Effect of oxygen on the corrosion of SiC in LiF-NaF-KF molten salt,” *Corrosion Science*, 103, 165–172, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.014>.
  - [211] H. Wang *et al.*, “Microstructure evolution and high-temperature mechanical properties of SiCf/SiC composites in liquid fluoride salt environment,” *Corrosion Science*, 124 (2017) 131–137, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.016>.
  - [212] J. Schmidt *et al.*, “Design, fabrication, and testing of ceramic plate-type heat exchangers with integrated flow channel design,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (5) (2011) 1073–1086, <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02573.x>.
  - [213] Y. Wang *et al.*, “Corrosion behavior of ZrC-SiC composite ceramics in LiF-NaF-KF molten salt at high temperatures,” *Ceramics International*, 41 (10) (2015) 12996–13005, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.143>.
  - [214] J. J. Lee *et al.*, “Chemical compatibility of silicon carbide in molten fluoride salts for the fluoride salt-cooled high temperature reactor,” *Journal of Nuclear Materials*, 524 (2019) 119–134, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.07.001>.
  - [215] W. Xue *et al.*, “Effects of Cr<sup>3+</sup> on the corrosion of SiC in LiF-NaF-KF molten salt,” *Corrosion Science*, 114, 96–101, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.026>.
  - [216] W. Xue *et al.*, “Effect of concentration of Cr<sup>3+</sup> in LiF-NaF-KF salt on the corrosion of SiC,” *Journal of Nuclear Materials*, 509 (2018) 527–531, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.040>.
  - [217] J. Li *et al.*, “Effect of irradiation damage on corrosion of 4H-SiC in FLiNaK molten salt,” *Corrosion Science*, 125, 194–197, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.028>.
  - [218] J. Li *et al.*, “Corrosion behavior of ion-irradiated SiC in FLiNaK molten salt,” *Corrosion Science*, 163, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108229>.
  - [219] T. Watanabe *et al.*, “Corrosion Characteristic of AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Flinak for Molten Salt Blanket System,” *Plasma and Fusion Research*, 9 (April) (2010) 342–247.
  - [220] V. Pavlík and M. Boča, “Corrosion of titanium diboride in molten FLiNaK(eut),” *Chemical Papers*, 66 (11) (2012) 1073–1077, <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0202-y>.
  - [221] Y. Gu *et al.*, “Corrosion behavior of TiC-SiC composite ceramics in molten FLiNaK salt,” *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (7), 2575–2582, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.020>.
  - [222] C. F. Baes, “The chemistry and thermodynamics of molten salt reactor fuels,” *Journal of Nuclear Materials*, 51 (1) (1974) 149–162, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(74\)90124-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90124-X).
  - [223] M. Chen *et al.*, “Interfacial reaction between SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-CaO based glass coatings and K38G superalloy substrates,” *Surface and Coatings Technology*, 216 (2013) 145–151, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.045>.
  - [224] E. W. Hart, “On the role of dislocations in bulk diffusion,” *Acta Metallurgica*, 5 (10) (1957) 597, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(57\)90127-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-X).
  - [225] E. W. Hart, “On the role of dislocations in bulk diffusion,” *Acta Metallurgica*, 5 (10) (1957) 597,

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(57\)90127-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-X).
- [226] C. Herzig and Y. Mishin, "Grain Boundary Diffusion in Metals," in *Diffusion in Condensed Matter Methods, Materials, Models*, P. Heitjans and J. Kärger, Eds. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, 337–366.
  - [227] A. R. (Alfred R. Ubbelohde, *The molten state of matter : melting and crystal structure*. Chichester ; New York : Wiley, 1978.
  - [228] H. Nishimura *et al.*, "Chemical behavior of Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> molten salt as a liquid tritium breeder," *Fusion Engineering and Design*, 58–59 (2001) 667–672, [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(01\)00581-6](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(01)00581-6).
  - [229] J. D. Stempien *et al.*, "An integrated model of tritium transport and corrosion in Fluoride Salt-Cooled High-Temperature Reactors (FHRs) – Part I: Theory and benchmarking," *Nuclear Engineering and Design*, 310 (2016) 258–272, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.10.051>.
  - [230] A. Suzuki *et al.*, "Change of tritium species in Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> molten salt breeder under neutron irradiation at elevated temperature," *Journal of Nuclear Materials*, 258–263 (PART 1 A) (1998) 519–524, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00423-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00423-1).
  - [231] H. Moriyama *et al.*, "Chemical behaviors of tritium formed in a LiF-BeF<sub>2</sub> mixture," *Journal of Nuclear Materials*, 148 (2) (1987) 211–216, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90115-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90115-2).
  - [232] R. A. Anderl *et al.*, "Deuterium/tritium behavior in Flibe and Flibe-facing materials," *Journal of Nuclear Materials*, 329–333 (1-3 PART B) (2004) 1327–1331, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.220>.
  - [233] S. Fukada *et al.*, "Initial studies of tritium behavior in flibe and flibe-facing material," *Fusion Engineering and Design*, 61–62 (2002) 783–788, [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(02\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(02)00204-1).
  - [234] T. Terai *et al.*, "Compatibility of structural materials with Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> molten salt breeder," *Fusion Technology*, 39 (2) (2001) 784–788, <https://doi.org/10.13182/FST01-A11963334>.
  - [235] S. Cantor and W. R. Grimes, "Fused-Salt Corrosion and Its Control in Fusion Reactors," *Nuclear Technology*, 22 (1) (1974) 120–126, <https://doi.org/10.13182/NT74-A16281>.
  - [236] P. Calderoni *et al.*, "Measurement of tritium permeation in flibe (2LiF-BeF<sub>2</sub>)," *Fusion Engineering and Design*, 83 (7–9) (2008) 1331–1334, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.05.016>.
  - [237] S. Fukada *et al.*, "Control of tritium in FFHR-2 self-cooled Flibe blanket," *Fusion Engineering and Design*, 81 A (1–4) (2006) 477–483, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.09.017>.
  - [238] A. P. Malinauskas and D. M. Richardson, "The Solubilities of Hydrogen, Deuterium, and Helium in Molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>," *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13 (3). 242–245, 1974, <https://doi.org/10.1021/i160051a015>.
  - [239] P. E. Field and J. H. Shaffer, "The solubilities of hydrogen fluoride and deuterium fluoride in molten fluorides," *The Journal of Physical Chemistry*, 71 (10) (1967) 3218–3222, <https://doi.org/10.1021/j100869a013>.
  - [240] H. Katsuta and K. Furukawa, "Diffusivity and solubility of hydrogen in molten fluoride texture (LiF-NaF-KF)," *Journal of Nuclear Materials*, 71 (2) (1978) 375–376, [Online]. Available: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:09385977](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:09385977).
  - [241] T. Terai *et al.*, *Behavior of hydrogen isotopes in molten breeding materials*. Japan: Tokyo Univ Nuclear Engineering Research Lab, 1987.
  - [242] R. Nishiumi *et al.*, "Hydrogen permeation through Flinabe fluoride molten salts for blanket candidates," *Fusion Engineering and Design*, 109–111 (2016) 1663–1668, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.10.035>.
  - [243] J. H. Shaffer, "Solubility of HF in LiF-BeF<sub>2</sub> Mixtures," in *Molten-Salt Reactor Program: Quarterly Progress Report for Period Ending October 31, 1958*, H. G. MacPherson, Ed. 1958, 85.
  - [244] R. B. Evans *et al.*, "CORROSION IN POLYTHERMAL LOOP SYSTEMS. II. A SOLID-STATE DIFFUSION MECHANISM WITH AND WITHOUT LIQUID FILM EFFECTS.," 1971, 364–365.
  - [245] A. Suzuki *et al.*, "Tritium release behavior from Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> molten salt by permeation through structural materials," *Fusion Engineering and Design*, 51–52 (2000) 863–868,

- [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(00\)00233-7](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(00)00233-7).
- [246] M. D. Shapiro and C. M. Reed, "REMOVAL OF TRITIUM FROM THE MOLTEN SALT BREEDER REACTOR FUEL," 1970.
  - [247] 深井有 *et al.*, 水素と金属. 内田老鶴圃, 1998.
  - [248] S. H. White, *Halides*. United States: Plenum Press, 1983.
  - [249] D. Olander, "Redox condition in molten fluoride salts," *Journal of Nuclear Materials*, 300 (2–3) (2002) 270–272, [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(01\)00742-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(01)00742-5).
  - [250] J. Farmer *et al.*, "Corrosion of ferritic steels in high temperature molten salt coolants for nuclear applications," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1125 (2009) 41–48, <https://doi.org/10.1557/proc-1125-r06-09>.
  - [251] J. R. Keiser *et al.*, "Corrosion resistance of type 316 stainless steel to Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>," United States, 1977. [Online]. Available: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:08334469](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:08334469).
  - [252] O. Beneš and R. J. M. Konings, *Molten salt reactor fuel and coolant*, 3. Elsevier Inc., 2012.
  - [253] P. N. Haubenreich and J. R. Engel, "Experience with the Molten-Salt Reactor Experiment," *Nuclear Applications and Technology*, 8 (2) (1970) 118–136, <https://doi.org/10.13182/NT8-2-118>.
  - [254] G. D. Del Cul, "Redox Potential of Novel Electrochemical Buffers Useful for Corrosion Prevention in Molten Fluorides," *ECS Proceedings Volumes*, 2002–19 (1) (2002) 431–436, <https://doi.org/10.1149/200219.0431pv>.
  - [255] L. M. Toth *et al.*, "Molten fluoride fuel salt chemistry," *AIP Conference Proceedings*, 346 (1) (1995) 617–626, <https://doi.org/10.1063/1.49142>.
  - [256] S. Guo *et al.*, "Measurement of europium (III)/europium (II) couple in fluoride molten salt for redox control in a molten salt reactor concept," *Journal of Nuclear Materials*, 496 (2017) 197–206, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.027>.
  - [257] H. Wang *et al.*, "Characterization and removal of oxygen ions in LiF-NaF-KF melt by electrochemical methods," *Journal of Fluorine Chemistry*, 175. 98–102, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.018>.
  - [258] J. D. Stempien, "Tritium Transport, Corrosion, and Fuel Performance Modeling in the FHR," (2015) 1–306.

## 第2章 原理

本章では、腐食の現象論的理解と、比較方法について述べる。重量変化、表面・断面変化、電気化学測定について説明する。

### 2.1. 重量変化

本研究で取り扱う腐食は、イオン化を伴う溶解である。材料 X が熔融塩中へイオン化を伴う溶解すると、イオン化した分だけ、X の質量は減少する。



このときの質量減少（慣例的に重量減少とも呼ぶ） $\Delta m$  [kg] は、次のように書ける。

$$\Delta m = m_0 - m \quad (2-2)$$

ここで、 $m_0$  は腐食前の質量 [kg]、 $m$  は腐食後の質量 [kg] である。質量減少を測定する方法は、天秤等である。質量減少は、熔融塩との接触面積が大きいほど大きくなってしまいうため、比較においては不利である。そこで、熔融塩との接触面積  $A$  [m<sup>2</sup>] で規格化した量である腐食減量（または単に腐食量とも） $\Delta w$  を定義する。

$$\Delta w = \frac{\Delta m}{A} \quad (2-3)$$

単位としては、SI 系なら kg/m<sup>2</sup> であるが、腐食分野では実用性の観点から、mg/cm<sup>2</sup> が使用されることが多い。異なる材料同士を比較する際には、腐食減量は有用である。なぜなら、同条件（浸漬時間、温度、周囲環境など）で測定した結果、腐食減量が大きいほど材料は腐食しやすく、反対に小さいほど材料は腐食しにくいことを意味するからである。接触面積  $A$  としては、辺の長さが  $a, b, t$  ( $t \ll a$  かつ  $t \ll b$ ) である板状の直方体試料であれば、微小な側面積の変化は測定が難しいため、これを無視した次の値が使用される。

$$A = 2ab \quad (2-4)$$

ここで、係数「2」は試料の両面を意味する。同様の考えで、直径  $d$ 、高さ（厚さ） $t$  ( $t \ll d$ ) の円柱状（円盤状）試料であれば、次の値が使用される。

$$A = 2\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{\pi d^2}{2} \quad (2-5)$$

材料の特性は以上のように求まるが、それを設計に活かすには、腐食により質量が減少する速さ（腐食速度） $v$  を求める。

$$v = \frac{\Delta w}{t} \quad (2-6)$$

ここで、 $t$  は浸漬時間 [s] である。単位としては、SI 系であれば [kg/s] であるが、これも実用上の観点から、次のように年間腐食速度 [mm/year] へ変換されることが多い。

$$v = \frac{\Delta w}{\rho} \frac{Y}{t} \times 10^3 \quad (2-7)$$

ここで、 $\rho$  は密度 [kg/m<sup>3</sup>]、 $Y$  は一年間の秒数 [s] である。材料に固有の値である密度で除してあるこの値も、異なる材料同士の比較に使用されることが多い。腐食減量の場合と同様に、腐食速度が大きいほど材料は腐食しやすく、反対に小さいほど材料は腐食しにくいことを意味する。年間腐食速度は、材料の使用可能性を決める上で重要である。過去には、材料の耐食性を経験的事実により得た年間腐食速度で分類して、腐食しろを決定していた[1]。現在は、個々の材料の特性に着目し、最小厚さに設計上の余裕の厚さを加えて、腐れ代を決定する[2]。注意しなければならないのは、「腐食が生じているなら、腐食速度は一定である」は偽である。一般的には、浸漬直後が最も腐食速度が速く、長時間浸漬するにつれて腐食速度は低下する。したがって、年間腐食速度は、この効果を見逃していることになる。可能であれば、腐食速度の経時変化を測定できることが望ましい。この手法の一つに、計画的間隔試験法[3]がある。

## 2.2. 表面・断面変化

式(2-1)により表面から材料が溶出すると、表面の形状は変化する。図 2-1 に典型的な腐食形態を示す[4]。腐食形態の特定には、腐食前と腐食後の表面・断面観察による比較を行う。合金のような複数の元素が混合しているような材料では、材料中の元素分布に偏りが生じることがある。腐食形態は、おおまかには、均一腐食と局部腐食に大別される。溶融塩中での腐食形態としては、(a) 全面腐食、(b) 脱成分腐食（欠乏層の形成）、(c) 孔食、(e) 粒界腐食が頻繁に現れる。他にも、中性子照射欠陥により誘起される腐食などがある。

本研究においては、大きな局部腐食が無いものは均一腐食として扱った。すなわち、表面の凹凸が耐食性の目標とされる 0.1 mm/year 以下に相当する場合は均一腐食とみなし、これを上回る場合は局部腐食と判断した。

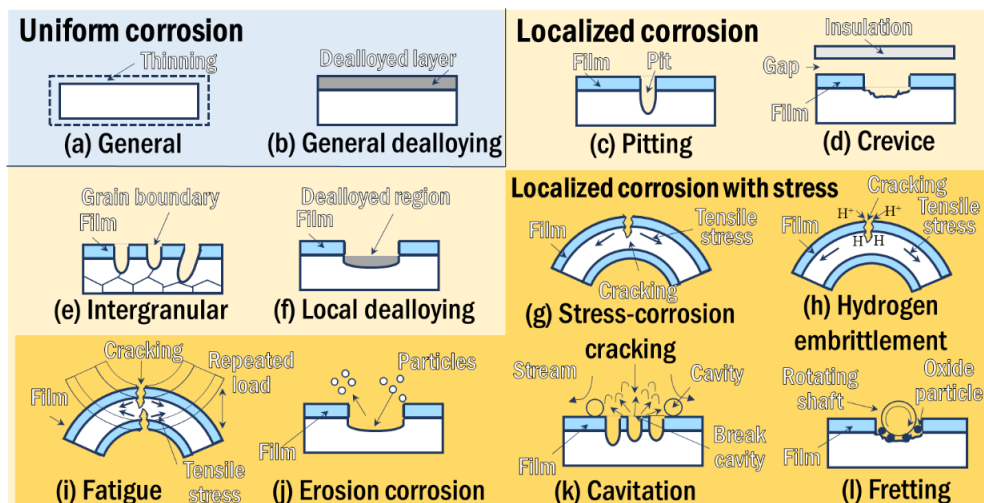


図 2-1. 典型的な腐食形態[4]



### 2.3. 電気化学測定

ここまでで説明してきた腐食速度・形態の求め方は、浸漬前後での比較を得意とする。一方で、式(2-1)が起こる際に、右辺で電子が生じることに着目し、腐食が進行している様子を測定する方法が電気化学測定である。式(2-1)の反応は、規則的にたくさん生じているので、電子の移動を電流として検出できる。この電流値を元にして、腐食の速度や機構を議論する。以降は、電気化学の基礎的な理論の抜粋になるため、より詳しくは名著を参考にされたい[4-8]。

腐食は酸化還元反応に紐づく化学で説明される。いま、金属  $M$  のような還元体 (Red) から金属イオン  $M^{z+}$  のような酸化体 (Ox) へ酸化が生じる、または酸化体から還元体へ還元が生じるとすると、次のように記述できる。



なお、還元体、酸化体は複数存在していても式(2-8)を満たす。この反応が平衡状態にあるとき、電子が持つエネルギーは、金属中の電位  $E$  として示され、次のネルンストの式で与えられる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2-9)$$

ここで、 $E$  は反応に固有の電位 (式量電位や標準電極電位など)、 $R$  は気体定数、 $T$  は反応温度、 $z$  はイオン化時の価数、 $F$  はファラデー定数、 $a_O$  は酸化体の活量、 $a_R$  は還元体の活量である。溶融塩中での腐食においては、金属表面近傍で金属の活量  $a_R = 1$  が常に成り立つと考えられるので、金属の溶解量が増えるほど溶存イオンの濃度 (活量  $a_O$ ) が増え、電位は上昇する。

金属の電位を外部から変化させた場合に流れる電流  $i$  は、次のバトラー・ボルマー式で与えられる。

$$i = i_0 \left( \exp \frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{eq}) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} (E - E_{eq}) \right) \right) \quad (2-10)$$

ここで、 $i_0$  は交換電流密度、 $E_{eq}$  は平衡状態での電位である。 $\alpha$  は電荷移動係数と呼ばれているが、その詳細な物理的解釈は未知であり、0.3-0.8 の間の値とされる。未知の物質の測定においては、慣習的に 0.5 とすることが多い。式(2-10)を図解したものが、図 2-2 である。以下に、この式で着目すべきポイント 2 つを挙げる。

#### (1) 指数関数

式(2-10)は、 $E$  に対する符号が異なる指数関数 2 つの組み合わせでできている。このことは、平衡電位  $E_{eq}$  に対し現在の電位  $E$  がどれほど離れているかで、流れる電流が異なることを意味する。 $E$  が  $E_{eq}$  よりも正に大きく離れている場合、第 1 項が大きくなる一方で、第 2 項は小さくなる。結果、第 2 項は無視できるようになり、全体としては正の電流が流れる。溶融塩中での現象としては、還元体である最表面の金属や酸化物がイオン化 (酸化) し、酸化体となって溶融塩内へ溶出した場合に相当する。



反対に、 $E$  が  $E_{\text{eq}}$  よりも負に大きく離れている場合、第 1 項が小さくなる一方で、第 2 項は大きくなる。結果、第 1 項は無視できるようになり、全体としては負の電流が流れる。溶融塩中での現象としては、酸化体である溶存不純物酸化剤が表面で還元され、還元体となって酸化力を失う場合に相当する。



## (2) 交換電流密度 $i_0$

流れる電流密度  $i$  がゼロに等しくなるのは、平衡状態  $E = E_{\text{eq}}$  を達成した場合である。興味深いのは、「外部から観察できる正味の電流はゼロであっても、実際には両方向の電流が流れ続けている」ということである。第 1 項は酸化を表現しており、第 2 項が還元を表現していたことを踏まえて、第 1 項と第 2 項が等しい平衡状態では、酸化と還元の速度が等しくなっていると考える。このことが、式(2- 8)で矢印が両方向に向いている由縁である。指数項へ  $E = E_{\text{eq}}$  を代入すると 1 になるため、平衡状態での酸化・還元それぞれで流れる電流密度は、 $i_0$  および  $-i_0$  である。

腐食反応は極めて遅く、準平衡状態と考えられるため、 $E_{\text{eq}}$  は腐食に特有の電位に相当し、 $i_0$  は腐食に特有の速度に相当する。理論が与える厳密性からは、平衡電位  $E_{\text{eq}}$  と腐食電位  $E_{\text{cor}}$  は異なり、交換電流密度  $i_0$  と腐食電流密度  $i_{\text{cor}}$  も異なるが、本研究の範囲では同じものとなす。これは、溶融塩中での実験系が水溶液中ほど発展しておらず、厳密な議論に至ることができていないことと、この差異が腐食のおおまかな傾向には影響しないためである。

実際の腐食環境においては、反応物が一種類であることは稀である。溶融塩中で不純物酸化剤による腐食を考える際には、金属の溶解と不純物酸化剤の還元、それぞれバトラー・ボルマー式が成り立つものとする。例えば次のように、おおよその腐食において成り立つ、反応系 1 が金属で、反応系 2 が不純物酸化剤であるような場合を考える。



このとき、腐食が生じる条件から、次を仮定する。

$$E_{\text{eq},1} < E_{\text{eq},2} \quad (2-15)$$

対応するバトラー・ボルマー式は、

$$i_1 = i_{0,1} \left( \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT_1} (E_1 - E_{\text{eq},1}) - \exp \left( -\frac{(1 - \alpha_1) z_1 F}{RT_1} (E_1 - E_{\text{eq},1}) \right) \right) \quad (2-16)$$

$$i_2 = i_{0,2} \left( \exp \frac{\alpha_2 z_2 F}{RT_2} (E_2 - E_{\text{eq},2}) - \exp \left( -\frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT_2} (E_2 - E_{\text{eq},2}) \right) \right) \quad (2-17)$$

さて、腐食が金属最表面で生じるとすれば、腐食に関与する電子は共通のものであるため、

$$T_1 = T_2 = T \quad (2-18)$$

$$E_1 = E_2 = E \quad (2-19)$$

この状況は、図 2- 3 のように表現される。実際に電流密度  $i$  として観察されるのは、式(2-

16)と(2-17)の和で、

$$i = i_1 + i_2 \quad (2-20)$$

これは、電子の享受に着目した分類にもでき、

$$i = i_A + i_C \quad (2-21)$$

ここで、 $i_A$ は式(2-16)と(2-17)の第1項の総和でありアノード電流と呼び、 $i_C$ は第2項の総和でカソード電流と呼ぶ。式(2-15)と(2-19)より、2反応が平衡に達する際の電位（混成電位と呼ばれる）は、

$$E_{eq,1} < E < E_{eq,2} \quad (2-22)$$

このことから、式(2-16)では第1項が、式(2-17)では第2項が支配的となることが分かる。すなわち、おおまかな電流密度は次のように記述できる。

$$i = i_{0,1} \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq,1}) - i_{0,2} \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq,2}) \right) \quad (2-23)$$

ここで、平衡が達成され（ $E = E_{eq}$ ）、外部で観察できる電流  $i$  がゼロとなる場合、

$$0 = i_{0,1} \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E_{eq} - E_{eq,1}) - i_{0,2} \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E_{eq} - E_{eq,2}) \right) \quad (2-24)$$

このとき、新しい交換電流密度  $i_0$  を次のように定めれば、

$$i_0 = i_{0,1} \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E_{eq} - E_{eq,1}) = i_{0,2} \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E_{eq} - E_{eq,2}) \right) \quad (2-25)$$

最終的にバトラー・ボルマー式は次のように記述できる。

$$i = i_0 \left( \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right) \right) \quad (2-26)$$

式(2-10)と比較すると、電荷移動係数とイオンの価数以外は共通である。すなわち、単一の腐食挙動とほとんど同じように取り扱うことができることが分かる。

腐食が準平衡状態で生じると考えれば、式(2-25)の交換電流密度  $i_0$  を用いて、次のように理論的に腐食速度  $v$  [kg/s] に換算できる。

$$v = \frac{i_0 M_1}{z_1 F} \quad (2-27)$$

ここで、 $M_1$  [kg/mol] は金属のモル質量である。式(2-7)と同様に年間腐食速度 [mm/year] で表現すれば、次のように記述できる。

$$v = \frac{i_0 M_1 Y}{z_1 F \rho_1} \times 10^3 \quad (2-28)$$

式(2-26)で、金属の電位  $E$  を十分正または負にとると、電流密度  $i$  は指数関数的に増大または減少する。実環境においては、イオン化した金属の溶融塩中の拡散や溶存不純物の金属表面への拡散が律速となり、ある一定の電流密度を示すようになることが多い。いま、溶融塩中の拡散速度が一定で、金属界面での反応（式(2-13)と(2-14)）よりも十分遅い場合を考える。金属の電位  $E$  を十分正または負にとったとき、電流密度がある一定値に収束するこ

とは、次のように表現できる。

$$i = i_0 \left( \left( 1 - \frac{i}{i_{LA}} \right) \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \left( 1 - \frac{i}{i_{LC}} \right) \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right) \right) \quad (2-29)$$

ここで、式(2-21)に習い、 $i_{LA}$  はアノード限界電流、 $i_{LC}$  はカソード限界電流と呼ぶ。これを  $i$  について整理すれば、次のように記述できる。

$$i = \frac{\exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right)}{\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{LA}} \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \frac{1}{i_{LC}} \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right)} \quad (2-30)$$

図 2-4 に式(2-30)を描写する。ただし、区間  $E < E_{eq,1}$  や  $E_{eq,1} < E$  も描写してある。これは例えばこの区間の反応でも、金属の活性溶解や溶融塩の還元が生じなければ、ほとんどの場合拡散が律速となるためである。

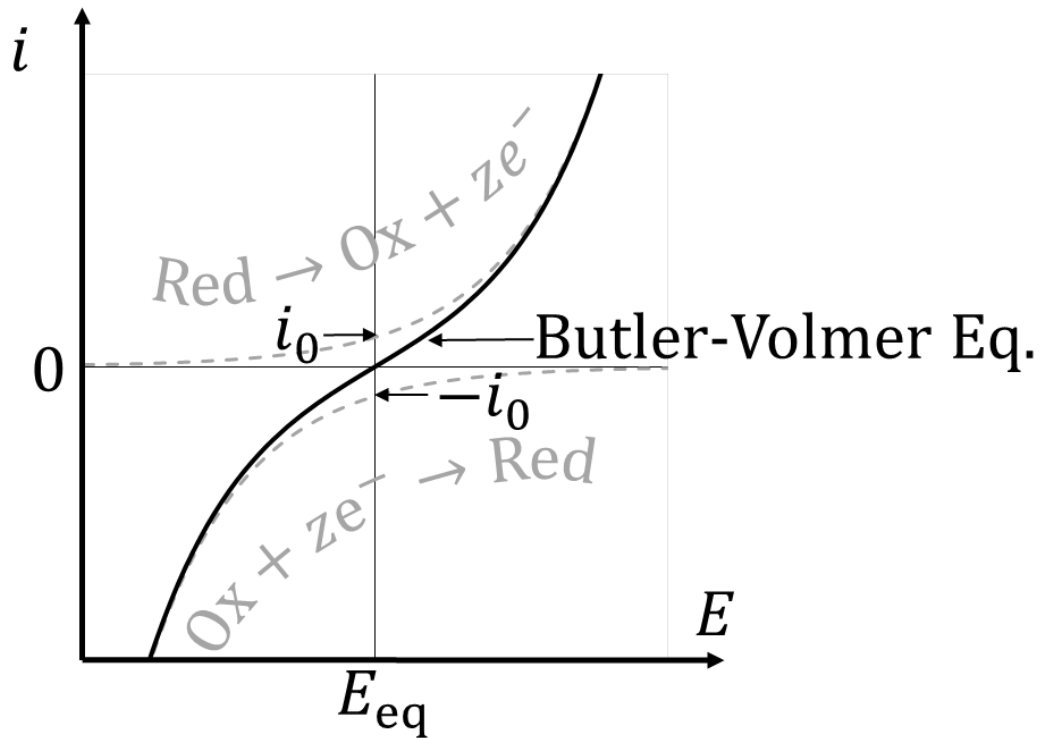


図 2-2. バトラー・ボルマー式と交換電流密度  $i_0$  の位置関係

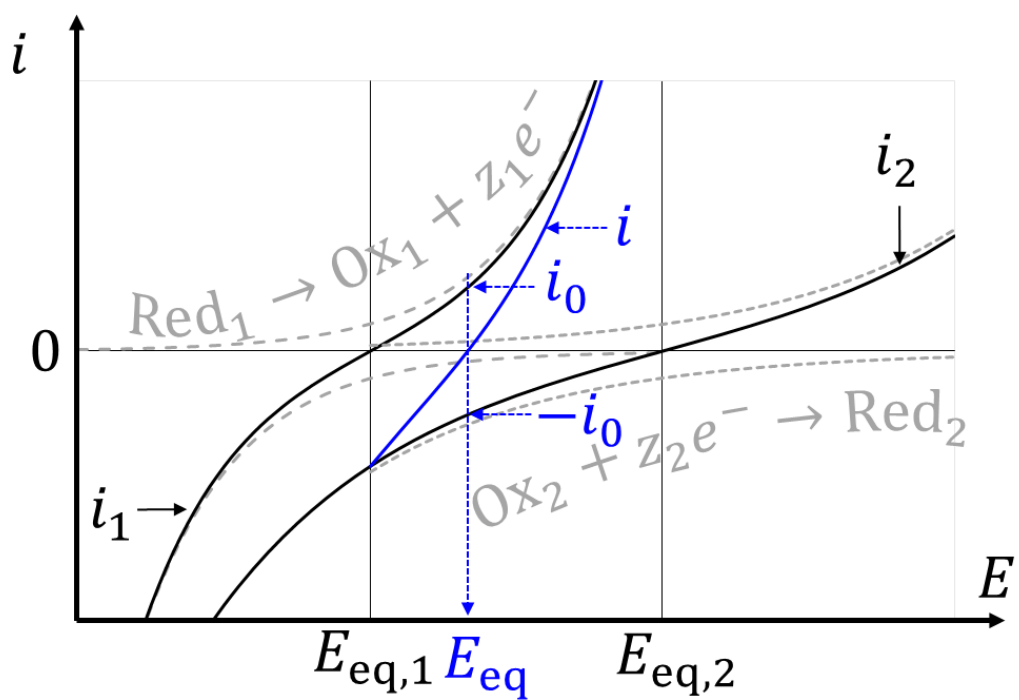


図 2-3. 2つの反応系がある場合のバトラー・ボルマー式と交換電流密度  $i_0$  の位置関係

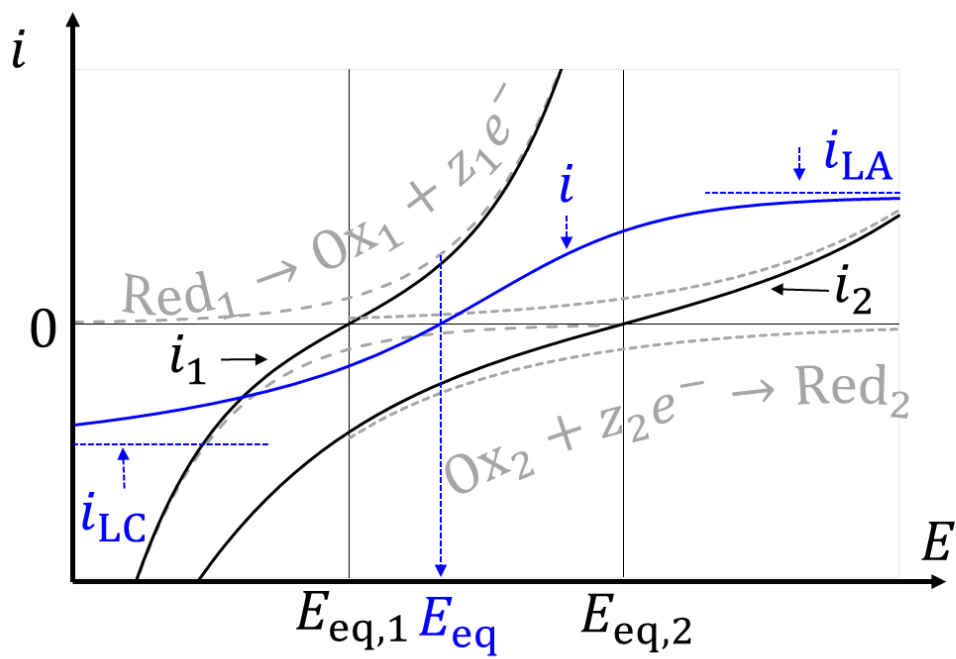


図 2-4. 拡散限界電流がある場合のバトラー・ボルマー式と限界電流  $i_{LA}$  と  $i_{LC}$  の位置関係

### 2.3.1. 浸漬電位

金属 M が  $M^{z+}$  に溶解する際、



このときの電位は、ネルンストの式(2-9)により、次のように記述される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (2-32)$$

ここで、金属表面では金属が十分豊富に存在すると考え、活量を 1 としている。また、金属の種類ごとに  $E^0$  の値が異なることには注意が必要である。金属表面で、イオンの酸化還元が支配的である場合、例えば、次の  $M^{z_1+}$  と  $M^{z_2+}$  との間の平衡反応 ( $z_1 < z_2$  とする) が支配的である場合、



ネルンストの式は次のように記述される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z_2+}]}{[M^{z_1+}]} \quad (2-34)$$

ここで、平衡反応ごとに  $E^0$  の値が異なることには注意が必要である。

これらネルンストの式は定常状態で成り立つ式だが、極めて遅い腐食反応であれば準定常状態とみなす。そこで本研究では、複数日 (24 時間以上) 浸漬した際の金属の電位はネルンストの式に基づく挙動をすると考ええる。

### 2.3.2. ターフェル外挿法

式(2-26)を実際に外部から測定すると、図 2-5 の結果が得られる。指数関数的な増大と減少を表現するために、電流密度の絶対値を使用し、縦軸を常用対数で記載することが多い。

$$\log|i| = \log i_0 + \log \left| \left( \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \exp \left( -\frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right) \right) \right| \quad (2-35)$$

ここで、負の数 (腐食電位よりも卑な部分) は反転されて、正の値が表示されていることに注意が必要である。これから、腐食電流密度を直観的に求めるには、式(2-35)を電位で微分して、

$$\frac{d \log|i|}{dE} = \frac{\frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) + \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} \exp \left( -\frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right)}{\exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \exp \left( -\frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right)} \quad (2-36)$$

腐食電位  $E_{eq}$  から十分離れた電位において、次が成り立つので、

$$\frac{d \log|i|}{dE} \xrightarrow{+\infty} \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT}, \quad \frac{d \log|i|}{dE} \xrightarrow{-\infty} -\frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} \quad (2-37)$$

最終的に次の 2 つの比例関係が成立する。

$$\log|i| - \log i_0 = \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}), \quad (E \gg E_{eq}) \quad (2-38)$$

$$\log|i| - \log i_0 = -\frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}), \quad (E \ll E_{eq}) \quad (2-39)$$

これらの直線を  $E_{eq}$  近傍にまで外挿した際の交点の位置は、 $\log i_0$  となる。式(2-38)と(2-39)を図 2-5 に描写すると、その様子が分かりやすい。

以上のことから、腐食電流密度  $i_0$  を求めるには、次の 2 つの操作で良い。

- (1) 電流－電位曲線を取得する
- (2) 腐食電位  $E_{eq}$  から十分離れた電位に沿うように直線を引き、 $E_{eq}$  で交わった際の値から  $\log i_0$  を定めて、 $i_0$  へ変換する。

この方法はターフェル外挿法と呼ばれる。拡散限界電流が関与する場合も、同様に考えることができる。ただし、直感的に求めるよりも、温度  $T$  を求めてから、式(2-30)の中で未知数である  $i_0$ ,  $i_{LA}$ ,  $i_{LC}$ ,  $\alpha_1 z_1$ ,  $(1 - \alpha_2) z_2$  の計 5 つをパラメータとして、電流－電位曲線をフィッティングする方が正確である。

この手法は、単一の  $E_{eq}$  でのみ成り立つので、電位によって腐食反応が異なり、複数の  $E_{eq}$  が観察できるような場合は適用が困難である。

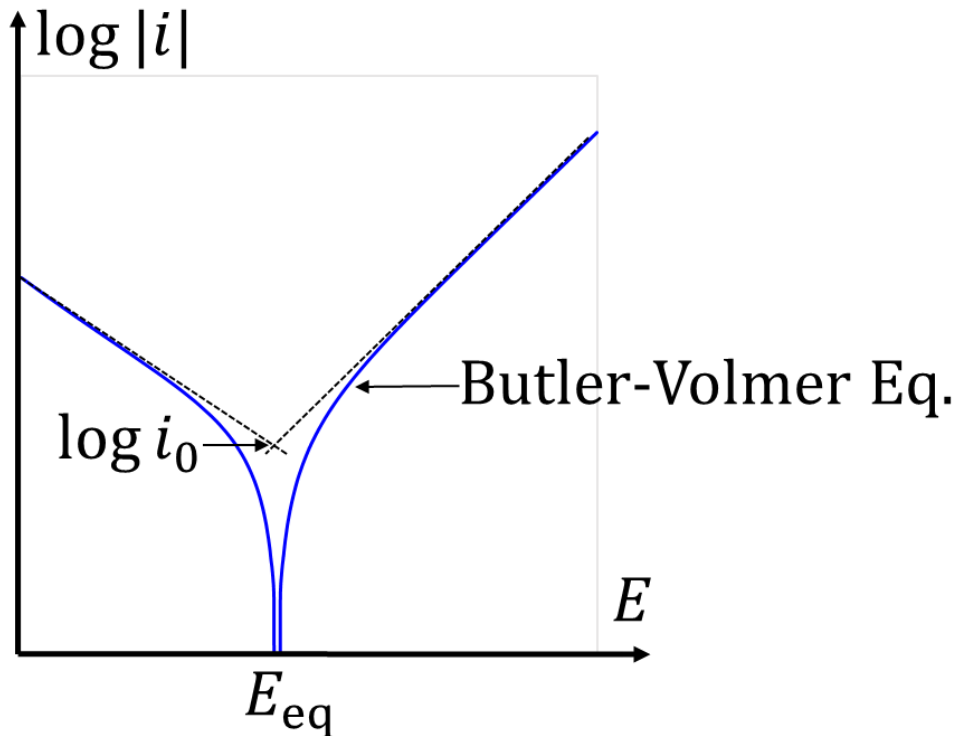


図 2-5. バトラー・ボルマー式の常用対数表示と交換電流密度の直感的導出。

### 2.3.3. 電気化学インピーダンス法

金属最表面での反応を検討するために、式(2-26)を腐食電位  $E_{eq}$  近傍でテイラー展開する。第2次以降の微小項を無視すれば、

$$i = i_0 \left( \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} + \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} \right) (E - E_{eq}). \quad (2-40)$$

これを  $E$  で微分すると、

$$\frac{di}{dE} = i_0 \left( \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} + \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} \right). \quad (2-41)$$

左辺は、電流を電位で割った次元、すなわち抵抗の逆数（アドミッタンス）の次元である。また、右辺は定数である。このことから、腐食電位  $E_{eq}$  近傍では、金属の腐食反応はあたかも電気回路的な「抵抗」に相当する振る舞いをする事がわかる。

他方で、よく知られた事実として、電氣的に中性であるはずの電解質溶液やプラズマは、金属と接する場合には、金属最表面近傍に電氣的中性が崩れた層を形成する。金属が溶液中に浸漬されると、金属最表面では、あたかも別の物質同士が接するような状態となる。一般に別の元素で出来ている金属と溶液は、それぞれ異なる電子の電位を持つ。そこで、金属と溶液との間の電位差を緩和するように原子が整列しようとするが、溶液の原子は容易に移動できるため、金属最表面に電位差の緩和層を形成する。この層を電氣二重層と呼ぶ。電氣二重層については、そのモデルが複数提案されているが、完全な解明には至っていない。そこで、おおまかな電位の分布だけ、図2-6に述べるに留める。金属壁周囲での急速な電位の変動は、プラズマではシースという形で見られる。電解質の場合は陽イオンと陰イオン、プラズマの場合はイオンと電子がそれぞれ正負を担う。共通しているのは、最表面では正負いずれかの荷電粒子しか集中できなくなって電流は流れなくなることであり、この状況は電氣回路的に「コンデンサ」（キャパシタ）で表現される。

以上の考察から、構造材料などの金属と熔融塩などの電解質溶液との間にも、電氣回路を想定できると分かる。これは、「等価回路」と呼ばれる。等価回路の主な構成要素は、腐食の際の抵抗（電荷移動抵抗  $R_{ct}$ ）、表面近傍の電位差に起因するキャパシタ（電氣二重層容量  $C_{dl}$ ）である。腐食により生じたイオンが常に溶液中へ拡散できることと、電流が流れにくくなることを両立するために、これらは並列回路で表記される。外部から等価回路を測定する際には、溶液抵抗（ $R_s$ ）と金属の内部抵抗も踏まえる必要があるが、金属内部の抵抗は極めて小さいので無視できる。結果、最も単純化された回路であるランドルズ回路（図2-7）が導かれる。

電氣回路の各素子を求めるためには、交流電源が使用される。これは、コンデンサ（キャパシタ）、抵抗、コイル（インダクタンス）へ電位差を与えた場合に、検出される電流の位相（電流応答）がそれぞれ、 $90^\circ$  速くなる、そのままである、 $90^\circ$  遅くなるためである。このようにして、金属－熔融塩間に交流電位差を与えて等価回路を求める手法が電気化学インピーダンス法である。



実際に得られる等価回路はこの理想的な回路よりも複雑である。特に、電気二重層容量は、Constant Phase Element のインピーダンス  $Z_{CPE}$  として検出されることが多い。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{jY(2\pi f)^n} \quad (2-42)$$

ここで、 $j$  は虚数単位、 $Y$  はアドミッタンス、 $f$  は交流周波数である。腐食生成物の存在による絶縁はキャパシタで、腐食生成物の成長や測定系の配線の撚りはインダクタとして検出される。本来は、バトラー・ボルマー式で考えたときと同様に、拡散の影響も考慮しなければならないが、本研究の条件では検出されなかったので、ここでは割愛する。

腐食の起こりにくさを意味するのは、「電荷移動抵抗」である。この値が大きいほど腐食は起こりやすく耐食性が高いと言え、逆もまた然りである。

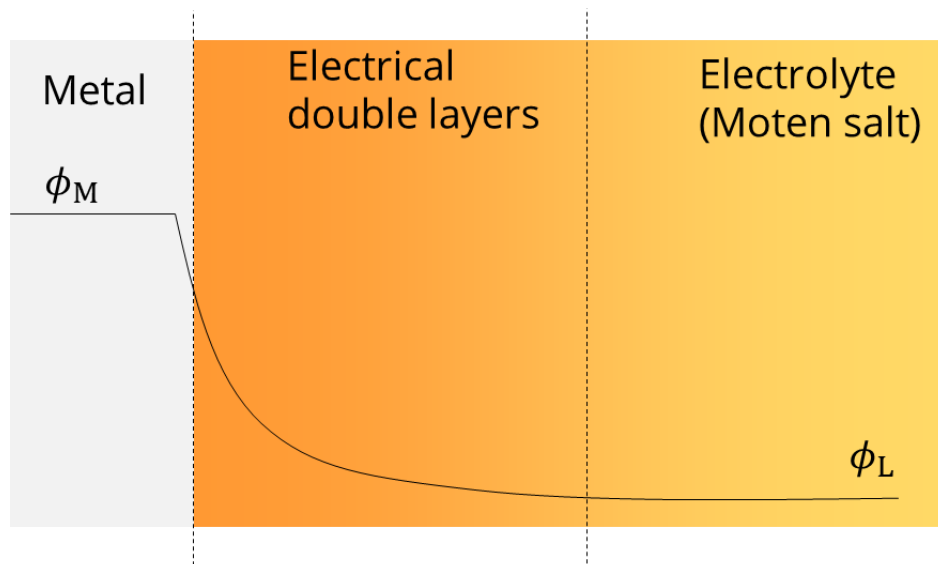


図 2- 6. 金属壁近傍の電位。  $\phi_M$  は金属の界面から十分離れた位置での電位、  $\phi_L$  は電解質（溶融塩）の界面から十分離れた位置での電位。

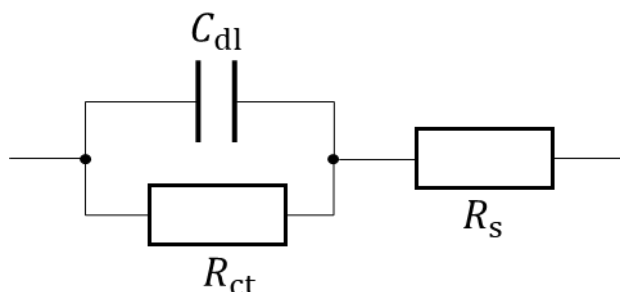


図 2- 7. ランドルズ回路

#### 2.3.4. 電位ステップ法

バトラー・ボルマー式を導出した際には、電気二重層の影響を全く考慮していないことがわかる。水溶液系のように電気二重層容量が小さければ、これが測定に及ぼす影響はほとんどない。しかし、熔融塩の系は電気二重層容量が極めて大きい。この特性は大容量のコンデンサ作製のためには注目される現象であるが、ほとんど生じない腐食による微小電流を測定する際には邪魔となる。図 2-7 から考えると、流れる電流は次の通りである。

$$i = i_R + i_C$$

$$= i_0 \left( \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} (E - E_{eq}) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_2) z_2 F}{RT} (E - E_{eq}) \right) \right) + C \frac{d(E - E_{eq})}{dt}. \quad (2-43)$$

第 3 項が、電気二重層の充電のための項である。本研究では、この問題を克服するために、電位ステップ法を使用した。すなわち、ある時間一定の電位で保持することにより、

$$\frac{d(E - E_{eq})}{dt} = 0. \quad (2-44)$$

このように、電気二重層充電の影響を測定結果から排除し、腐食に寄与する影響のみを抽出した。図 2-8 に実際の測定で得られた電流値の時間応答を示す。電位を変化させた直後と 6-10 分後を比較すると、6-10 分後は安定した電流値を示しているのに対し、変化直後はその値よりも大きいまたは小さい電流値を示した。

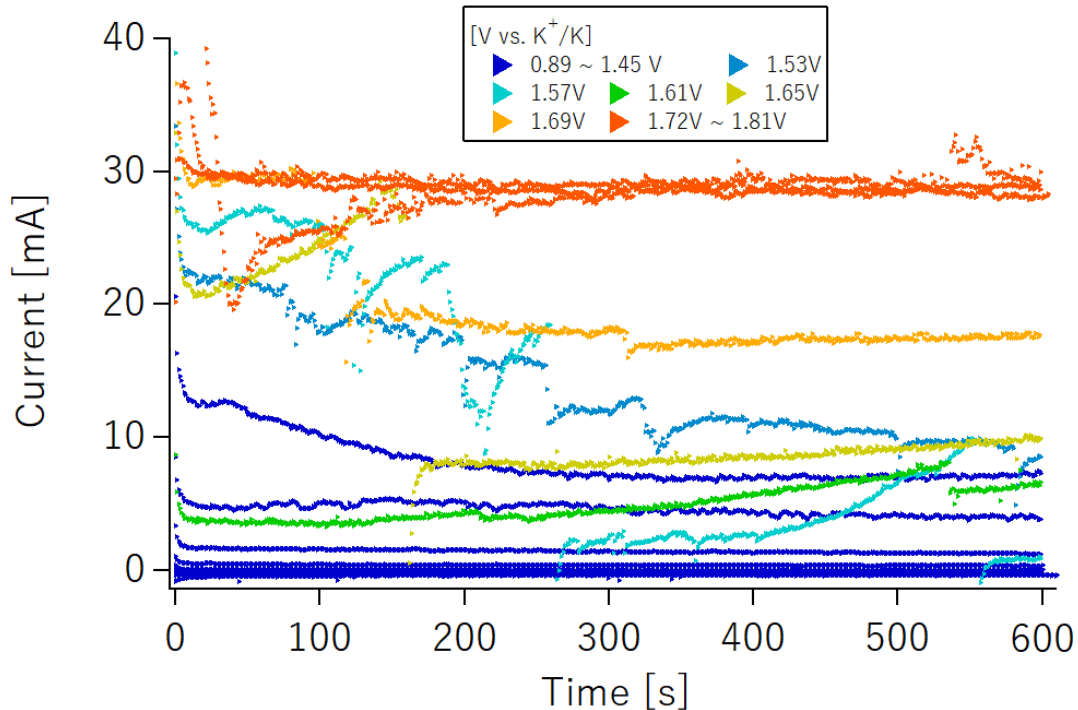


図 2-8.  $1.09 \times 10^2 \text{ Pa}$  でフッ化水素を添加した熔融 LiF-NaF-KF 中で得た電流値の時間応答。

## References

- [1] M. Fujisaku, “Corrosion Allowance and the Actual State of Materials in Chemical Plants,” *CORROSION ENGINEERING*, 37 (5) (1988) 286–293,  
[https://doi.org/10.3323/jcorr1974.37.5\\_286](https://doi.org/10.3323/jcorr1974.37.5_286).
- [2] 厚生労働省労働基準局長, “压力容器構造規格の一部改正について,” 2016. [Online].  
Available: <https://www.jaish.gr.jp/anzen/hor/hombun/hor1-57/hor1-57-36-1-0.htm>.
- [3] ASTM International, “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals,”  
West Conshohocken, PA, 2004.
- [4] 杉本克久, 金属腐食工学. 内田老鶴圃, 2009.
- [5] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [6] 渡辺正 *et al.*, 電気化学. 丸善, 2001.
- [7] 腐食防食協会, 金属の腐食防食Q&A[電気化学入門編]. 丸善, 2002.
- [8] 水流徹, 腐食の電気化学と測定法. 丸善出版, 2017.

## 第3章 実験方法

本章では、試験片の作製方法、各種不純物酸化剤を添加しながら腐食試験を行う装置、熔融 LiF-NaF-KF 中での材料腐食の測定手順、および試験片の分析方法について述べる。

### 3.1. 試料加工

試料には、純金属の鉄、クロム、タングステン、バナジウム、チタン、ニッケルと、合金の JLF-1 鋼、SUS430、NH2 合金を用いた。試料は厚さがすべて 0.3 mm であり、直径 6 mm の円盤型と約 45×10 mm の短冊型の 2 つの形状を使用した。材料の特性に合わせ、異なる加工法で試料を作製した。以下にその詳細を示す。

#### 3.1.1. 純鉄、純バナジウム、純チタン、純ニッケル、SUS430、または NH2 合金試料

01. これらは、室温で延性材料である。純鉄（純度 99.99%）、純チタン（純度 99.5%）、純ニッケル（純度 99%）および SUS430（組成を表 3-1 に示す）はニラコ社から取り寄せた厚さ 0.25 - 0.30 mm の薄板である。これらをおおよそ長さ 45 mm、幅 10 mm となるように、板の長辺を高速カッター（リトク社）により、短辺を金属ばさみ（藤原産業）により切断した。純バナジウムと NH2（組成を表 3-1 に示す）は、圧延して厚さ 0.30 mm の薄板にした。
02. 切断後の板と 20 mL のアセトン（純度 99%、林純薬工業社）とを 100 mL 用ガラスビーカー（ハリオサイエンス社）中へ入れ、超音波洗浄器（シャープ社）により、10 分間の超音波洗浄を行った。
  - (ア) 20 mL であれば、切断後の板がアセトンに十分浸る。
  - (イ) 洗浄前後の重量変化が見られなくなったのが 10 分であったので、洗浄時間を 10 分とした。
  - (ウ) アセトンを選択したのは、保存のために板に付着していたオイルと高速カッターの SiC 刃を反応により除去可能だからである。
03. アセトンから取り出した板に付着したアセトンをヘアドライヤー（TESCOM 社）により蒸発させた後、電子天秤（メトラー・トレド社）により、板の重量を測定した。
04. 重量測定後の板の長辺と短辺の長さを、ノギス（普及ノギス 150 mm、シンワ測定社）またはデジタルノギス（新潟精機社）によりそれぞれ 3 回ずつ測定し、平均値をそれぞれの長さとした。また、板厚をマイクロメーター（シンワ測定社）により 3 回ずつ測定し、平均値を厚さとした。板を直方体と仮定して、長さ と 厚さ から求めた体積で重量を割ることにより、板の密度を導出した。
05. 寸法を測定し終えた板を、サンドペーパー（PRESI 社）および研磨機（Grinder Polisher beta、Buehler 社）により、P240、 P600、 P1200、 P2400 の粗さの順に手研磨をし、研

磨クロスと単結晶ダイヤモンドサスペンション(いずれも三啓社)および研磨機により、#3、#1 $\mu\text{m}$ の粗さの順に手研磨をした後、コーベル製研磨クロスと高純度コロイダルアルミナ(いずれも三啓社)および研磨機により、#0.05 $\mu\text{m}$ の粗さで手研磨をした。

(ア) 表面の酸化物をあらかじめ取り除くための手段の一つである。

(イ) 鉄の仕上げ研磨には弱酸性のアキュポリッシュを用いた。

(ウ) それぞれの粗さで約1分30秒ずつ研磨したが、表面の凹凸次第で、10分程度かかることもあった。

06. 研磨後の板と20 mLのエタノール(純度99.5%、林純薬工業社)とを100 mL用ガラスビーカー中に入れ、10分間の超音波洗浄(UT-206、シャープ社)を行った。板を取り出して、付着したエタノールをヘアドライヤーにより蒸発させた後、電子天秤により板の重量を測定した。

(ア) エタノールを選択しているのは、板表面の水分が蒸発する際に鉄板が腐食(酸化)するのを防ぐためである。

(イ) 洗浄中にビーカーと試料が擦れることによって、研磨後の試料に傷がつかないように、最新の注意を払う必要がある。

(ウ) 重量測定によっても試料の厚さが予測できるが、マイクロメータで再度測ることを推奨する。

07. 板厚をマイクロメーター(シンワ測定社)により再度3回ずつ測定し、平均値を試料の厚さとした。以下、円盤型と短冊形で工程が異なる。

#### 3.1.1.1. 円盤型試料の作製法(図3-1)

08. 直径6 mmの円を打ち抜くことのできる穴あけパンチにより、2回目の重量測定後の板を切断し、直径6 mm、厚さ0.3 mmの円板を作製した(図3-1(A))。

(ア) パンチによって、試料の形が少々変形し、端にバリが生じるが、それによる結果への影響は考慮していない。これを改善するには、パンチ後に研磨する手順が良い。

09. 直径0.4 mmのニッケルワイヤを70 mm程度に切断し、折り返した一部をねじった後に、ワイヤと試料とをスポット溶接機(PASSPO、スター電器製造社)により溶接した(図3-1(B))。

(ア) 必ずしも直径0.4 mmである必要はない。

(イ) ワイヤにねじりを加えたのは、曲げ剛性を高めるためである。

(ウ) Ni ワイヤとしたのは、熔融 LiF-NaF-KF 中で高耐食性を示すためである(第1章参照)。この時点では、LiF-NaF-KF 中でのフッ化水素による耐食性は定かでなかった。

(エ) 試料と同一のワイヤを用いれば、ワイヤと試料間の異種金属接触腐食を防げ、より求めたい条件に近づくが、試験途中でのワイヤの溶出により試料が脱落して実験継続不能になる恐れがある。

10. ワイヤの接続された試料を20 mLのエタノールが入った100 mLビーカー中に入れ、10分

間だけ超音波洗浄した。

11. エタノール洗浄後の板をピーカから取り出して、付着したエタノールをヘアドライヤーにより蒸発させた後、電子天秤にて重量を測定した（3回目）。

(ア) 試験前後の重量変化を求めるのに使う。

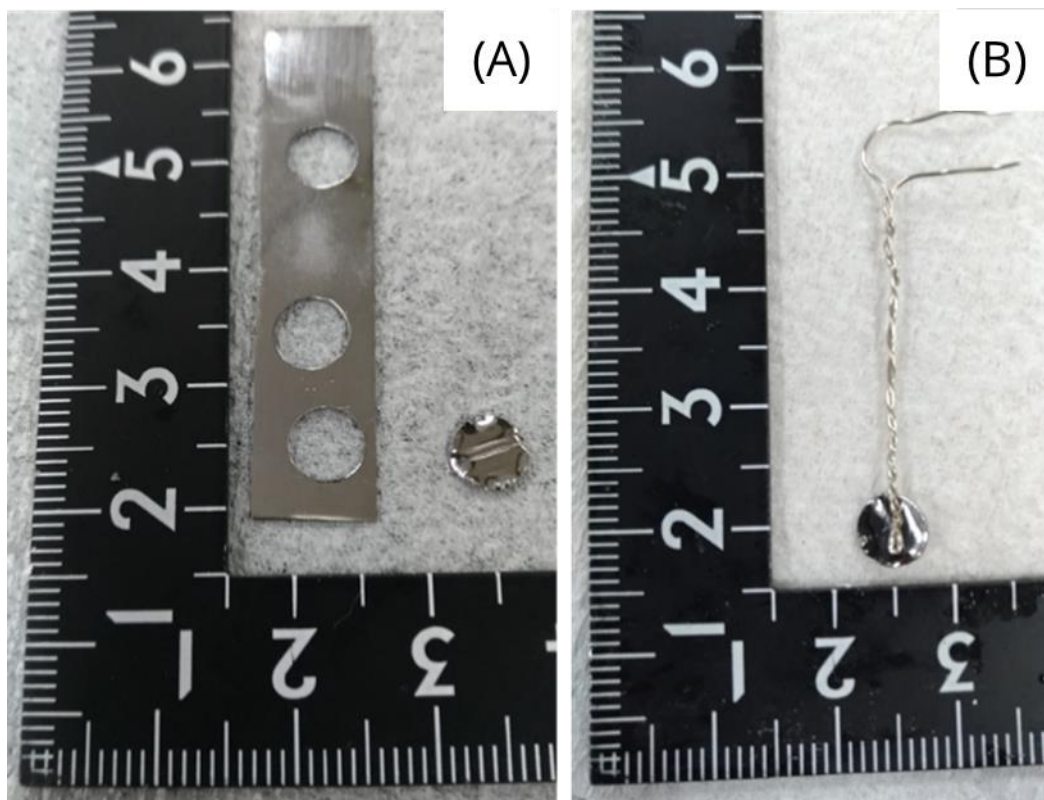


図 3-1. 円板型試料の写真（純鉄の例）。左から下にかけてはさしがね（数値は cm）。(A) 穴あけパンチで切り出した直径 6 mm の円盤と切り出し前の板。(B) スポット溶接により接続された円板とねじったニッケルワイヤ。円盤側でない端部は、後に腐食試験装置へ取り付けるために、余裕を持たせた。

#### 3.1.1.2. 短冊型試料の作製法（図 3-2）

08. 板の 2 つの長辺の中心、かつ、ある短辺からそれぞれ 5 mm や 10 mm の位置に、ボール盤（キラ社）と直径 1 mm のドリル刃（イシハシ精工社）により、穴を 1 つまたは 2 つ開けた。

(ア) 2 つ開けると、試料の回転を防ぎやすい。

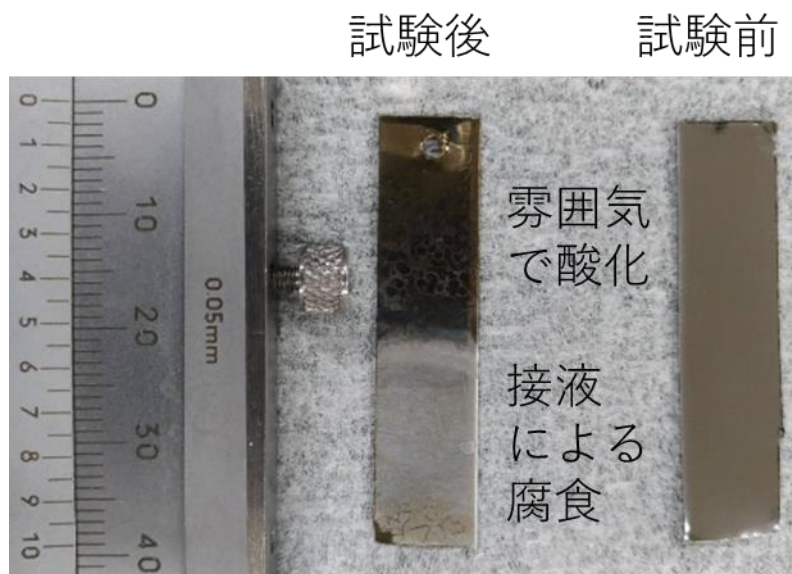


図 3- 2. 短冊型試料（純チタンの例）の写真。左はノギス、中央に試験後試料、右に試験前試料。試験後は腐食や酸化により変色しているのがわかる。

表 3- 1. 本実験で使用した合金の組成。Bal.は調整元素。-はデータなし。

[wt%]	Fe	Cr	W	C	O	N	Si	S	Mn	P	V	Ta	Ref.
JLF-1	Bal.	9.00	1.98	0.09	0.00 19	0.01 50	-	0.00 05	0.49	<0.0 03	0.20	0.08 3	[1]
SUS430	Bal.	16- 18	-	< 0.12	-	-	< 0.75	< 0.03	<1	< 0.04	-	-	

[wppm]	V	Cr	Ti	C	O	N	Si	Al	Fe	Ref.
Pure V	Bal.	0.0002	0.0006	120	69	116	350	270	47	[2]
NH2	Bal.	4.00	4.02	50	122	96	245	60	49	[2]

### 3.1.2. JLF-1 鋼試料

01. JLF-1 鋼（組成を表 3- 1 に示す）はインゴットの状態にあった。そこで、都島製作所に放電加工と鏡面研磨を依頼し、直径 6 mm、厚さ 0.3 mm の円盤型試料または約 45×10 mm の短冊型試料を作製した。
02. 以降の手順は、3.1.1 と同様である。

### 3.1.3. 純クロム、純タングステン試料

01. 純クロム（純度 99.99%）、純タングステン（純度 99.9%）は室温で脆性材料である。そ

こで、都島製作所に放電加工と鏡面研磨を依頼し、直径 6 mm、厚さ 0.3 mm の円盤を作製した。

02. 円盤が手元に到着後に、円盤と 20 mL のアセトン（純度 99%）を 100 mL 用ガラスビーカー中へ入れ、超音波洗浄器により、10 分間の超音波洗浄を行った
03. アセトンから取り出した板に付着したアセトンをヘアドライヤーにより蒸発させた後、電子天秤により、円盤の重量を測定した。
04. 直径 0.4mm のニッケルワイヤを 70 mm 程度に切断し、ワイヤと試料とをスポット溶接機（PASSPO、スター電器製造社）により溶接した。
05. ワイヤの接続された試料を 20mL のエタノールが入った 100mL ビーカー中に入れ、10 分間だけ超音波洗浄した。エタノール洗浄後の試料をビーカーから取り出して、エタノールをヘアドライヤーにより蒸発させた後、電子天秤にて重量を測定した。

### 3.2. LiF-NaF-KF 調整

01. 水分計露点-55°C(10ppm 相当)未満、酸素濃度 0.01ppm 未満のグローブボックス内にて、LiF、NaF、および KF 粉（それぞれ純度 99.0、99.0、および 95.0 で、いずれも関東化学社）をそれぞれ 17.70g、7.09g、35.81g だけ取って、磁性るつぼ（アズワン社）中へ入れた。

(ア) この分量は一般に用いられる FLiNaK の組成  $\text{LiF} : \text{NaF} : \text{KF} = 46.5 : 11.5 : 42.0 \text{ mol\%}$  [3]および常温での体積 30mL を満たす。

(イ) 重量は電子天秤（島津製作所）により測定した。
02. るつぼごと 300°Cになるまでセラミックホットプレート（アズワン社）により昇温し、300°Cを少なくとも 4 時間以上保持した。

(ア) 温度を 300°Cに設定したのは、KF の水和水を脱離させるため、すなわち、それに必要な温度 250°C [4]を十分上回るようにするためであり、300°Cの保持時間は、多くの場合 18:00-翌 9:00 の 15 時間とした。
03. 50mL 収容可能なニッケル製るつぼ（純度 99.7%、東京硝子器械社）あるいは 40mL 収容可能なグラファイト製るつぼ（純度 99.99%ニラコ社）をセラミックヒータ（有限会社ヤスジ）により 550°Cに昇温した後、その中に 300°Cに加熱ままの粉 3 種を混ぜながら溶解させ、熔融 LiF-NaF-KF を作製した。原料粉 3 種は、かさ密度が大きく、るつぼ内へ一度に挿入できないため、複数回に分けて入れた。

(ア) 粉がこぼれるのを防ぐために、アルミ製の漏斗を使用した。

(イ) アルミの融点は 660°Cであるため、ヒータの一部がこの温度を上回らないよう注意する。
04. 熔融 LiF-NaF-KF を収容したるつぼの重量を電子天秤により測定し、その後常温まで冷却した。



### 3.3. 腐食試験（酸素・水分）

酸素・水分を添加した溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食試験は、アルゴンガス中の酸素・水分濃度が一定となるようなグローブボックス内で行った。

#### 3.3.1. 腐食試験装置

図 3- 3.に腐食試験装置を示す。短冊型の試料を使用し、これらを互いに接触しない間隔を維持したまま、直径 3 mm の酸化アルミニウム棒に取り付けた。この棒を Ultra-Torr（Swagelok 社）、1/4 インチの SS316 管（Swagelok 社）、およびユニオン（Swagelok 社）へ接続した。ステンレス管は、ムッフにより垂直な 1/4 インチの SS316 管（Swagelok 社）と接続し、高さを調整可能にした。セラミックヒータ（有限会社ヤスジ）により、LiF-NaF-KF を含むグラファイト・ニッケルるつぼを加熱した。ヒータの温度制御は、熱電対（坂口電熱）と温度コントローラ・サイリスタで行った。

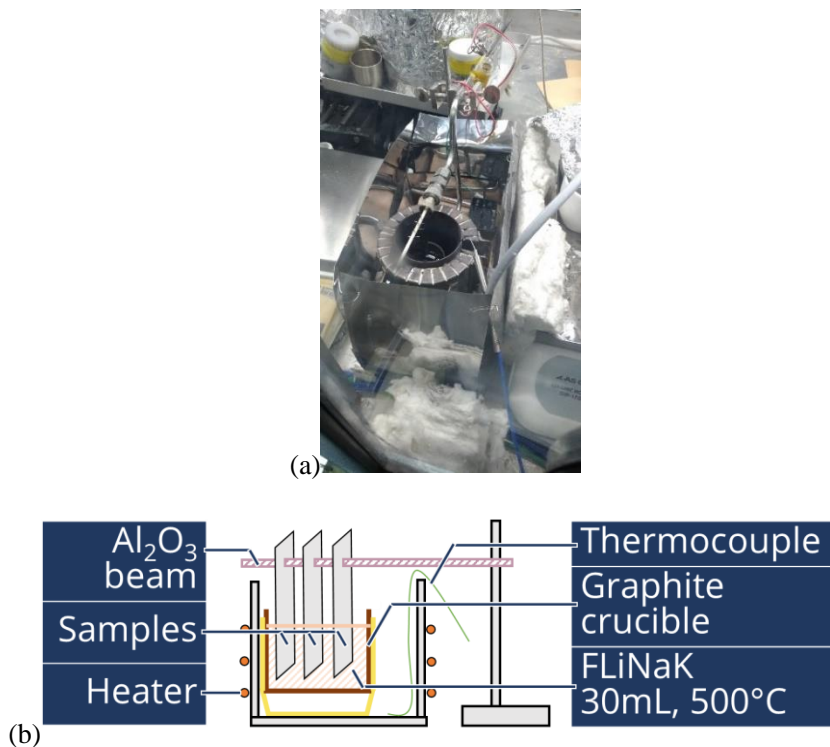


図 3- 4. 腐食試験部。(a) 外景写真、(b) 全体の概略図。

#### 3.3.2. 腐食試験部昇温準備

01. LiF-NaF-KF を含むグラファイト・ニッケルるつぼをヒータ内へ挿入した。  
(ア) ヒータ内壁と接触させた方が、熱伝達の点で有利である。
02. ヒータの加熱を開始し、LiF-NaF-KF が溶融するのを確認した。  
(ア) 約 1 時間 30 分で溶融する。

### 3.3.3. 腐食試験の実験手順

01. 試料を熔融 LiF-NaF-KF へ挿入し、試料同士、および試料とつぼが接触していないことを確認した。
02. 規定の時間その状態を維持した。
03. 規定の時間経過後、試料を熔融 LiF-NaF-KF から引き上げた。
04. 全ての試料を引き上げた後、ヒータによる加熱を終了し、LiF-NaF-KF を冷却した。  
(ア) 約 2 時間で常温に達する。

### 3.4. 腐食試験（フッ化水素）

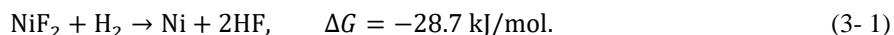
フッ化水素を添加した熔融 LiF-NaF-KF 中での腐食試験は、安全上の観点から、専用の装置内で行った。

#### 3.4.1. 腐食試験装置

フッ化水素を添加した熔融 LiF-NaF-KF 中で材料の腐食試験を行える装置は、フッ化水素を作製する「フッ化水素製造部」、材料の腐食試験を熔融 LiF-NaF-KF 中で行う「腐食試験部」、およびフッ化水素を含む気体からフッ化水素を取り除く「回収バブラー」からなる。フッ化水素は人体に有毒であるため、特定化学物質予防規則[5]（特化則）において、特定第 2 類物質に指定されている。本実験で製造するフッ化水素ガス濃度は非常に低く、この規則が適用されるほどではない。しかし、安全性の観点から、装置自体はこの規則に倣って設計した。

##### 3.4.1.1. フッ化水素製造部

フッ化水素の製造は、550°C のアルゴンガス中で次の反応により行った。



フッ化ニッケルも特化則における、特定第 2 類物質であるため、粉末が外に漏れださないようにニッケルメッシュで管の端部にフィルターを取り付けた。

フッ化水素ガスの LiF-NaF-KF 中への溶解は、水素やトリチウム、フッ化トリチウムガスの溶解実験結果[6–8]やフッ化水素ガスの LiF-BeF<sub>2</sub> への溶解実験結果[9, 10]から、溶解量が少量であり、次のヘンリーの法則に従って溶解すると考えられている。

$$p_{\text{HF}} = K_{\text{H}} c_{\text{HF}}, \quad (3-2)$$

ここで、 $p_{\text{HF}}$  はフッ化水素ガスの蒸気圧、 $K_{\text{H}}$  はヘンリー定数で物質に固有の値、 $c_{\text{HF}}$  は熔融 LiF-NaF-KF 中でのフッ化水素濃度である。本実験では式(3-2)を踏まえて、アルゴンガス中のフッ化水素分圧を式(3-1)で制御することにより、LiF-NaF-KF 中のフッ化水素濃度を制御した。式(3-1)の反応が平衡に達した場合の平衡定数は次のように記述される。

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{HF}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{H_2}}{p^\circ}}, \quad (3-3)$$

ここで、 $K_p$  は圧平衡定数、 $p^\circ$  は基準圧力（SI 単位系であれば 0.1 MPa など）、 $p_{H_2}$  は水素ガスの分圧である。550℃においては、 $K_p = 66.4$  であり、ほとんどの水素がフッ化水素へ変換される。式(3-3)によれば、異なるフッ化水素ガス分圧を達成するためには、反応温度を変更するか、アルゴンガス中の水素濃度を変更すればよい。反応温度は反応速度にも影響するため、本実験では水素濃度を変更することとし、体積分率で 0.98ppm, 10.1ppm, 498ppm, 0.982% または 0.989% の水素入りアルゴンガス（標準ガス、大陽日酸社）で実験を行った。

フッ化水素製造部の構成を図 3-5 に示す。ガスはマスフローコントローラー（SEC-E40、HORIBA 社）を通じて流量を制御した。その後、圧力計（PPX-R01N-6M、CKD 社）を経て、三方弁（Swagelok 社）により流路を分岐させた。流路の片側は、フッ化水素を含まないガスを流動させるためのもので、常温でフッ化水素腐食に耐性があり、やや柔軟性のあるテフロンチューブとした。もう片側は、 $NiF_2$  粉の入ったモネル管に 100 mm 程度のカートリッジヒータ（FIREROD、WATLOW 社）と伝熱セメント（サーモン T-99、坂口電熱）が取り付けられており、ここでフッ化水素を製造した。最終的に流路を合流させ、腐食試験部へと通じさせた。

式(3-1)の反応を起こすためのヒータの加熱系には、安全上の仕組みを加えることとした。特化則によれば、管理濃度 0.5 ppm を上回る場合には、局所排気装置で風速 0.5 m/s 以上が必要とされる。そこで、実験装置全体を可能な限り密閉系とした上で、ドラフトチャンバー（DF-16、ダルトン社）内に設置することとした。また、風速計を設置してドラフトチャンバーの風速が 0.5 m/s を下回った場合に自動的に加熱が停止するような加熱系を構築した。図 3-6 にその詳細を示す。リレーから見て左側が風速の変化を検知して電流を遮断する回路、右側が温度制御のための回路である。風速計（VA-10H、アイ電子技研社）は風速の値 m/s を V に変換して送信できる。すなわち、風速計から +0.5V 以上が出力されていれば加熱を継続でき、+0.5V を下回ったならば加熱を停止させれば良い。これを満たす回路の一つが、オペアンプ、トランジスタ、リレーの組み合わせである。この回路の動作例を次に示す。

(1) リレー上部の N/O スイッチを押して ON にすると、リレー内のコイルが通電され、リレー内のスイッチが ON になる。N/O スイッチを離しても、リレー内のスイッチが代用するため、通電は継続される。

(2) リレー下部にはトランジスタが設置されており、ベース-エミッタ間に正の電圧がかかっていれば、コレクター-エミッタ間に電流が流れる。しかし、ベース-エミッタ間の正の電圧が失われると、コレクター-エミッタ間に電流は流れなくなる。

(3) オペアンプは、+側と-側の電圧の差を出力する。いま、+側には風速計+端子が接続され、-側には +0.5 V が常にかかっている。もし、風速による信号が +0.5 V よりも十分大き

ければ、オペアンプは電圧を出力する。しかし、風速による信号が  $+0.5\text{ V}$  に等しくなると、オペアンプは電圧を出力しなくなり、 $+0.5\text{ V}$  を下回るとオペアンプは負の電圧を出力する。

(4) いま、ドラフトチャンバーの風速が  $0.5\text{ m/s}$  を下回ったとすると、風速計の+端子は  $+0.5\text{ V}$  未満を示すので、オペアンプは、正の電圧を出力できなくなる。

(5) この結果を受けて、トランジスタのベース-エミッタ間の正の電圧は失われ、コレクター-エミッタ間の電流は遮断される。

(6) したがって、リレー内のコイルに電流が流れなくなり、リレー内のスイッチはすべて OFF になり、温度制御系を流れる電流も遮断され、ヒータの通電加熱が失われる。

ドラフトチャンバーの風速が  $0.5\text{ m/s}$  を下回った後に再び  $0.5\text{ m/s}$  を上回った場合、温度コントローラの値が  $600^\circ\text{C}$  以上を示した場合、あるいは加熱を緊急停止するために N/C スイッチを ON にした場合でも、再び N/O スイッチを ON にするまで加熱が始まることはない。これは、ベース-エミッタ間の電圧が正となり、トランジスタが電流を流せる状態になっても、リレー内のコイルに供給される電流がないためである。 $+0.5\text{ V}$  になった瞬間に出力が遮断されるのは理想的な場合であり、実際に風速を変化させてみて正しく動作するか確認する。そのために、 $+0.5\text{ V}$  を作り出す抵抗は可変抵抗が好ましい。

昇温速度や最高温度は、温度コントローラ (E5CC、オムロン社) とサイリスタ (SSNP-15F、理化工業社) の組み合わせで制御した。また、 $100\text{ V AC}$  は漏電の際に感電の危険を伴うので、漏電ブレーカを介して回路を組んだ。

$1.02\text{ vol\%}$  の水素を含有した Ar ガスを供給して  $550^\circ\text{C}$  で 6 時間加熱したところ、生成したフッ化水素量は  $7 \times 10^{-3}\text{ mol}$  であった。この値は、平衡定数から計算された  $9 \times 10^{-3}\text{ mol}$  と概ね一致しており、装置の妥当性が確認できた。

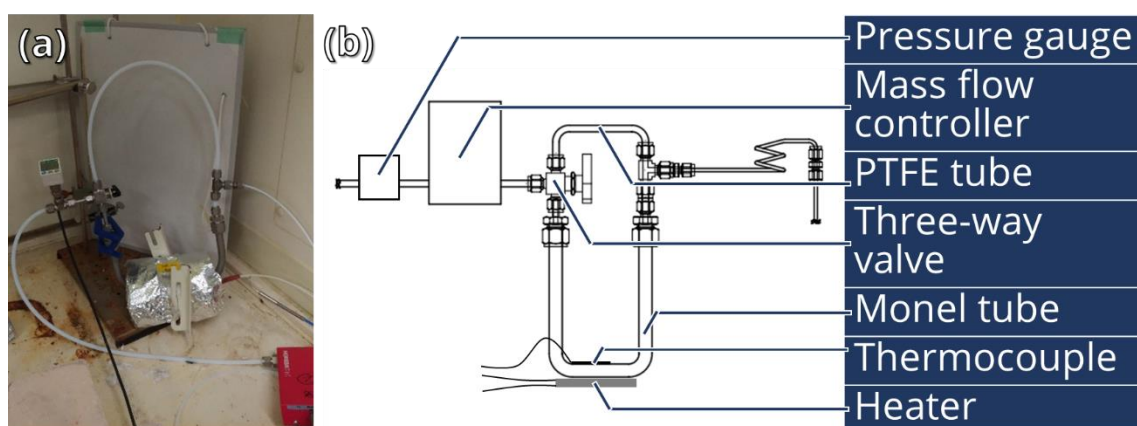


図 3-5. フッ化水素製造部の (a) 全体図 と (b) 概略図。

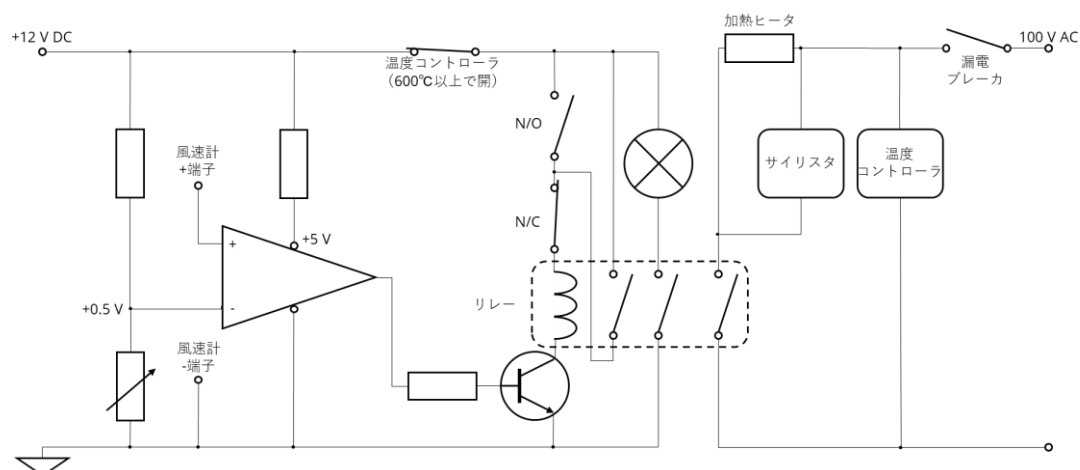


図 3-6. フッ化水素製造部の加熱制御系

### 3.4.1.2. 腐食試験部

腐食試験部の概略図を図 3-7 に示す。腐食試験部で LiF-NaF-KF と接する前のフッ化水素を含むアルゴンガスや LiF-NaF-KF に直接触れる部分は、ニッケルやニッケル系合金、グラファイトなどを使用した。他の場所にはステンレス鋼を使用した。ステンレス鋼は特段フッ化水素への耐食性があるわけではない[11]が、本研究では、将来の装置改良による装置の頻繁な交換が起こり得ることを踏まえて、比較的安価で加工しやすい SUS304 や SUS316 を選択した。なお、装置の耐食性を高めるには、フッ化水素や熔融フッ化物塩中の腐食に耐性のあるニッケル系合金を使用すれば良い。

ガス流路以外を密閉するために、ふた部となべ部で構成した。接続部は ICF-152 フランジを使用し、銅ガasket を挟んでボルト・ナットで締結した。ふた部もなべ部も材料は SUS304 とした。

ふた部は、ICF152 から ICF34 への変換フランジ（ICF152/34 ゼロレンクス変換フランジ、コスモテック社）直径 1/2 インチの穴を 4 つ開け、それぞれに 70 mm の SUS316 管を 4 本溶接した。この管に後述の Swagelok 製品を取り付けた。電気絶縁のために、ユニオンの間にテフロン管を使用した。腐食試験試料がつかると接して、異種金属接触腐食等を引き起こさないように、試料を LiF-NaF-KF 中で宙吊りに保持できるように固定用の軸を使用した。軸は最初 SUS304 に純ニッケルを溶接したものを使用していたが、後に電気化学測定のために、純銅へ変更された。ガスを LiF-NaF-KF 中へ供給するための管には、純ニッケルや合金 400（モネル）を使用した。LiF-NaF-KF の温度の測定には、インコネル 600 製シースを持つ熱電対（T35N163H、坂口電熱社）を使用した。試料を固定する軸、ガスを供給する管、および熱電対は、LiF-NaF-KF が熔融してから上下方向に移動できるように、Swagelok 社の Ultra-TORR で固定した。LiF-NaF-KF を通じたガスは、上部の直径 1/4 インチの出口より HF 回収バブラーへ流出させた。

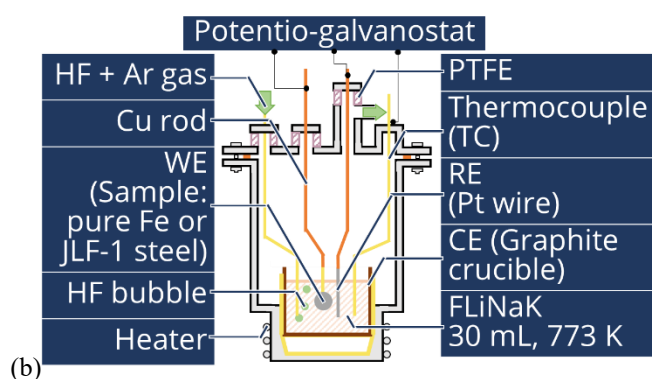
なべ部は、周囲にフレキヒータ（頻繁に断線したが、最終的には 1M-2-200、坂口電熱を

使用)を巻き付け、腐食試験部を加熱できるようにした。LiF-NaF-KF は、50mL の純ニッケル製るつぼ、またはこのるつぼ中に 40 mL のグラファイトるつぼを入れた中に収容した。加熱の効率を高めるために、ニッケル製るつぼの形状に合わせてなべ部に窪みを作製した。

電気化学測定を行う際には、試料を作用極、 $\phi 0.7\text{ mm}$  の純ニッケルワイヤまたは純プラチナワイヤ（純度 99.98%）を疑似参照極、グラファイト棒またはるつぼを対極とした。なお、対極をニッケルるつぼのみとした場合には、ノイズが大きく、微小電流の測定が困難であった。



(a)



(b)



(c)

図 3-7. 腐食試験部。(a) 外景写真、(b) 全体の概略図、(c) るつぼを上から見たときの概略図。

### 3.4.1.3. 回収バブラー

回収バブラーの全体図を図 3- 8 に示す。フッ化水素は、水への溶解度が極めて高いとされる。この性質を利用して、ガス中からフッ化水素を取り除くために、ガスを水中へ通過させることとした。腐食試験部の出口から大気開放部まで、管は 1/8 インチのテフロンチューブを使用した。100 mL の PFA（四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂）製三角フラスコを 2 つ用意してイオン交換水で満たした。シリコンゴム製の 4 号栓（アズワン社）に 2箇所 1/8 インチの穴を開け、テフロンチューブを通した。フラスコに入ったガスは、はじめに水と触れてから、次にテフロンチューブを通じてフラスコから出るようにした。フラスコが倒れないように、容器で保持した。2つのフラスコを通じ終わったガスは、ドラフトチャンバー内へ放出させた。生成したフッ化水素酸は、中和滴定装置（COM-1600、平沼産業社）により、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用して中和滴定した。これにより、腐食試験装置より流出したガス中のフッ化水素量を算出した。



図 3- 8. 回収バブラー全体図。

### 3.4.2. 腐食試験部への試料取り付け

01. ふた部のガス供給管が、前回の試験で残留した溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  のために詰まっていることが無いことを、予圧して確認した。  
(ア) 確認を怠ったために、管が詰まっていた場合でも、溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中へ浸すことで解消され、実験を継続できた例もあった。
02. 腐食試験部のふた部に差し込んである試料固定軸の穴に、試料を取り付けた。  
(ア) 短冊型試料の場合は、適切な長さの直径 0.4 mm のニッケルワイヤを用意して、試



料の穴と軸の穴へ通して固定した。

- (イ) 円盤型試料の場合は、スポット溶接したニッケルワイヤの端部を軸の穴へ通して固定した。このとき、浸漬時に軸の下端部と熔融 LiF-NaF-KF が接触しないように、下端部と試料のとの距離が約 20 mm になるようにワイヤの長さを調節した。
- 03. 軸に固定した試料が、所定の位置で浸漬できるように、軸やワイヤの角度を調節した。また、軸を最も挿入して試料を最下端まで挿入した場合の位置を調節した。
  - (ア) 浸漬した際に試料とるつぼの底面とが接触しないようにするためである。
  - (イ) 本実験では、なべ部の大きさにより、98 mm 以内と制約される。試料を最下端まで挿入した場合の位置が、ふた部の下端から 93 mm になるように軸の挿入長を調節した。
  - (ウ) 一方で、短すぎると、軸がるつぼにぶつかって十分回転できず、試料が熔融 LiF-NaF-KF に浸らなくなる恐れがある。
- 04. 軸と参照極とガス供給管と熱電対が干渉しないように厳密な位置調整を行った。
  - (ア) 本実験体系では、この操作が本実験の適切な遂行のために、最も肝要である。これらのうち、いずれか同士が接触すると、試料や参照極が曲がりうる。結果、測定が失敗に終わる事象が多発した。
  - (イ) 後の解析で平板半無限拡散の式である Butler-Volmer 式を使用するために、試料がるつぼの中心に位置するように調整した。
- 05. ふた部となべ部を 2 か所ボルト・ナットで固定し、ふた部の Swagelok の開放口をキャップで閉じた。
- 06. グローブボックスのパスボックスへ移動し、少なくとも 4 時間以上真空を維持した。
  - (ア) LiF-NaF-KF 入りのるつぼを、大気に触れないようになべ部へ装荷するためである。

### 3.4.3. 腐食試験部昇温準備

- 01. Swagelok のキャップをガス供給管端部とガス吐出部とに取り付けた。
- 02. LiF-NaF-KF の入ったグラファイトまたは純ニッケルるつぼをなべ部の窪みに装荷した。
  - (ア) グラファイトるつぼを使用する場合は、純ニッケルるつぼにはめ込んで使用した。
- 03. ICF 銅ガasket をふた部となべ部の間に挿入し、M6 ボルトによって締結した。
  - (ア) このとき、試料、参照極、ガス供給管、および熱電対の位置をずらさないように細心の注意を払う
- 04. グローブボックスからパスボックスを通じて腐食試験部を大気中へ移動し、ボルトのゆるみが無いことを確認した後、ドラフトチャンバーの所定の位置に設置した。
- 05. ガス供給管の端部に装着した Swagelok のキャップを取り外し、代わりにフッ化水素製造部と腐食試験部とを 1/8 インチのテフロンチューブで接続した
- 06. ガスボンベの元栓とレギュレータとを開け、フッ化水素製造部の三方弁をテフロンチューブ側にし、マスフローメータの値を 0 から 600 にセットし、圧力計の値が 3.0kPa にな



るまでガスを充てんして、リークチェックを行った

(ア) マスフローメータの値 600 は 30 sccm ( $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )を意味する

(イ) 3.0kPa は実験でかかる圧力の上限值である

07. 回収バブラーのフラスコに 100 mL のイオン交換水(小型純水製造装置ピュアポート (PP-201、柴田科学社) により作製) を充填した後、ガス吐出部に装着した Swagelok のキャップを取り外し、代わりに腐食試験部と回収バブラーを 1/8 インチのテフロンチューブで接続した。
08. 断熱材でふた部を覆い、腐食試験部のなべ部と、試料、ガス供給管が導通していないのを確認した。  
(ア) 電気化学測定の場合は、参照極も導通していないことを確認する。
09. ドラフトチャンバーに据え付けた風速計を起動し、安全装置が正しく働くことを確認した。フッ化水素ガス検出器 (Gasman、Crowcon 社) を起動しておいた。また、安全上の注意喚起を掲示した。
10. ガスの供給開始から 30 分が経過した後、ふた部に取り付けたヒータの昇温を開始した。  
(ア) 時間「30 分」はなべ部の容積を 30 sccm のガスが置換するのに必要な時間から決定した。  
(イ) 約 4 時間経過後には、LiF-NaF-KF が溶融する。

#### 3.4.4. フッ化水素ガスの供給

01. 熱電対を LiF-NaF-KF がある位置へ下ろし、LiF-NaF-KF が溶融したのを確認した。
02. ガス供給管を挿入した。  
(ア) LiF-NaF-KF を通過する分だけ、ガス供給圧力が上昇することを確認する。  
(イ) 同時に、回収バブラーにガスが正しく流れていることを確認する。
03. フッ化水素製造部のヒータを加熱し、フッ化水素ガスの製造を開始した。  
(ア) この直後に試料を浸漬するか、しばらく時間を空けてから試料を浸漬するかは実験条件により異なる。

#### 3.4.5. 腐食試験の実験手順

重量変化測定と電気化学測定で手順が異なるので、別々に記載する。

##### 3.4.5.1. 重量変化測定

試料を溶融 LiF-NaF-KF へ挿入し、ふた部、熱電対、ガス導入管との絶縁を確認した。

(イ) 腐食電位を測定し続ける場合は、参照極も挿入し、他の部分との絶縁を確認する。

01. 規定の時間その状態を維持した。
02. 規定の時間経過後、試料を溶融 LiF-NaF-KF から引き上げた  
(ア) 腐食電位を測定していた場合は、その後試料の位置に直径 0.7 mm のプラチナワイ

ヤを挿入し、負の電流を数秒流した。電流の制御には、後述のポテンシヨ・ガルバノスタットおよび関数発生器を使用した。この操作は、クロノポテンシヨメトリーと呼ばれる。

- (イ) 電流を流し終わった直後から、プラチナワイヤとニッケル間には一定の電位を示す。この電位は LiF-NaF-KF を構成するカリウムの酸化還元電位と考えられており[12]、本研究でもこれに従う。



### 3.4.5.2. 電気化学測定

電気化学測定は、測定可能な範囲での酸化還元反応の有無を調べる「サイクリックボルタソメトリー」と、腐食速度を詳細に求める「電位ステップ法」とに分かれる。試料と参照極間の電位制御には、ポテンシヨ・ガルバノスタット (HA-151A、北斗電工社) を使用し、関数発生器 (HB-305、北斗電工) によって電位の掃引速度を決定した。電流値と電圧値は、データロガー (CADAC2、江藤電器社) により記録し、ノートパソコン (MP-XV631、JVC 社) で読み込んだ。

#### 3.4.5.2.1. サイクリックボルタメトリー

01. 浸漬電位を 10 分ほど測定し、安定したのを確認した。
02. 浸漬電位から負方向に電位を掃引し、-400 mV になったら折り返して正方向に掃引した。+400 mV になったら、再び折り返して負方向に掃引した。いずれも掃引速度は 10 mV/s としたことが多かった。

(ア) 区間を  $\pm 400\text{mV}$  としたのは、水溶液中の知見から、鋼上の酸化膜を還元させて、鋼そのものの特性を測れると考えたためである。しかし後に、溶融 LiF-NaF-KF 中と水溶液中では、酸化還元電位が異なるとわかり、現在は物理的意味の無い値となっている。とはいえ、腐食電位近傍の挙動を測る際には、この区間で問題ないことが多かった。

(イ) 負方向から始めるのは、初期の段階では腐食が起こっておらず、浴中の不純物の還元反応が見やすいからである。

(ウ) 10 mV/s は経験的な値で、多くの類似した実験で使用されている値である。
03. この操作を 3 回繰り返している間の電流－電位曲線を記録した。
04. 浸漬電位から電位を負方向に掃引し、おおよそ一定値を示していた負の電流値が、急激に 2 桁以上上昇するまでこれを継続した。電位の上昇直後に電位を正方向に折り返すと正の電流を示した。

(ア) 負の電流の急激な上昇は、LiF-NaF-KF を構成するカリウムイオンの還元<sup>1</sup>とされて

---

<sup>1</sup> 古い論文では、リチウムイオンの還元とされていたことがある。本論文では、LiF の生成ギブズエネルギーよりも KF の方が高いため、カリウムイオンの反応が寄与していると考えている。

おり[12]、本研究でもこれに従う。



(イ) この操作は、クロノアンペロメトリーと呼ばれる。酸化還元電位を求めるのであれば、上述のクロノポテンショメトリーでも良い。

(ウ) 電流値が 0 になっている電位を、カリウムの酸化還元電位とした。

#### 3.4.5.2.2. 電位ステップ法

01. 浸漬電位を 10 分ほど測定し、安定したのを確認した。
02. 浸漬電位に比べ -400 mV となるように、一気に電位を変更した。その後 10 分経過ごとに、+40mV ずつ電位を上昇させた。浸漬電位に比べ+400 mV になるまで、この操作を継続した。

(ア) もし正方向から始めると、溶解によって表面積が変化するため、電流値を電流密度に変換する際に値を大きく見積もってしまう恐れがある。
03. クロノポテンショメトリーやクロノアンペロメトリーにより、カリウムの酸化還元電位を求めた。

#### 3.4.6. 腐食試験部の冷却と試料の取り出し

01. 試料、参照極、対極（るつぼでなく挿入した場合）、ガス供給管を引き抜き、熱電対を挿入して溶融 LiF-NaF-KF の温度を測定した。測定後、熱電対を引き抜いた。
02. 回収バブラー中のうち、腐食試験部側のイオン交換水を新品に交換し、10 分程維持してフッ化水素ガスを溶解させた。

(ア) この時間は、製造しているフッ化水素濃度に依存する。4 時間近くが必要となることもある。
03. このイオン交換水中のフッ化水素濃度を中和滴定により求め、フッ化水素生成速度を計算した。
04. フッ化水素ガス製造部と腐食試験部の加熱を停止した。

(ア) ガスの種類を、水素含有アルゴンガスから、純アルゴンガスに変更しておく、より安全である。
05. 室温まで冷却後、ガスの供給を停止する。断熱材や M6 ボルト・ナット、1/8 インチのテフロンチューブを外して、腐食試験部のふた部となべ部を分離した。
06. すみやかに、試料を固定用の軸から取り外して、乾燥材の入ったチャック付クリアパックへ封入した。

### 3.5. 分析方法

純粋な LiF-NaF-KF 中での特性調査のために、材料の「インピーダンスを測定」した。また、腐食前後の試料の最表面や断面を調べるために、「研磨」や「集束イオンビーム」により試料を加工し、「走査型電子顕微鏡」や「透過型電子顕微鏡」にて観察し、「エネルギー分散型 X 線分析」や「X 線回折法」により元素を特定して組成を分析した。

#### 3.5.1. インピーダンス測定

インピーダンス測定は、図 3-9 に示すような環境で行った。

01. 200°C で 2 日間真空脱気した LiF、NaF、および KF 粉（純度はそれぞれ 98.0%, 99.0%, および 99.0%、いずれも関東化学社）を混合して 200 g の LiF-NaF-KF 粉を準備した。
02. 純度 99.999 vol% のアルゴンを  $1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  で流動させているグローブボックス中（水分濃度 20ppm 未満、酸素濃度 0.01ppm 未満）で、500°C  $\pm$  1°C に昇温して LiF-NaF-KF を溶融させた。
03. 試料を作用極、純度 99.95% の純ニッケルワイヤを擬似参照極、直径約 3mm、純度 99.9999% のグラッシーカーボンのうち、15 mm 程度を浸漬したものを対極として、溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した。電極はすべてポテンショ・ガルバノスタット（VSP、BioLogic 社）へ接続した。
04. 10 分程度維持して浸漬電位が安定した後に、 $\pm 10 \text{ mV}$  の間で試料の電位を変動させた。電位変動の周波数を 10 kHz から 1 mHz にかけて変え、位が一つ下がるごとに 6 点ずつデータを取得した。測定時間の合計は約 4 時間であった。
  - (ア) 延性材料は、円盤型、円盤型、短冊形の順に測定した。塑性材料は、円盤型を 2 回測定した。
  - (イ) 今回は時間と予算上の関係で、同じ種類の材料は、同じ溶融 LiF-NaF-KF 中で測定した。この場合、直前まで測定していた影響が少々出てくるため、測定ごとに溶融 LiF-NaF-KF を新調することが本来は望ましい。
05. 試料、純ニッケルワイヤ、グラッシーカーボンを引き上げて室温まで冷却した。グローブボックスから取り出した後、すみやかに、試料を乾燥材の入ったチャック付クリアパックへ封入した
06. 得られた電流－電位の関係は、ポテンショ・ガルバノスタット内で変換され、ソフトウェア（EC-Lab ver. 11.30、BioLogic 社）内でインピーダンスの形で表示された。
07. 同ソフトウェア内で等価回路を推定した。

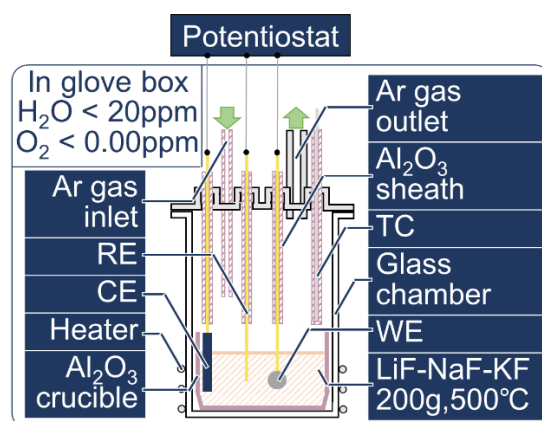


図 3-9. インピーダンス測定装置の概略図。

### 3.5.2. 断面研磨

試料の研磨は、方向として表面研磨と断面研磨があり、本研究では、表面研磨は手研磨または機械研磨、断面研磨は手研磨またはクロスセクションポリッシャーによる加工で行った。表面研磨は腐食前に行い、その方法はすでに 3.1. 試料加工で述べた通りである。そこで、ここでは、腐食後の分析のための断面研磨について述べる。

研磨方法の一つは、試料が加工面と垂直になるように立てながら樹脂へ埋め、樹脂ごと研磨する方法である。LiF-NaF-KF が堆積した状態での樹脂埋めでは、冷間埋め込み樹脂 (SpecifixResin と Specifix 20 curing agent、いずれも Struers 社) を組み合わせて試料とともにビニル管へ充填して 1 日乾燥させた。LiF-NaF-KF を洗浄した後の樹脂埋めでは、加熱加圧埋め込み樹脂 (フェノリックパウダー、三啓社、または PhenoCure、Buehler 社) を試料とともに、埋込機 (プレシドン、三啓社) で固定した。成形後、サンドペーパー (PRESI 社) および研磨機 (Grinder Polisher beta、Buehler 社) により、P240、P600、P1200、P2400 の粗さの順に手研磨をし、研磨クロスと単結晶ダイヤモンドサスペンション (いずれも三啓社) および研磨機により、#3、#1 $\mu\text{m}$  の粗さの順に手研磨をした。その後、研磨機に取り付けたコーベル製研磨クロスの上で、純鉄や JLF-1 鋼にはアキュポリシュ (三啓社) を、純タングステンにはコロイダルシリカ (三啓社) を使用して、#0.05 $\mu\text{m}$  の粗さでバフ研磨をした。

研磨方法のもう一つは、試料の端部をアルゴンイオンでスパッタして面を出す方法である。これには、クロスセクションポリッシャー (ib-09010CP、日本電子社) を使用した。加速電圧は、4kV とし、平均イオン電流 120 $\mu\text{A}$  程で 12 時間スパッタを行った。

### 3.5.3. 走査型電子顕微鏡

腐食後試料の最表面や断面をマイクロスケールで観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-5600、日本電子社、または、NB5000、日立ハイテク社) を使用した。加速電圧は 20 kV を基本としたが、LiF-NaF-KF が堆積しているような場合は、5 kV まで低下させて測定したものもある。測定に使用した倍率は、35, 350, 1,000, 3,000, 10,000 および 30,000

である。

LiF-NaF-KF は、導電性が低く、そのまま測定するとチャージアップを引き起こして像が乱れる。そこで、観察したい位置以外を極力カーボンテープ等の導電性の良いもので覆うと、チャージアップを引き起こさなくなる可能性がある。

真空で撮像する過程において、LiF-NaF-KF からは含有フッ化水素や水分が脱離するため、短時間の真空引きでは、電子を放出するためのタングステンフィラメントへこれらの不純物が付着し、フィラメントを焼き切ってしまう。経験上、直径 6 mm の試料に堆積した LiF-NaF-KF であれば、フィラメントを点ける前に、8 時間以上は真空引きを継続したほうが良い。

### 3.5.4. 透過型電子顕微鏡

腐食後試料の最表面近傍をナノスケールで分析するために、透過型電子顕微鏡（TEM、JEOL-2800、日本電子社）を使用した。試料を薄膜状に加工するためには、集束イオンビーム加工（FIB 加工、NB5000 に付属）を用いた。加速電圧は 200 kV とし、倍率は主に 100,000 倍を使用した。図 3-10 に加工手順を示す。加工位置にタングステンと炭素を堆積させ、その他の部分をガリウムビームにより荒く削って、台形型の立体を切り出した。さらにタングステンを堆積させ、ガリウムイオンビームを正確に照射し、最も薄い部分が 200 nm 程度にまでなるまで薄膜化した。

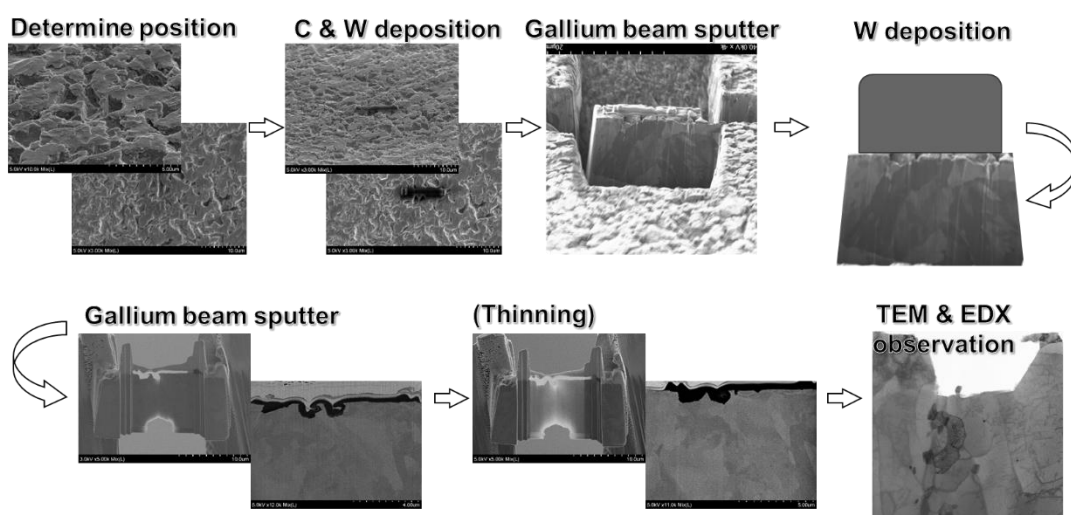


図 3-10. FIB 加工手順。

### 3.5.5. エネルギー分散型 X 線分析

SEM や TEM の観察と並行して、エネルギー分散型 X 線分析（EDX、JEOL-2300、日本電子社）により元素分析を行った。加速電圧は 20kV とした。

### 3.5.6. X 線回折法

化合物の結晶構造の同定は、X 線回折法 (XRD、RINT-2200VK、リガク社) により行った。純銅をアノードとし、銅の  $K\alpha$  線を使用した。また、純銅の単結晶でできたモノクロメータを検出器の手前に取り付けた。測定したい材質を踏まえて、 $15^\circ < 2\theta < 90^\circ$  の範囲で測定した。

### References

- [1] Y. Li *et al.*, “Mechanical properties and microstructures of China low activation martensitic steel compared with JLF-1,” *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 A (SPEC. ISS.) (2007) 117–121, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.012>.
- [2] T. Nagasaka *et al.*, “Low Activation Characteristics of Several Heats of V-4Cr-4Ti Ingot,” *Journal of plasma and fusion research*, 5 (2002) 545–550.
- [3] M. S. Sohal *et al.*, “Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties,” *Idaho National Laboratory, Idaho Falls CrossRef*, (March) (2010) 1–70, <https://doi.org/ext-10-18297>.
- [4] G. Zong *et al.*, “Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 197 (2017) 134–141, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.006>.
- [5] 厚生労働省, “特定化学物質障害予防規則,” [https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws\\_search/lsg0500/detail?lawId=347M50002000039](https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=347M50002000039).
- [6] H. Katsuta and K. Furukawa, “Diffusivity and solubility of hydrogen in molten fluoride texture (LiF-NaF-KF),” *Journal of Nuclear Materials*, 71 (2) (1978) 375–376, [Online]. Available: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:09385977](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:09385977).
- [7] S. Fukada *et al.*, “Control of tritium in FFHR-2 self-cooled Flibe blanket,” *Fusion Engineering and Design*, 81 A (1–4) (2006) 477–483, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.09.017>.
- [8] T. Terai *et al.*, *Behavior of hydrogen isotopes in molten breeding materials*. Japan: Tokyo Univ Nuclear Engineering Research Lab, 1987.
- [9] P. E. Field and J. H. Shaffer, “The solubilities of hydrogen fluoride and deuterium fluoride in molten fluorides,” *The Journal of Physical Chemistry*, 71 (10) (1967) 3218–3222, <https://doi.org/10.1021/j100869a013>.
- [10] J. H. Shaffer, “Solubility of HF in LiF-BeF<sub>2</sub> Mixtures,” in *Molten-Salt Reactor Program: Quarterly Progress Report for Period Ending October 31, 1958*, H. G. MacPherson, Ed. 1958, 85.
- [11] 本山製作所, “金属材料の耐食表,” [https://www.motoyama-cp.co.jp/assets/valve\\_pdf03.pdf](https://www.motoyama-cp.co.jp/assets/valve_pdf03.pdf) (accessed Aug. 19, 2020).
- [12] The Electrochemical Society of Japan, *Handbook of Electrochemistry (in Japanese)*, 6th ed. Maruzen Publishing, 2013.

## 第4章 結果

この章では、本研究で得た結果を述べる。水分やフッ化水素などを添加した場合としなかった場合の熔融 LiF-NaF-KF 中における腐食について調査した。はじめに純金属の腐食機構について、次に合金の腐食機構について、最後に腐食低減法を適用した合金の腐食機構の変化について述べる。なお、材料同士の比較は主に次章で述べる。

### 4.1. 純金属

本研究で対象としている核融合炉構造材料 JLF-1 鋼や NH2 合金は、主に鉄、クロム、タングステン、バナジウム、チタンを含む。これら純金属の腐食の調査により、合金の複雑な腐食機構を要素分割することを試みた。また、腐食の程度を比較するために、熔融 LiF-NaF-KF 中で耐食性が高いことで知られるニッケルについても調査した。いま、純金属を  $M$  で表せば、その腐食機構は次のように書ける。



この価数  $z$  が如何になるかは、金属の種類に依存しており、中には複数の価数で熔融 LiF-NaF-KF 中で安定に存在できる金属も報告されている。



#### 4.1.1. 純ニッケル

純ニッケルを含む物質は、熔融 LiF-NaF-KF 中で耐食性が高い材料として知られる。本研究では、腐食速度を比較する際の基準とするために、他の材料と同様の腐食試験を行った。また、フッ化水素が添加された熔融 LiF-NaF-KF 中での耐食性は未知であったため、新たにデータを取得した。

図 4-1 に研磨後の表面 SEM 像を示す。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

図 4-2 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。時定数は 1 つ観察された。先行研究にあるように[1]、電気二重層の存在を意味する単純化されたランドルズ回路に由来すると考えられる。図 4-3 に試験後の最表面の様子を示す。最表面には LiF-NaF-KF が付着していたが、イオン交換水中での超音波洗浄中に完全に脱落した。インピーダンス試験後の最表面は、局所的な腐食痕の増加はやや見られたものの、先行研究[2-4]同様に均一腐食に近かった。1 つの時定数と均一腐食を踏まえて推定した等価回路を図 4-4 に、フィッティング結果を表 4-1 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。低周波側で見られるフィッティングからのずれについては原因不明であり、今後更なる検討が必要である。 $R_{ct,1}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $(3.110 \pm 0.004) \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $(1.616 \pm 0.003) \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。

1.65 kPa でフッ化水素を添加した  $522 \pm 4^\circ\text{C}$  の熔融 LiF-NaF-KF 中へ 100 時間浸漬での腐食減量は  $0.023 \text{ mg/cm}^2$  であったので、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は  $0.02 \pm 0.03 \text{ mm/year}$  と推定された。誤差は、浸漬面積が予定の半分程度になってしまったことを加味した。図 4-5 に腐食後の表面 SEM 像を示す。結晶粒界が鮮明になるのは、フッ化水素を添加していない熔融 LiF-NaF-KF 中の腐食によっても見られる[2, 3]。粒内と粒界は比較的是っきりと区別できたので、粒界腐食が支配的であると示唆された。また、粒内には筋状とブロック状の 2 通りの腐食痕が確認された。これらの痕は結晶の方位を意味し、結晶の中でも比較的不安定な位置にある原子とフッ化水素が反応しやすいことを示唆する。

以上のように、熔融 LiF-NaF-KF 中でのフッ化水素による純ニッケルの腐食速度・形態を求めた。表 4-2 にその結果をまとめた。フッ化水素存在下でも耐食性に優れることが特長の一つと言える。

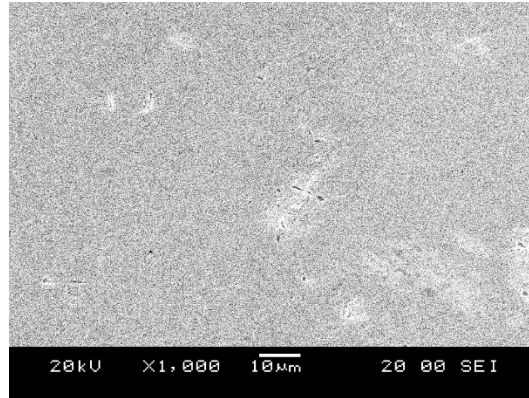


図 4- 1. 研磨後の純ニッケルの表面 SEM 像。

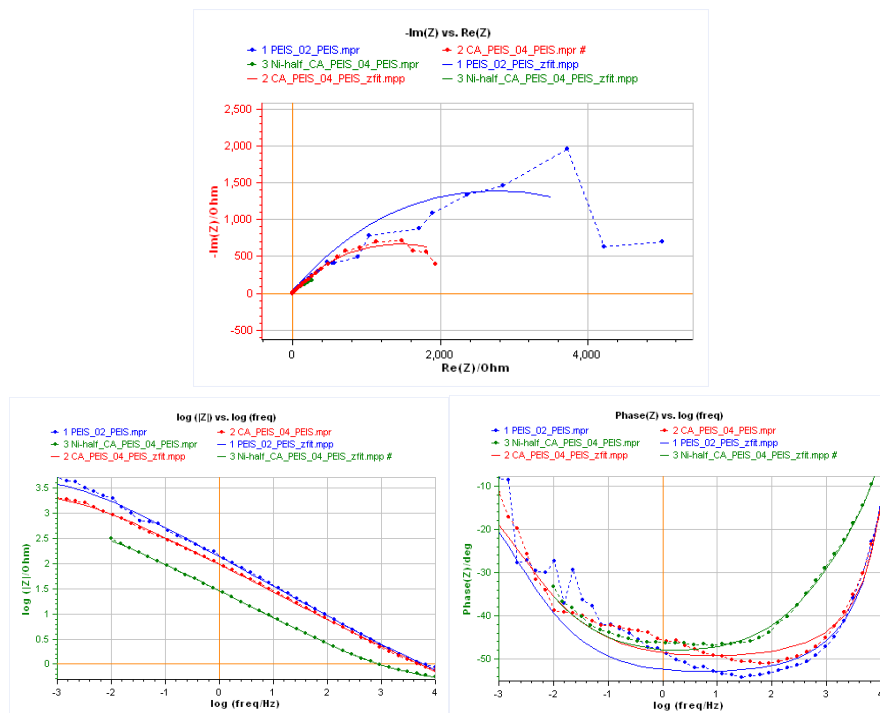


図 4- 2. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純ニッケルのナイキスト線図とボード線図。点は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。また、青と赤は円盤型試料、緑は短冊型試料の結果であり、同じ浴で青、赤、緑の順に測定した。

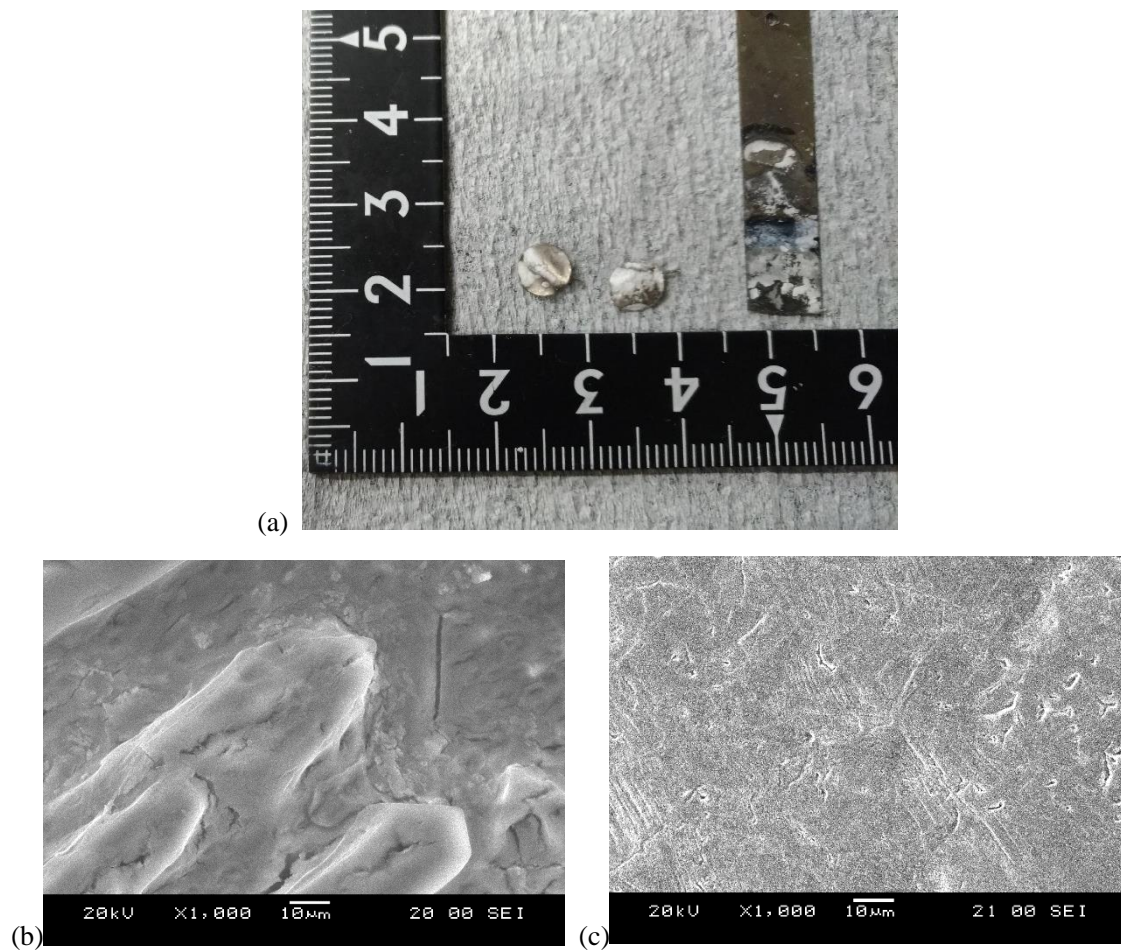


図 4- 3. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の純ニッケル。(a) 試験後の写真、(b) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(c)洗浄後の表面 SEM 像。

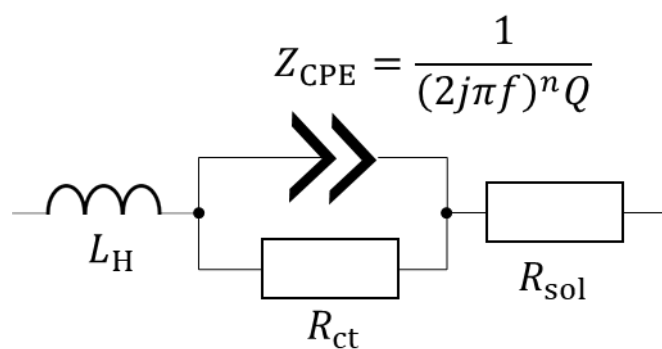


図 4- 4. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純ニッケルで推定された等価回路。

表 4- 1. 純ニッケルの等価回路のフィッティング結果

Components	Unit	Blue	Red	Green
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$0.41 \pm 0.27$	$0.32 \pm 0.29$	$0.45 \pm 0.35$
$Q$	-*	$(2.403 \pm 0.003) \times 10^{-3}$	$(3.691 \pm 0.008) \times 10^{-3}$	$(12.47 \pm 0.006) \times 10^{-3}$
$n$	-	$0.59 \pm 0.50$	$0.50 \pm 0.55$	$0.55 \pm 0.50$
$R_{\text{ct}}$	$\Omega$	$(5.500 \pm 0.007) \times 10^3$	$(2.857 \pm 0.006) \times 10^3$	$(0.872 \pm 0.060) \times 10^3$
$L_{\text{H}}$	H	$(4.5 \pm 13.7) \times 10^{-6}$	$(4.4 \pm 13.9) \times 10^{-6}$	$(1.65 \pm 0.15) \times 10^{-6}$

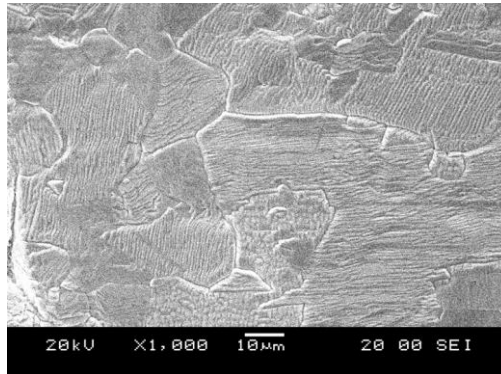


図 4- 5. 1.65 kPa でフッ化水素を溶解させている 520℃程度の溶融 LiF-NaF-KF 中に 100 時間浸漬した純ニッケルの表面 SEM 像。

表 4- 2. 純ニッケルの腐食機構まとめ

	結果	条件	
腐食速度	0.02 ± 0.03 mm/year	100 時間浸漬	HF 分圧 1.65 kPa
腐食形態	均一腐食	浸漬初期	(添加なし)
	粒界腐食	100 時間浸漬	HF 分圧 1.65 kPa
腐食反応	(未解明)	100 時間浸漬	HF 分圧 1.65 kPa

#### 4.1.2. 純鉄

鉄は JLF-1 鋼の主要元素である。腐食速度については複数報告があるため、純鉄は純ニッケルよりも腐食しやすいことが分かってきたものの、腐食機構の解明には至っていなかった。本研究では、酸素やフッ化水素が添加された溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食速度について、新たにデータを取得して、腐食機構をモデル化した。

図 4-6 に研磨後の表面 SEM 像を示す。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

図 4-7 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。時定数は 2 つ観察された。高周波領域のものは、先行研究にあるように[1]、電気二重層の存在を意味する単純化されたランドルズ回路に由来し、特に、結晶粒内の腐食を意味すると考えられる。一方で、低周波部分のものに関しては、次の粒界腐食を意味すると考えられる。図 4-8 にインピーダンス測定後の表面 SEM 像を示す。先行研究で報告された[3]ように、粒界腐食が顕著であった。他にも粒内では孔食が見られた。時定数と粒界腐食を踏まえて推定した等価回路を図 4-9 に、フィッティング結果を表 4-3 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。 $R_{ct,1}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $(1.88 \pm 0.04) \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $66.2 \pm 0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。一方で、 $R_{ct,2}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $5.6 \pm 2.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $61.3 \pm 0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。表面観察によれば、結晶粒内の方が、粒界よりも腐食速度が遅かったため、前者が粒内の、後者が粒界の耐食性を表すと考えられる。しかし、2 回目の結果においては、この等価回路によるフィッティング精度が悪く他のパラメータの正確な特定ができなかったため、別の腐食機構も生じていることが示唆される。

図 4-10 に酸素を添加した 500°C の溶融 LiF-NaF-KF 中で浸漬した際の腐食速度を示す。腐食速度は時間が経過するにつれ遅くなったが、最初の浸漬から時間が経過した後に浸漬を始めた場合の腐食速度が最も速かった。このことから、純鉄の腐食は浸漬直後が最も激しいが、時間経過とともに耐食性が向上していくことがわかる。図 4-11 に腐食後の表面 SEM 像を示す。浸漬時間の増加とともに、粒界腐食が顕著になった。このことから、時間経過後は粒界に腐食が集中することがわかる。イオン交換水中での超音波洗浄後の表面では、EDX により鉄のピークのみが観察されたため、LiF-NaF-KF に由来する物質はすべてイオン交換水中へ移行したと考えられる。

図 4-12 に 0.26 kPa でフッ化水素を溶解させた場合の浸漬電位の時間変化を示す。浸漬電位は、-0.27 V vs quasi-Ni を記録した 5 時間後から、時間にほぼ比例して増加した。この浸漬電位の増加は、付録に示すように、



のイオンの価数変化が支配的であるために生じると考えられる。このときの各種濃度は、次のように推定できる（記号や導出の詳細は、付録を参照されたい）。

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = v_0 t \exp\left(-\frac{F\delta t}{RT}\right), \quad (4-3)$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = v_0 t \left( 1 - \exp \left( - \frac{F \delta t}{RT} \right) \right). \quad (4-4)$$

これらの時間変化を図 4-13 に示す。50 時間程度までは、 $\text{Fe}^{2+}$  が支配的である。しかし、50 時間以降は  $\text{Fe}^{3+}$  が支配的となり、300 時間経過後には 99 mol% 以上が  $\text{Fe}^{3+}$  となると推定される。図 4-12 で、30 から 50 時間付近の勾配が 5 から 30 時間よりも緩やかになるのは、このイオン種の違いが原因と考えられる。50 時間浸漬後の腐食減量は  $8.38 \text{ mg/cm}^2$  であったので、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は、 $1.58 \text{ mm/year}$  と推定された。図 4-14 に 50 時間浸漬後の表面 SEM 像を示す。結晶粒界がはっきりと現れており、腐食形態は粒界腐食であった。

図 4-15 に異なる濃度のフッ化水素を溶解させた場合の電位－電流密度曲線を示す。アノード側、カソード側ともに、限界電流が測定された。アノード側に限界電流が生じた原因としては、金属の溶出を阻害する層（腐食生成物等）の形成が考えられる。このことは、図 4-9 の等価回路において腐食生成物が形成されていた可能性を示唆する。カソード側に限界電流が生じた原因としては、後述のように、フッ化水素の拡散が考えられる。腐食電流密度、カソード限界電流密度、アノード限界電流密度は、フッ化水素濃度が増えるにつれて増加した。限界電流を想定したバトラー・ボルマー式により、これら曲線をフィッティングした結果を表 4-4 に示し、電流密度と溶存フッ化水素濃度との関係を図 4-16 に示す。フッ化水素分圧は、ヘンリーの法則により、溶存フッ化水素濃度へ換算した。それぞれの電流密度について、

$$i = k(C_{\text{HF}})^n \quad (4-5)$$

が成立するものとしてフィッティングを行い、表 4-5 を得た。試料の浸漬時間は合計して 4 時間程度であるから、この腐食電流密度  $i_{\text{cor}}$  は腐食速度  $v [\text{mm/year}]$  の中でも浸漬初期のものに該当し、フッ化水素濃度との関係は次の通りである。

$$v = \frac{i_{\text{cor}} M_{\text{Fe}} Y}{z_{\text{Fe}} F \rho_{\text{Fe}}} \times 10^3 = \frac{6 \sqrt{C_{\text{HF}}} M_{\text{Fe}} Y}{2 F \rho_{\text{Fe}}} \times 10^3 \quad (4-6)$$

ここで、 $M_{\text{Fe}} (= 55.845 \text{ g/mol})$  は鉄の原子量、 $Y$  は 1 年間の秒数 [s]、 $z_{\text{Fe}}$  は溶出価数 [-]、および  $\rho_{\text{Fe}}$  は鉄の密度 [ $\text{g/m}^3$ ] である。また、アノード限界電流密度よりも、カソード限界電流密度が小さかったことから、全体の反応はカソード側の反応に律速されたと考えられる。さらに、カソード限界電流密度の大きさが、溶存フッ化水素濃度に比例したことから、ネルンストの拡散層モデルに従い、フッ化水素の拡散がカソード反応の律速過程であったと考えられる。このとき、フッ化水素の物質輸送係数  $k_M$  は、次のように求まった。

$$k_M = \frac{D_{\text{HF}}}{\delta_N} = \frac{|i_{\text{LC}}|}{z F C_{\text{HF}}} = 4.7 \times 10^{-7} \text{ m/s}. \quad (4-7)$$

さらに、フッ化水素の拡散における最表面での溶出速度はフッ化水素濃度の 1 乗に比例したので、腐食速度  $v$  も、

$$v = k_{\text{HF}} C_{\text{HF}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right], \quad (4-8)$$

の関係にあると考えられる。重量減少との関係は次の通りであるから、

$$v = -\frac{1}{M_{\text{Fe}} V} \frac{dm}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]. \quad (4-9)$$

フッ化水素と純鉄の反応速度定数は、次のように近似できる。

$$k_{\text{HF}} = -\frac{1}{M_{\text{Fe}} V C_{\text{HF}}} \frac{\Delta m}{t} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right], \quad (4-10)$$

実験では液相のフッ化水素濃度と気相のフッ化水素分圧にヘンリーの法則が成立しているとして、50 時間浸漬の結果を代入すると、500°C の熔融 LiF-NaF-KF 中での反応速度定数は、

$$k_{\text{HF}} = 3.16 \times 10^{-5} [\text{s}^{-1}], \quad (4-11)$$

と求まった。図 4-17 にイオン交換水での超音波洗浄後の表面 SEM 像を示す。粒界腐食が顕著であったが、フッ化水素濃度が低下するにつれ、粒界と粒内との区別はつきにくくなった。いずれも、EDX では鉄のピークのみが観察されたことから、LiF-NaF-KF に由来する物質はすべてイオン交換水中へ移行したと考えられる。

以上のように、酸素やフッ化水素を添加した熔融 LiF-NaF-KF 中で純鉄の腐食速度・形態・反応を求めた。表 4-6 にその結果をまとめた。添加物によらず粒界腐食が顕著であることが特徴であった。本実験により、熔融フッ化物塩中のフッ化水素が材料腐食に及ぼす影響が初めて定量的に説明された。



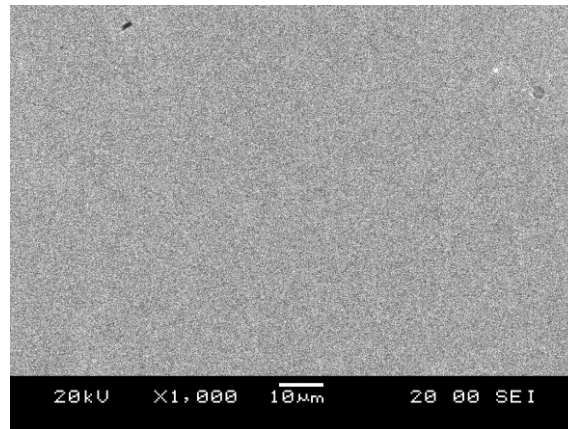


図 4- 6. 研磨後の純鉄の表面 SEM 像。

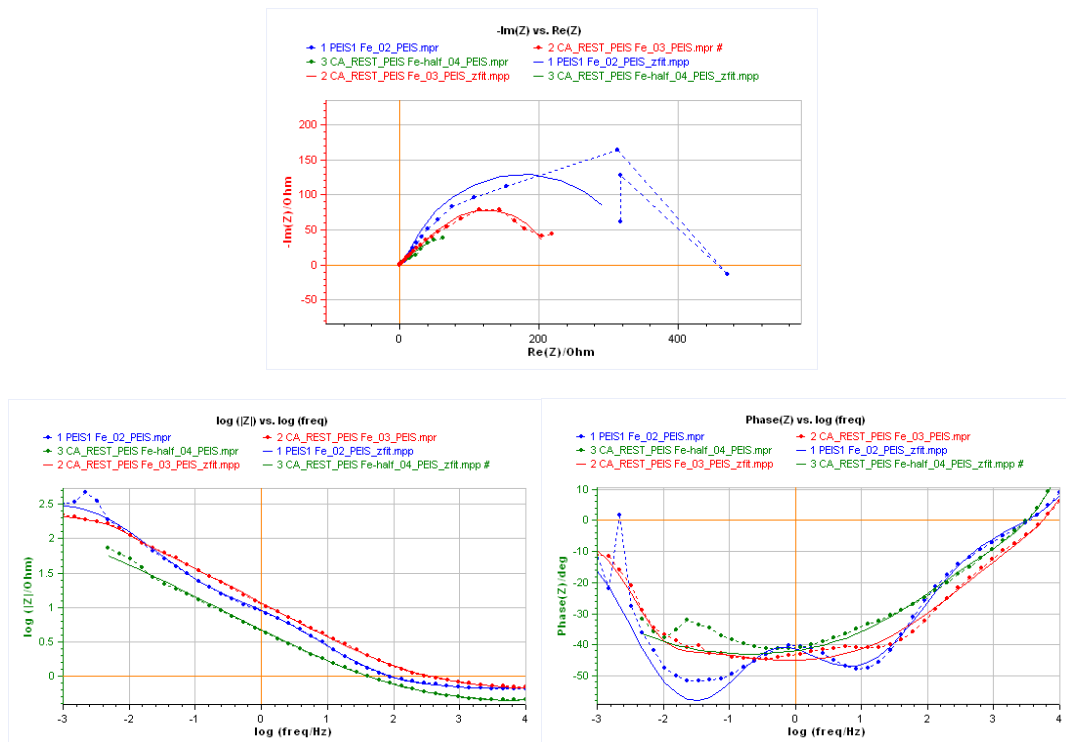


図 4- 7. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純鉄のナイキスト線図とボード線図。点は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。また、青と赤は円盤型試料、緑は短冊型試料の結果であり、同じ浴で青、赤、緑の順に測定した。

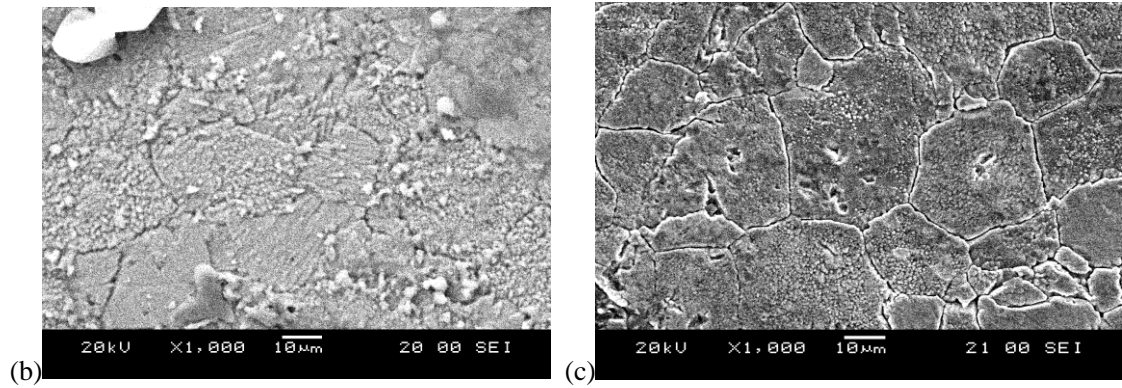
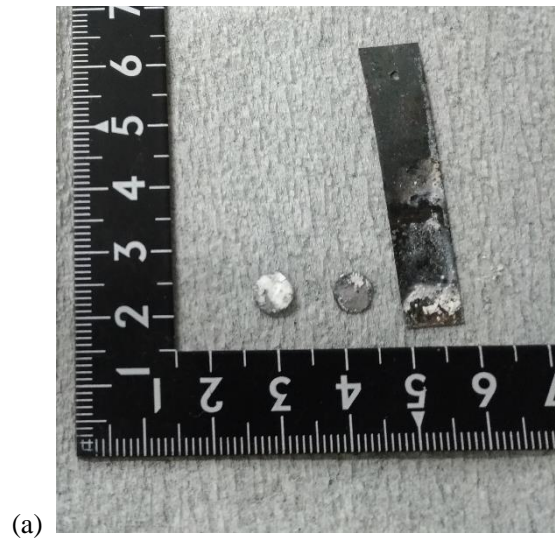


図 4- 8. 500℃の溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中でのインピーダンス測定後の純鉄。(a) 試験後の写真、(b) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(c) 洗浄後の表面 SEM 像。

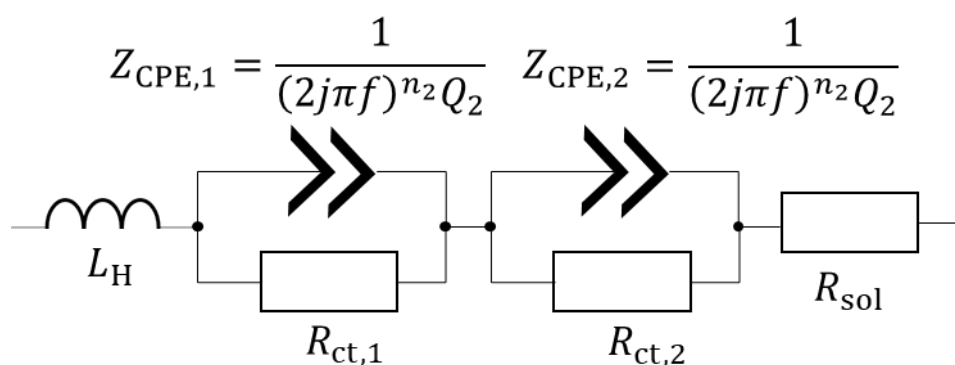


図 4-9. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純鉄で推定された等価回路。

表 4-3. 純鉄の等価回路のフィッティング結果

Components	Unit	Blue	Red	Green
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$0.64 \pm 0.44$	$0.6 \pm 1$	$0.40 \pm 0.73$
$Q_1$	-*	$(7.24 \pm 0.43) \times 10^{-2}$	$(3.196 \pm 0.074) \times 10^3$	$8.79 \times 10^{-2}$
$n_1$	-	$0.84 \pm 0.53$	$0.5 \pm 1$	$0.51 \pm 0.65$
$R_{\text{ct},1}$	$\Omega$	$(3.321 \pm 0.063) \times 10^2$	$1.17 \times 10^2 \pm 0.5$	$(2.4 \pm 3.3) \times 10^2$
$Q_2$	-*	$(2.4 \pm 2.2) \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2} \pm 1$	$2 \pm 2169$
$n_2$	-	$0.71 \pm 0.81$	$1 \pm 0.5$	$0.6 \pm 1$
$R_{\text{ct},2}$	$\Omega$	$9.9 \pm 4.1$	$(1.084 \pm 0.006) \times 10^2$	$0.02 \pm 4$
$L_H$	H	$(1.7 \pm 16.2) \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-6} \pm 1$	$(2.5 \pm 22.0) \times 10^{-6}$

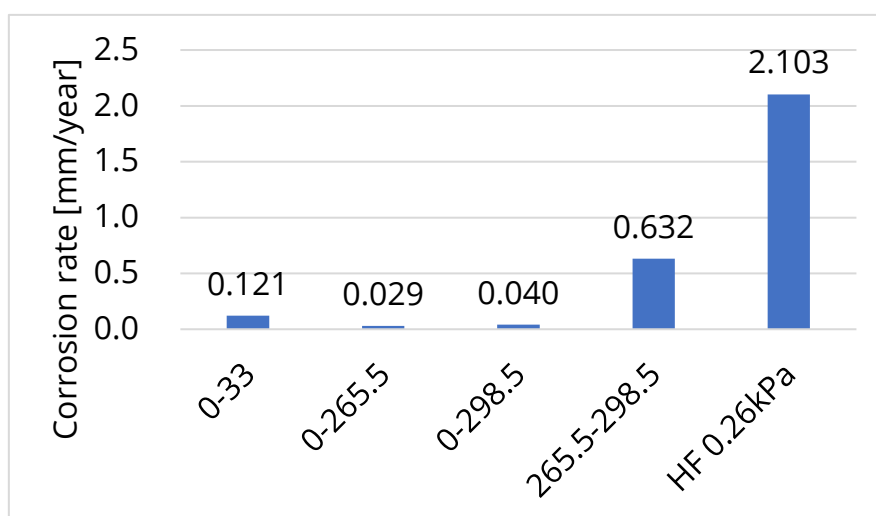


図 4-10. 酸素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純鉄の腐食速度 (HF 0.26 kPa の値は参考値)。

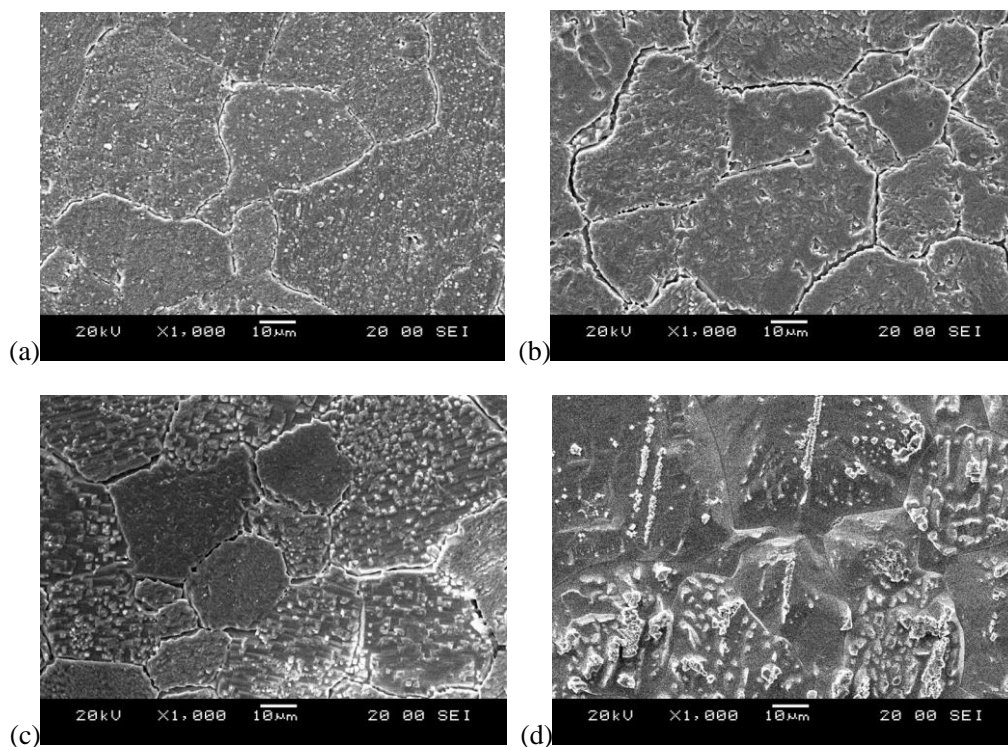


図 4- 11. 酸素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純鉄の表面 SEM 像。浸漬時間は、(a) 33 時間、(b)265.5 時間、(c)298.5 時間、(d)33 時間 (265 時間から 298.5 時間)

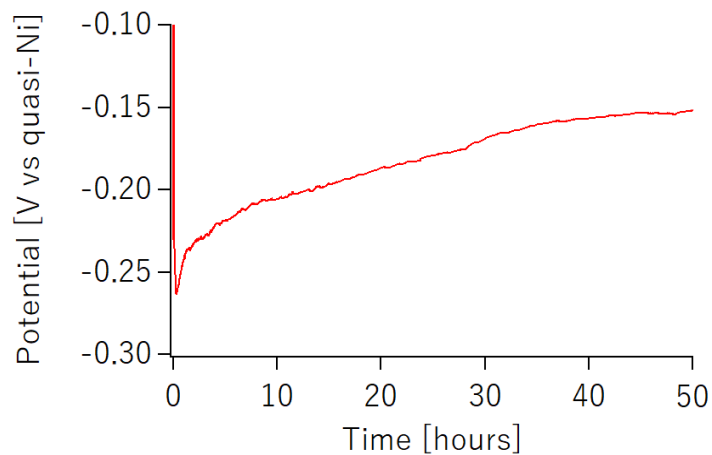


図 4- 12. 0.26 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純鉄の浸漬電位の変化。

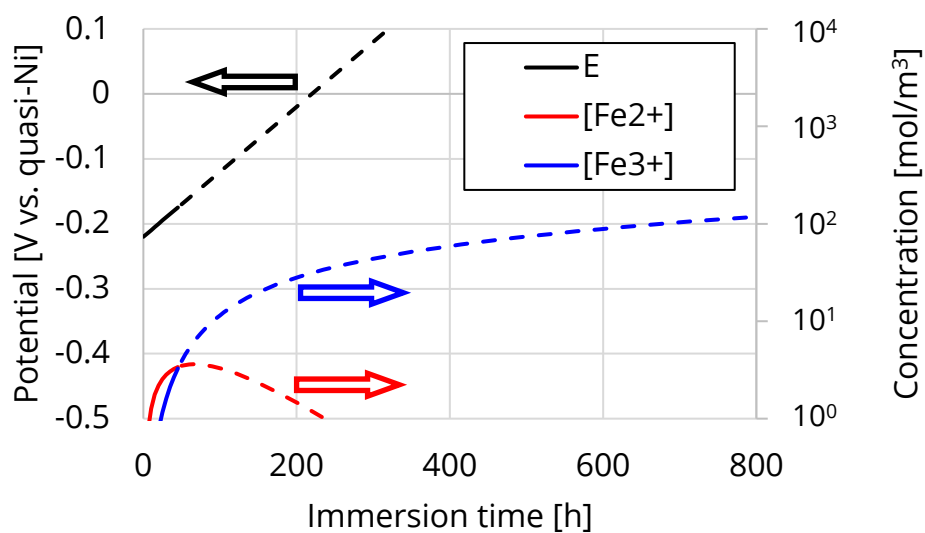


図 4- 13. 0.26 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ純鉄を浸漬した際の鉄イオンの濃度推定。実線は実験時間（50 時間）内、点線は実験時間外を表す。

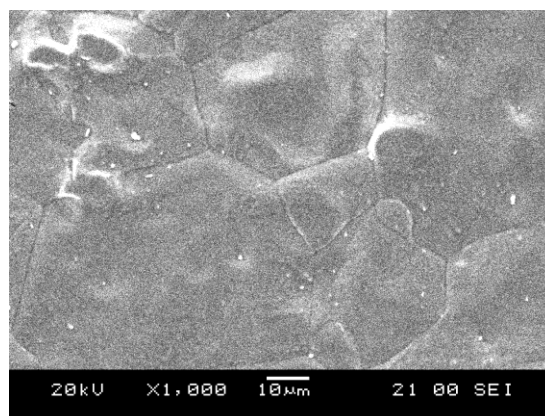


図 4- 14. 0.26 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 50 時間浸漬された純鉄の表面 SEM 像。

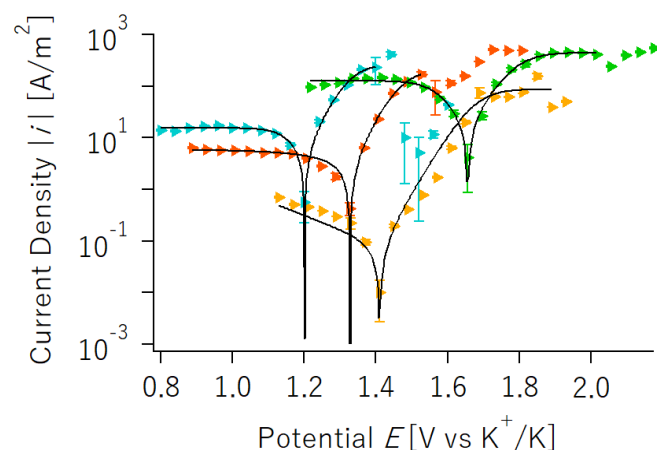


図 4- 15. フッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純鉄の分極曲線。点は実験結果であり、黒実線は各実験結果に対して、限界電流を想定したバトラー・ボルマー式でフィッティングした結果。点の色の違いはフッ化水素分圧の違いであり、詳細は表 4- 4 を参照。

表 4- 4. 図 4- 15 のフィッティング結果。 $i_{\text{cor}}$  は腐食電流密度、 $i_{\text{LA}}$  はアノード限界電流密度、 $i_{\text{LC}}$  はカソード限界電流密度、 $\alpha$  はアノード側の電荷移動係数、 $\beta$  はカソード側の電荷移動係数である。8.59 Pa のデータから  $i_{\text{LC}}$  が得られなかったのは、カソード側のデータ点数が不足していたためと考えられる。

Color	HF pressure [Pa]	$i_{\text{cor}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$i_{\text{LA}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$i_{\text{LC}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$\beta$
▶	$2.46 \times 10^3$	$19 \pm 8$	$440 \pm 20$	$-127 \pm 8$	$0.8 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.3$
▶	$2.16 \times 10^2$	$6 \pm 4$	$270 \pm 20$	$-15 \pm 3$	$1 \pm 0.2$	$1 \pm 1$
▶	$1.09 \times 10^2$	$6 \pm 7$	$210 \pm 9$	$-6 \pm 2$	$0.9 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.6$
▶	8.59	$0.1 \pm 0.4$	$90 \pm 20$	(No converge)	$0.8 \pm 0.6$	$0.2 \pm 4$



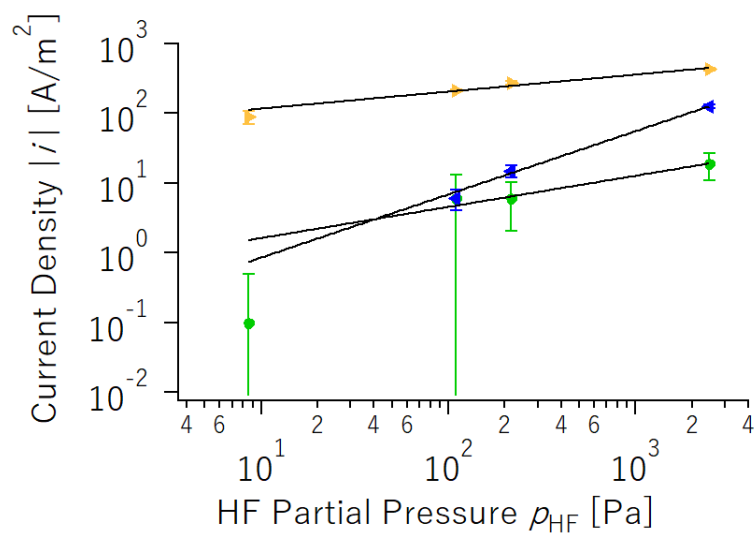


図 4- 16. フッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純鉄の  $i_{\text{cor}}$ 、 $i_{\text{La}}$ 、および  $i_{\text{Lc}}$ 。点は表 4-4 で示されている値であり、黒実線は各実験結果に対して  $i = k (C_{\text{HF}})^n$  をフィッティングした結果。点の色の違いは電流密度の種類の違いであり、詳細は表 4- 5 を参照。

表 4- 5. 図 4- 16 のフィッティング結果。反応の次数  $n$  からおよその腐食機構を推定したものを Model として示している。

Color	Current density	A	n	Model
●	$i_{\text{cor}}$	$6 \pm 1$	$0.45 \pm 0.07$	$i_{\text{cor}} = 6\sqrt{C_{\text{HF}}}$
▶	$i_{\text{La}}$	$230 \pm 20$	$0.24 \pm 0.03$	$i_{\text{La}} = 230\sqrt[4]{C_{\text{HF}}}$
◀	$i_{\text{Lc}}$	$-11 \pm 2$	$0.91 \pm 0.05$	$i_{\text{Lc}} = -11C_{\text{HF}}$

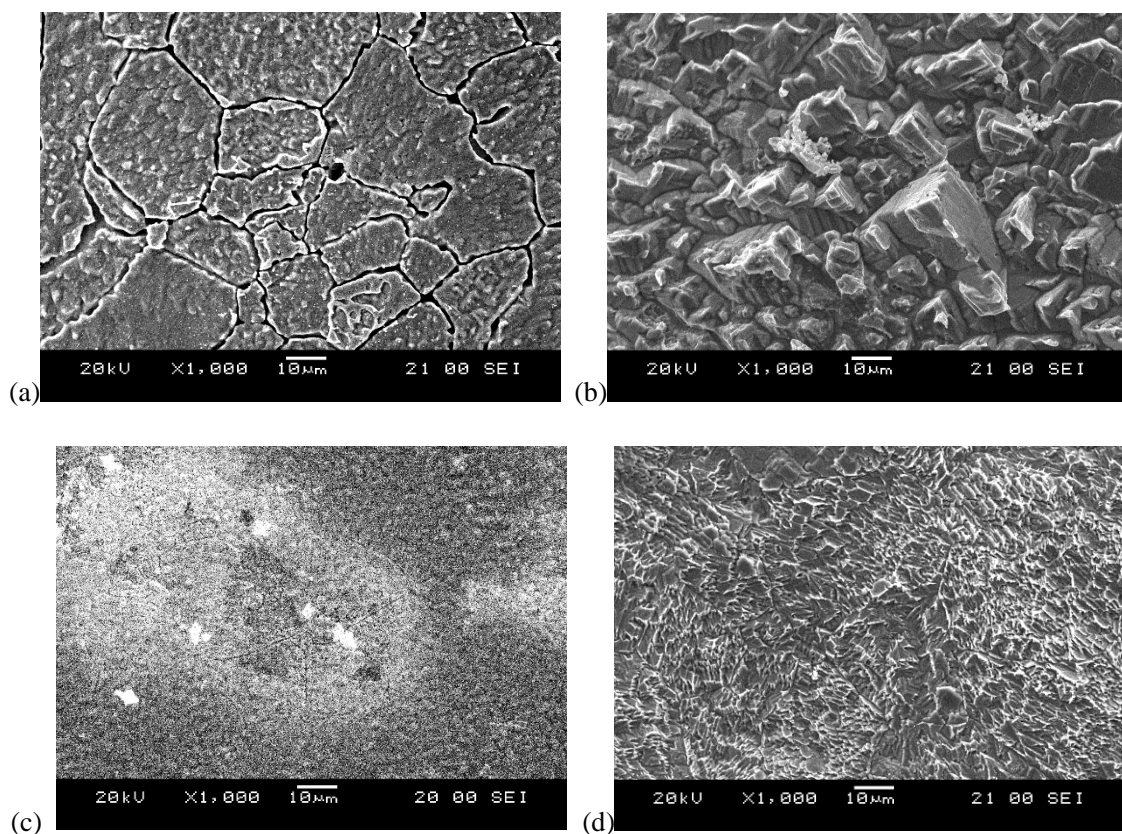


図 4- 17. フッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬して、分極曲線を測定した後の純鉄の表面 SEM 像。フッ化水素濃度は、(a)  $2.40 \times 10^3$  Pa、(b)  $2.16 \times 10^2$  Pa、(c)  $1.09 \times 10^2$  Pa、(d) 8.59 Pa。

表 4- 6. 純鉄の腐食機構まとめ

	結果	条件	
腐食速度	0.11±0.46 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 8.59 Pa
	7.0±8.2 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 0.11 kPa
	7.0±4.6 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 0.22 kPa
	1.58 mm/year	50 時間浸漬	HF 分圧 0.26 kPa
	22±9 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 2.46 kPa
腐食形態	粒界腐食	浸漬初期	(添加なし)
	粒界腐食	浸漬初期	HF 添加
	粒界腐食	100 時間浸漬	酸素添加
腐食反応	Fe <sup>2+</sup> の生成	浸漬後 50 時間まで	HF 分圧 0.26 kPa
	HF 拡散律速	浸漬初期	HF 添加



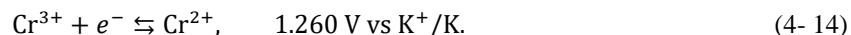
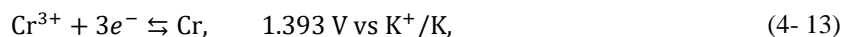
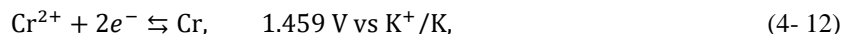
#### 4.1.3. 純クロム

クロムは JLF-1 鋼や NH2 合金の主要添加元素である。純クロムは純ニッケルよりも腐食速度が大きい。腐食機構については既存の熱力学的計算だけでは説明できない部分がある。本研究では、フッ化水素が添加された溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食反応について、新たにデータを取得した。

図 4-18 に研磨後の表面 SEM 像を示す。表面に少々窪みができているのは、クロムが室温で脆性材料であり、加工が難しかったためである。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

図 4-19 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。高周波領域・中周波領域では、先行研究にあるように[1]、電気二重層の存在を意味する単純化されたランドルズ回路の様を示した。一方で、低周波領域ではブロッキングを意味する[5]容量成分が確認された。先行研究[6, 7]からは、最表面での複塩  $K_2NaCrF_6$  の形成が示唆される。 $K_2NaCrF_6$  のバンドギャップは 4.262 eV であり[8]、一般的な酸化物  $Cr_2O_3$  も 2.434 eV である[9]から、最表面のこれら腐食生成物が絶縁性を発揮した可能性が高い。図 4-20 にインピーダンス測定後の表面 SEM 像を示す。洗浄前の表面には、純クロムとは異なる層が堆積していた。洗浄後の表面では、純クロムのみが観察されたので、この堆積層はイオン交換水中へ移行したと分かる。また、先行研究で報告された[3, 10, 11]ように、孔食が顕著であった。孔食の中には四角の辺を持つものが多く、異なる孔食の辺々同士が同じ方向を向いていた。このことから、腐食の起こりやすい結晶方位の存在が示唆される。腐食生成物を踏まえて推定した等価回路を図 4-21 に、フィッティング結果を表 4-7 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。 $R_{ct,2}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $53.5 \pm 0.5 \Omega \cdot cm^2$ 、2 回目が  $168.2 \pm 0.8 \Omega \cdot cm^2$  であった。この等価回路においては、孔食の影響を含めていないので、今後の取り扱いが課題である。

図 4-22 に 2.69 kPa のフッ化水素を添加した 500°C の溶融 LiF-NaF-KF 中で得た電流密度-電位曲線を示す。電流密度の正負は、1.44 V と 1.48 V の間で変化した。先行研究[12]によると、溶融 LiF-NaF-KF 中でクロムが関与する電位としては、



が知られている。このことから、1.44 V と 1.48 V の間の正負の変化は、式(4-12)のクロムの溶解と考えられる。一方、1.56 V と 1.60 V の間の正負の変化の原因は不明であるが、後述のタングステンの結果からニッケルの溶解電位が近く、ニッケルワイヤの溶解が影響したと推定される。1.35 V から 1.55 V にかけて電流密度は大きく振動した。このため、バトラー・ボルマー式を用いたフィッティングが困難であった。測定時の電流値の最大値を腐食速度へ換算すると、純鉄の 1000 倍近くに至った。電流密度-電位曲線取得後に試料が溶解しきったため、最表面を観察することはできなかったが、電流密度が振幅したのは、最表面に

孔食が生じる際に局部の電流密度が増大したためと考えられる。図 4-23 に 0.42 kPa のフッ化水素を添加した 500°C の溶融 LiF-NaF-KF 中で得たサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。一度アノード側の溶解を経験した 2 周目以降のカソード側への掃引では、初回カソード側に掃引した際には見られなかった 0.93 V と 1.08 V 付近のピークが測定された。このことから、これらのピークは溶出してイオン化していたクロムの還元であるとわかる。先行研究の酸化還元電位と比較して、今回の還元におけるピーク位置の 1.08 V は基質の溶解反応(4-12)または(4-13)であり、0.93 V はイオンの価数変化反応(4-14)に対応すると考えられる。よって、3 価のクロムが生成し、3 価のクロムを含む  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$  が腐食生成物として形成していたことが示唆される。

以上のように、溶融 LiF-NaF-KF 中でのフッ化水素による純クロムの反応速度・形態・反応を明らかにした。表 4-8 にその結果をまとめた。腐食形態として、孔食が生じるのが特徴であった。

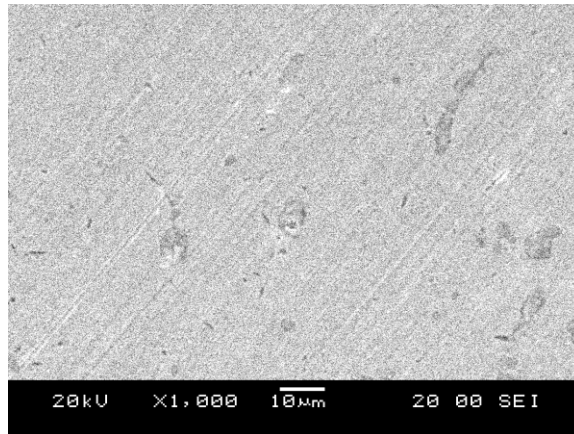


図 4- 18. 研磨後の純クロムの表面 SEM 像。

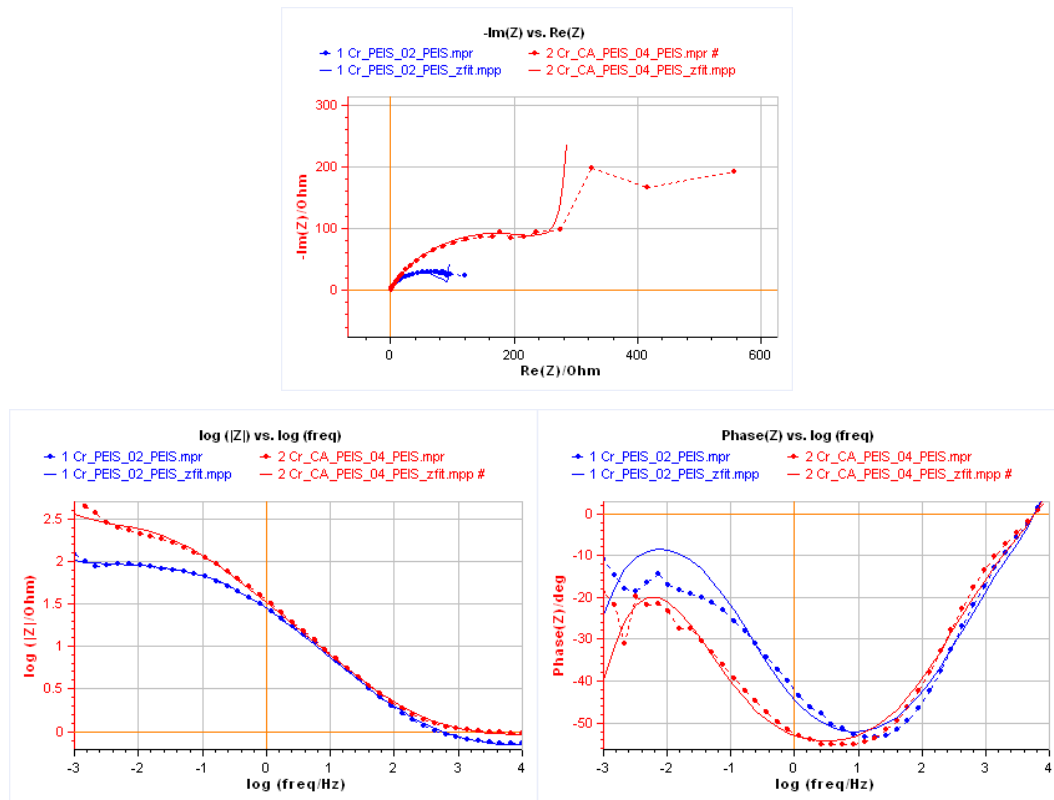


図 4- 19. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純クロムのナイキスト線図とボード線図。点  
は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。ま  
た、青と赤は円盤型試料で、同じ浴で青、赤の順に測定した。

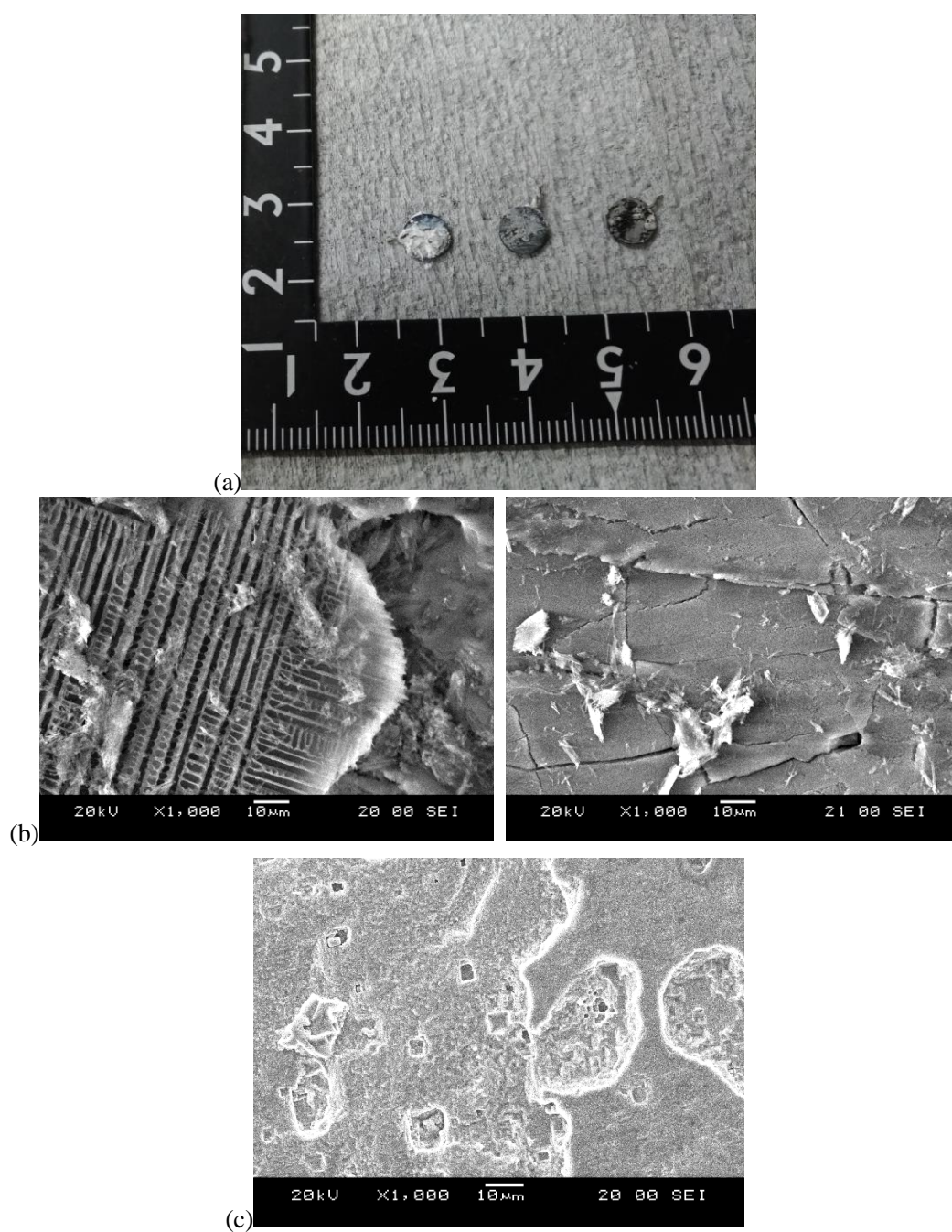


図 4- 20. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の純クロム。(a) 試験後の写真、(b) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(c) 洗浄後の表面 SEM 像。(b)で観察しているのは Cr というよりも LiF-NaF-KF や腐食生成物と考えられる。

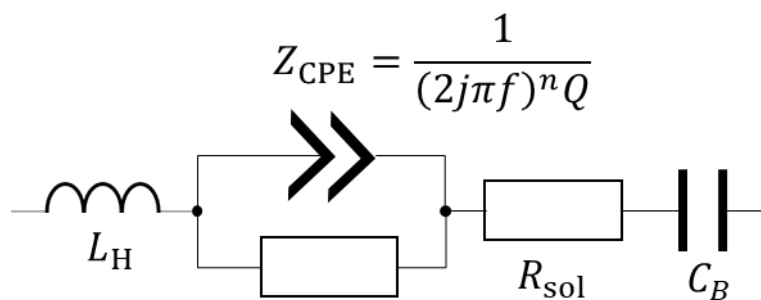


図 4- 21. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純クロムで推定された等価回路。

表 4- 7. 純クロムの等価回路のフィッティング結果

Components	Unit	Blue	Red
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$0.65 \pm 0.35$	$0.89 \pm 0.31$
$Q$	-*	$(8.68 \pm 0.18) \times 10^{-3}$	$(8.68 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
$N$	-	$0.66 \pm 0.52$	$0.66 \pm 0.51$
$R_{\text{ct}}$	$\Omega$	$95.2 \pm 0.9$	$(2.97 \pm 0.15) \times 10^2$
$L_{\text{H}}$	H	$(2.4 \pm 14.8) \times 10^{-6}$	$(2.4 \pm 14.8) \times 10^{-6}$
$C_{\text{B}}$	F	$3.95 \pm 0.13$	$0.741 \pm 0.006$

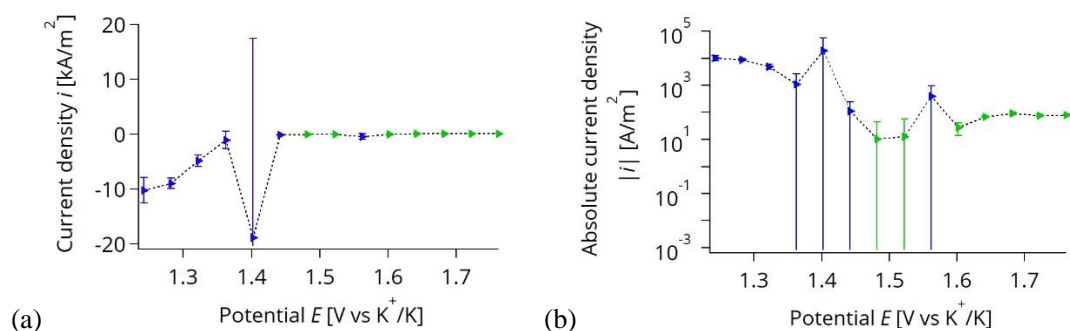


図 4- 22. 2.69 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純クロムの分極曲線。(a) 縦軸線形スケール、(b) 縦軸対数スケール。

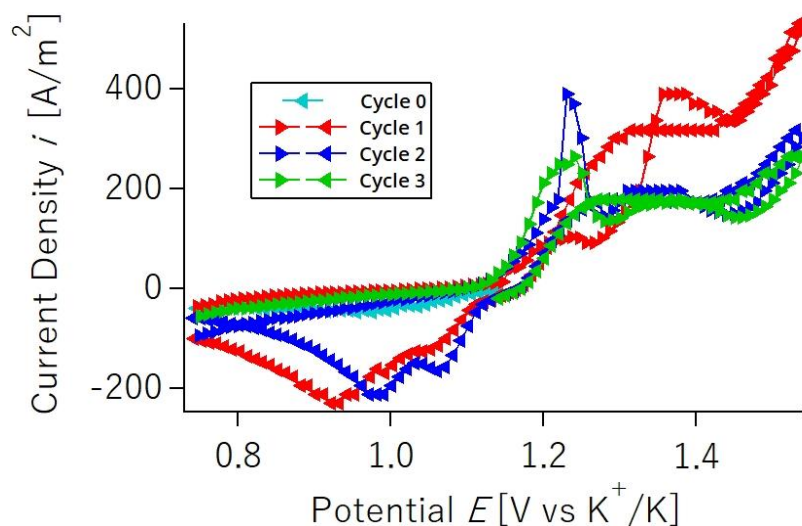


図 4- 23. 0.42 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純クロムのサイクリックボルタメトリー。

表 4- 8. 純クロムの腐食機構まとめ

	結果	条件	
腐食速度	最大で純鉄の 1000 倍	浸漬初期	HF 分圧 2.69 kPa
腐食形態	孔食	浸漬初期	(添加なし)
	孔食の疑い	浸漬初期	HF 分圧 2.69 kPa
腐食反応	$\text{Cr}^{3+}$ ( $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$ ) 生成	浸漬初期	HF 分圧 2.69 kPa

#### 4.1.4. 純タングステン

タングstenは JLF-1 鋼の添加元素の一つである。純タングstenについては腐食速度、反応、および機構のデータが乏しい。本研究では、フッ化水素が添加された場合とされなかった場合の熔融 LiF-NaF-KF 中での腐食反応について、新たにデータを取得した。

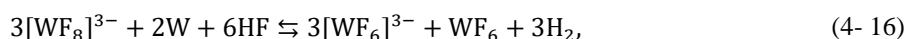
図 4-24 に研磨後の表面 SEM 像を示す。左右方向の線は、研磨痕である。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

図 4-25 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。時定数は 1 つ観察された。先行研究にあるように[1]、単純化されたランドルズ回路の様を示した。図 4-26 にインピーダンス測定後の最表面を示す。洗浄前の表面には、純タングstenとは異なる層が堆積していた。洗浄後の表面では、純タングstenのみが観察されたので、この堆積層はイオン交換水中へ移行したと分かる。洗浄後の表面では、均一腐食の様相を呈していた。単純な Randles 回路に基づいて推定した等価回路を図 4-27 に、フィッティング結果を表 4-9 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。 $R_{ct}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $(1.394 \pm 0.001) \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $(2.383 \pm 0.001) \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。

図 4-28 に 0.39 kPa でフッ化水素を添加した場合の浸漬電位の時間変化を示す。浸漬電位は、1.77 V vs K<sup>+</sup>/K を記録した 40 時間後から、時間に無関係に一定値を示した。この浸漬電位は、付録で示されるように基質からの溶出が支配的であることを意味する。純タングstenの反応としては次が知られている[13]。



さらに、生成した  $[\text{WF}_8]^{3-}$  は、フッ化水素が豊富にある環境で、



のように反応して、気体である  $\text{WF}_6$  や  $\text{H}_2$  を生成しうる。 $\text{WF}_6$  は熔融 LiF-NaF-KF 中へ、ある程度は溶解するとされる[13]。図 4-29 に浸漬後の表面の SEM 像と EDX 分析結果を示す。超音波洗浄前の表面には、タングsten以外にニッケルも検出された。図 4-30 に浸漬後表面の XRD 分析結果を示す。純タングstenと LiF-NaF-KF の他に、 $\text{KF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{KNaWO}_2\text{F}_4$ 、Ni、 $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$  が検出された。 $\text{KF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  は、表面に堆積していた LiF-NaF-KF 中の KF が、XRD 測定前・測定中に大気曝露によって潮解したために生成したと考えられる。 $\text{Li}_2\text{WO}_4$  と  $\text{KNaWO}_2\text{F}_4$  は大気曝露によって酸素と反応して生成したと考えられるが、 $\text{KNaWO}_2\text{F}_4$  に関しては腐食中にすでにフッ化物の複塩  $\text{K}_x\text{WF}_y$  が形成されており、これが起点となって生成した可能性がある。Ni と  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$  については次の通りである。

図 4-31 に浸漬後の断面 SEM 像と EDX 結果を示す。図 4-29 と合わせて考えると、タングsten表面には、直径 1  $\mu\text{m}$  程度のニッケルを含む粒が生成していたことが分かる。この粒が生じた原因としては、試料を固定するためのニッケルワイヤとの異種金属接触腐食が挙げられる。171 時間浸漬後の腐食減量は 2.83 mg/cm<sup>2</sup> であったので、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は、0.0394 mm/year と推定された。

図 4-32 に 0.69 kPa または 0.39 kPa でフッ化水素を添加した場合の電流－電位曲線を示す。アノード側、カソード側ともに、限界電流が測定された。浸漬後すみやかに分極曲線を取得した場合に、電流値の正負が変化したのは、1.80 V 付近であった。一方、171 時間の浸漬では、さらに 1.58 V 付近でも正負が変化した。1.60 V 付近から電流値はいったん減少した後、再び上昇した。限界電流を想定したバトラー・ボルマー式により、これら曲線をフィッティングした結果を表 4-10 に示す。ただし、腐食電流密度に及ぼすフィッティングの誤差が大きくなりすぎることから、 $\alpha$  や  $\beta$  は慣習的な値である 0.5 を使用した[14]。浸漬直後と 171 時間経過後の腐食電流密度は、それぞれ  $0.1 \pm 0.8 \text{ A/m}^2$  および  $0.4 \pm 0.2 \text{ A/m}^2$  であった。いずれも同じ HF 分圧における純鉄の腐食電流密度よりも 1 桁以上小さく、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は、それぞれ  $0.1 \pm 0.5 \text{ mm/year}$  および  $0.2 \pm 0.1 \text{ mm/year}$  と推定された。長時間浸漬の有無によらず腐食電流密度が同程度であったことから、浸漬初期と 171 時間経過後の腐食機構は同一であると考えられる。一方で、浸漬電位は 40 時間経過後まで向上し続けたことから、浸漬直後の分極により表面の酸化物等の脱落や腐食生成物の形成が促進されたことを示唆する。アノード側に限界電流が生じた原因としては、金属の溶出を阻害する層（腐食生成物等）の形成が考えられる。このことは、図 4-27 の等価回路において腐食生成物が形成されていた可能性を示唆する。図 4-33 に浸漬後すみやかに分極曲線を取得した場合の表面 SEM 像を示す。局部腐食はあまり見られず、均一腐食の様相を示した。図 4-34 に 171 時間浸漬を継続した後に分極を行った場合の表面 SEM 像を示す。超音波洗浄前は、LiF-NaF-KF に由来する腐食生成物の体積が認められた。超音波洗浄後の表面には、局部腐食はあまり見られず、全面腐食の様相を示した。また、EDX によりタングステンのみが検出された。図 4-35 にこの XRD 分析結果を示す。Ni と  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$  は検出されなかった。これらのことから、1.58 V 付近で電流値の正負が変化したのは、表面に成長していたニッケルを含む粒が溶解したためと考えられる。また、1.80 V 付近で電流値の正負が変化したのは、タングステンの溶解のためと考えられる。このことから、タングステンはニッケルよりも貴であることがわかる。

以上のように、フッ化水素を添加した場合としない場合について、溶融 LiF-NaF-KF 中での純タングステンの腐食速度・形態・反応を明らかにした。表 4-11 にその結果をまとめた。ニッケルよりも貴な溶解電位を示したことから、溶融 LiF-NaF-KF 中でのタングステンの耐食性の高さが明らかとなった。



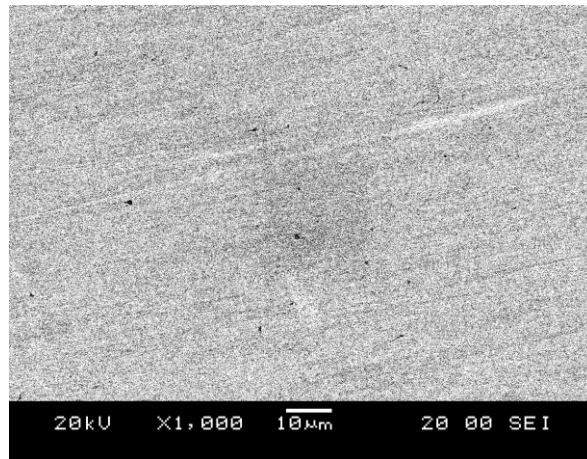


図 4-24. 研磨後の純タングステンの表面 SEM 像。

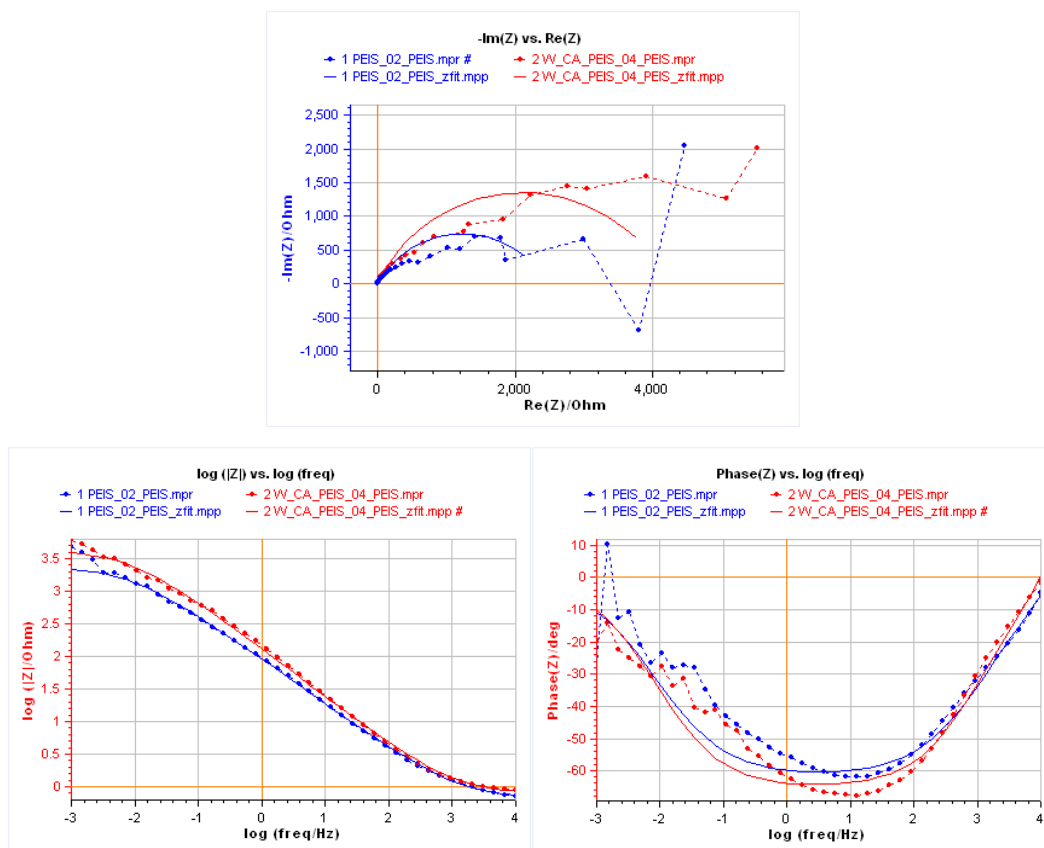


図 4-25. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純タングステンのナイキスト線図とボード線図。点は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。また、青と赤は円盤型試料で、同じ浴で青、赤の順に測定した。

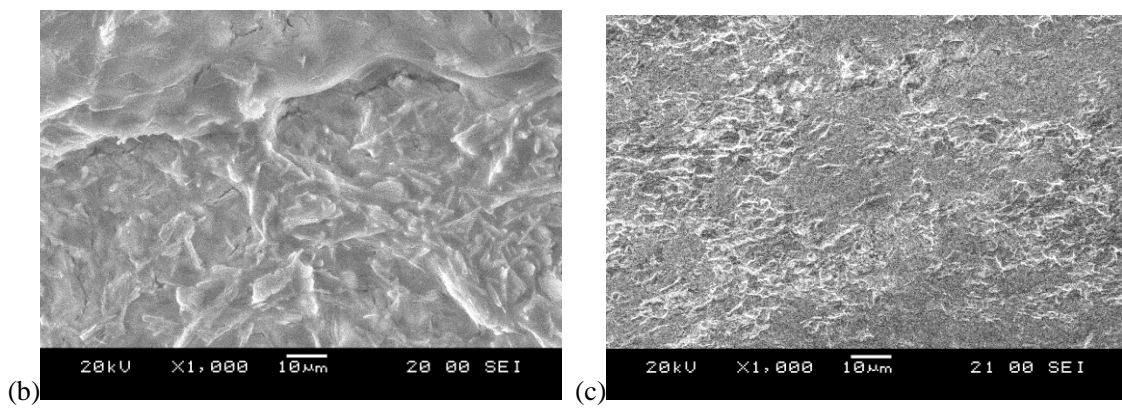
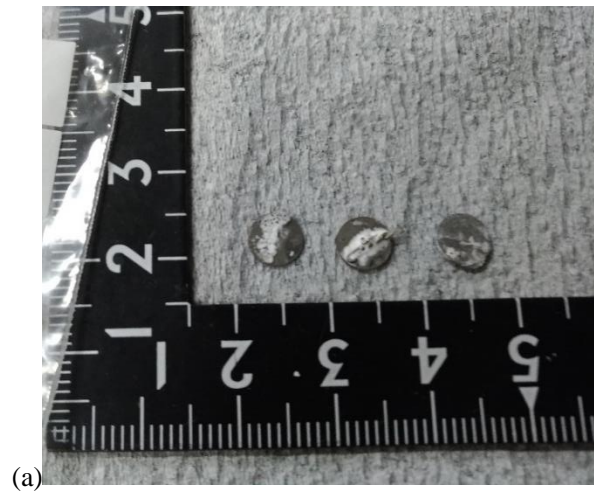


図 4- 26. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の純タングステン。(a) 試験後の写真、(b) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(c) 洗浄後の表面 SEM 像。

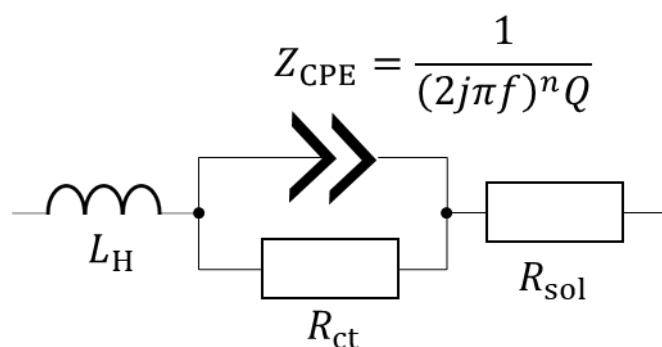


図 4- 27. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純タングステンで推定された等価回路。

表 4- 9. 純タングステンの等価回路のフィッティング結果

Components	Unit	Blue	Red
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$0.64 \pm 0.26$	$0.80 \pm 0.25$
$Q$	-*	$(3.125 \pm 0.006) \times 10^{-3}$	$(2.040 \pm 0.003) \times 10^{-3}$
$N$	-	$0.69 \pm 0.50$	$0.72 \pm 0.50$
$R_{\text{ct}}$	$\Omega$	$(2.466 \pm 0.002) \times 10^3$	$(4.214 \pm 0.002) \times 10^3$
$L_{\text{H}}$	H	$(1.2 \pm 13.6) \times 10^{-6}$	$(2.3 \pm 13.5) \times 10^{-6}$

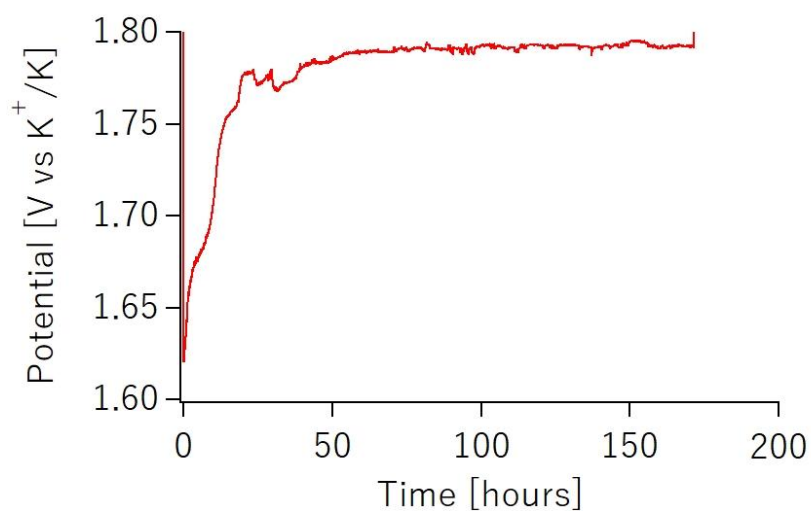


図 4- 28. 0.39 kPa でフッ化水素を添加している 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 171 時間浸漬された純タングステンの浸漬電位の変化。

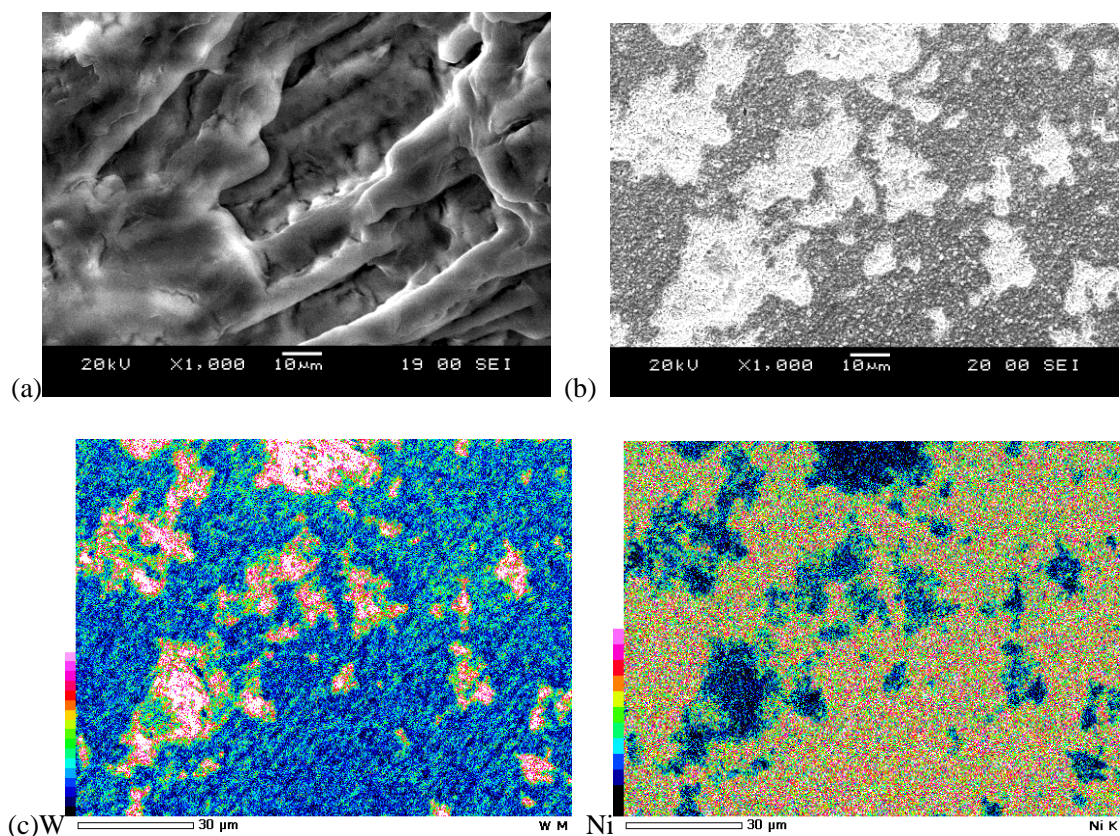


図 4- 29. 0.39 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 171 時間浸漬された純タングステンの表面。(a) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(b) 洗浄後の表面 SEM 像、(c) EDX によるタングステンとニッケルの元素分析。

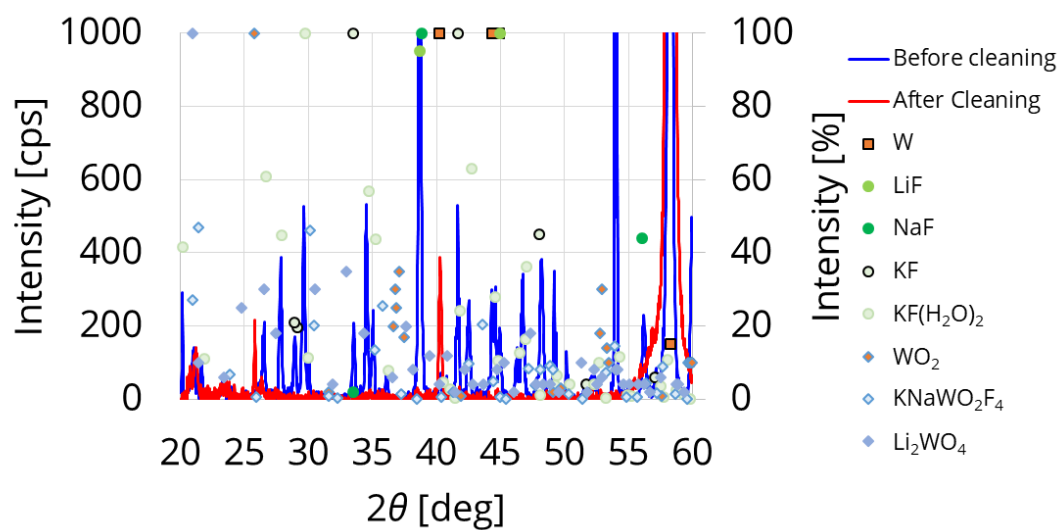


図 4- 30. 0.39 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 171 時間浸漬された純タングステン上で行った XRD による組成分析。



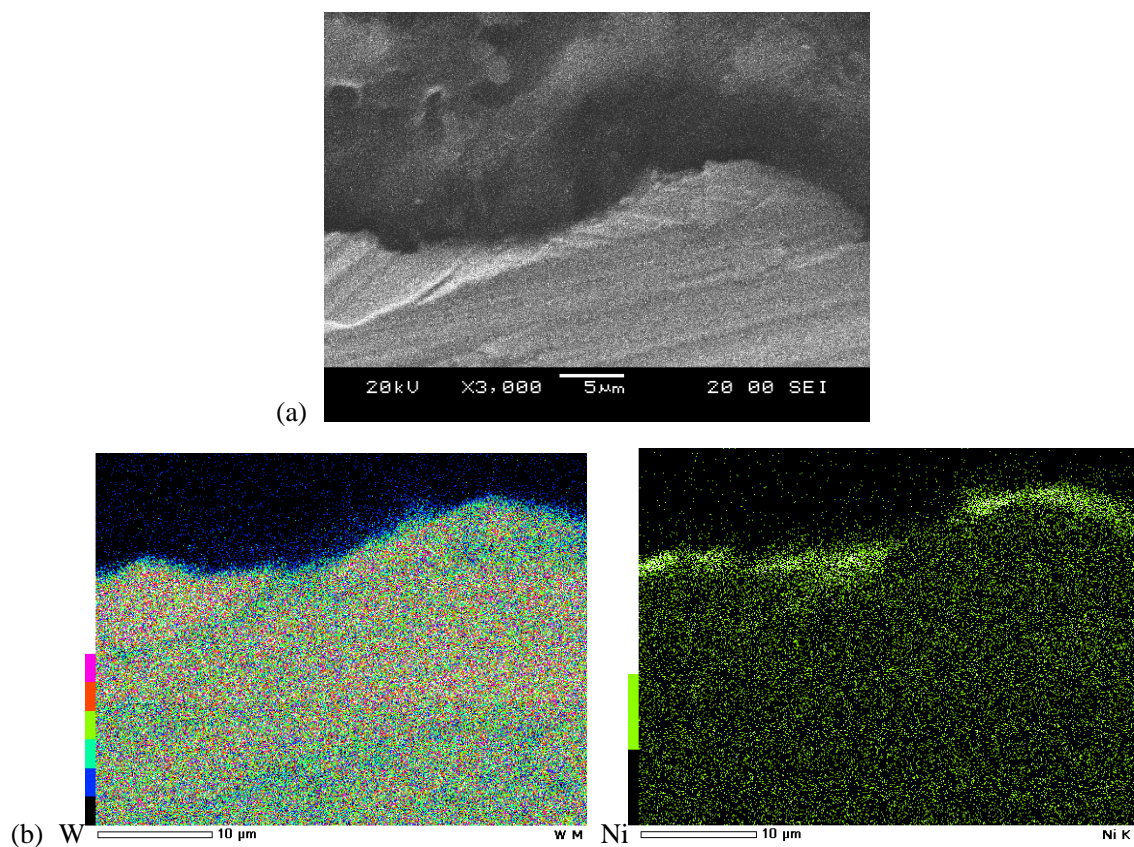


図 4- 31. 0.39 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 171 時間浸漬された純タングステンの (a) 断面 SEM 像と (b) EDX によるタングステンとニッケルの元素分析。

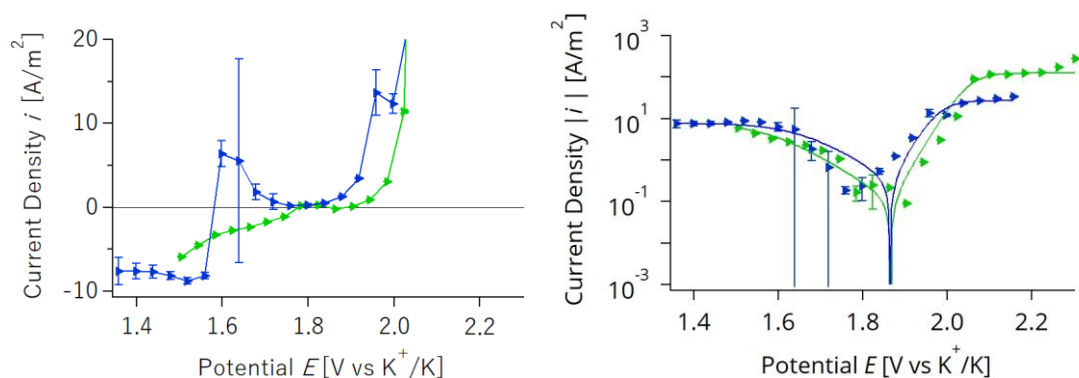


図 4- 32. フッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純タングステンの分極曲線。点は実験結果であり、実線は各実験結果に対して、限界電流を想定したバトラー・ボルマー式でフィッティングした結果。緑は HF 分圧 0.69 kPa で浸漬直後、青は HF 分圧 0.39 kPa で 171 時間経過後。

表 4- 10. 図 4- 15 のフィッティング結果。 $i_{\text{corr}}$  は腐食電流密度、 $i_{\text{LA}}$  はアノード限界電流密度、 $i_{\text{LC}}$  はカソード限界電流密度、 $\alpha$  はアノード側の電荷移動係数、 $\beta$  はカソード側の電荷移動係数である。 $i_{\text{La}}$ ,  $i_{\text{Lc}}$  については、アノード側、カソード側の端部から 3 点の平均値とし、 $\alpha$ ,  $\beta$  は慣習的な 0.5 [14]を使用した。

Color	HF pressure [Pa]	$i_{\text{cor}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$i_{\text{LA}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$i_{\text{LC}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$\beta$
▶	$6.87 \times 10^2$	$0.1 \pm 0.8$	125	-7.7	0.5	0.5
▶	$3.94 \times 10^2$	$0.4 \pm 0.2$	27	-7.7	0.5	0.5

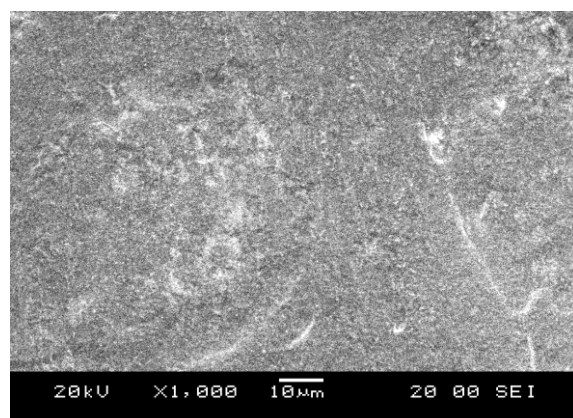


図 4- 33. 0.69 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬して、分極曲線を測定し、超音波洗浄した後の純タングステンの表面 SEM 像。

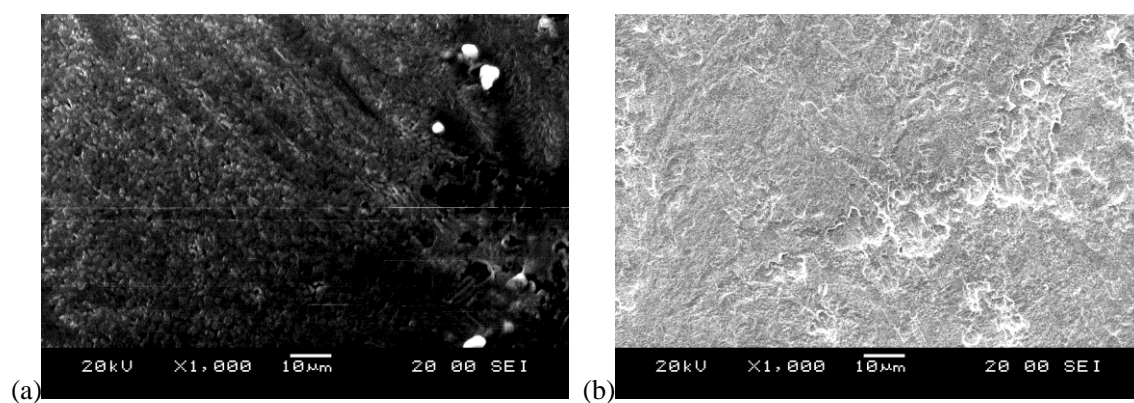


図 4- 34. 0.39 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 171 時間浸漬し、分極曲線を測定した後の純タングステンの最表面。(a) イオン交換水中での超音波洗浄前、(b) 洗浄後。

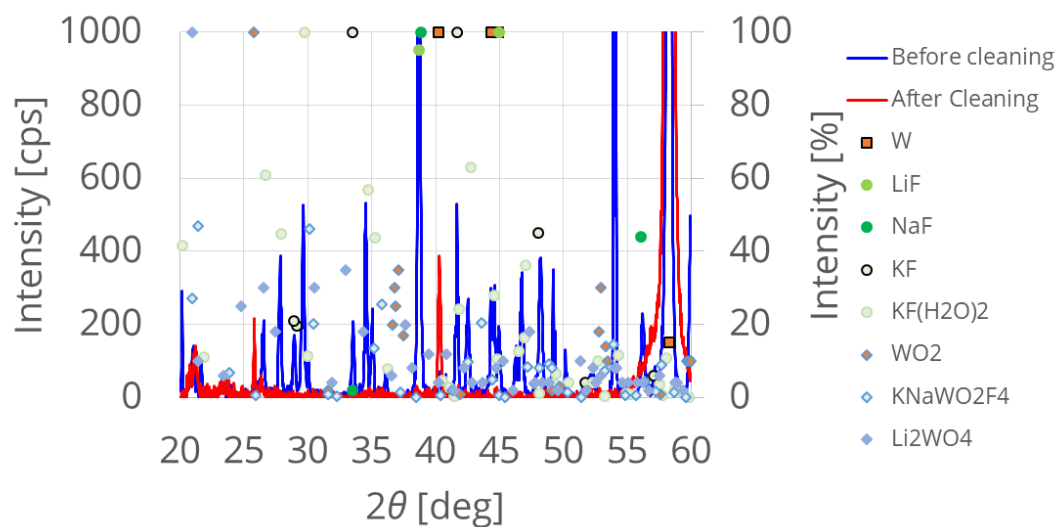


図 4- 35. 0.39 kPa でフッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ 171 時間浸漬された後、分極させた純タングステン上で行った元素分析。

表 4- 11. 純タングステンの腐食機構まとめ

	結果		条件
腐食速度	0.0394 mm/year	171 時間浸漬	HF 分圧 0.39kPa
	0.2±0.1 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 0.39kPa
	0.1±0.5 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 0.69kPa
腐食形態	均一腐食	浸漬初期	(添加なし)
	均一腐食	171 時間浸漬	HF 分圧 0.69
腐食反応	[WF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> や[WF <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup> 生成	40 時間から	HF 分圧 0.39kPa
		171 時間まで同一	
	ニッケルよりも貴		HF 分圧 0.39kPa



#### 4.1.5. 純バナジウム

バナジウムは  $\text{NH}_2$  合金の主要元素である。純バナジウムについても腐食速度、反応、および機構のデータ数は、溶融フッ化物塩というより広い枠組みであっても数件に限られている。本研究では、フッ化水素が添加された場合とされなかった場合の溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中の腐食反応について、新たにデータを取得した。

図 4-36 に研磨後およびエッチング後の表面 SEM 像を示す。研磨後のものに見られる左下から右上にかけての筋は、研磨痕である。また、一部にみられる孔は、研磨中に形成されたと考えられる。これは、バナジウムは硬度が低く、容易に表面が変形しうるからである。エッチング後には、粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  から  $40\text{ }\mu\text{m}$  程度の結晶粒が観察された。以下ではこれらと比較して腐食形態を考察する。

図 4-37 に  $500^\circ\text{C}$  の  $\text{LiF-NaF-KF}$  中でのインピーダンス測定の結果を示す。高周波領域・中周波領域では、単純化されたランドルズ回路を示した。低周波領域ではブロッキングを意味する [5] 容量成分も確認された。この詳細は明らかでないが、クロムにおける腐食生成物からの類推で複塩  $\text{KVF}_4$  等が形成された可能性がある。図 4-38 にインピーダンス測定後の表面 SEM 像を示す。 $5\text{ }\mu\text{m}$  程度の領域は純バナジウムの結晶粒界よりもやや小さく、均一腐食に近い腐食だったと考えられる。溶融  $\text{LiF-BeF}_2$  を用いた先行研究に見られたような孔食は確認できなかった。ブロッキングと均一腐食を踏まえて推定した等価回路を図 4-39 に、フィッティング結果を表 4-12 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である [5] と考えた。 $R_{ct,1}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $48.2 \pm 1.3\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $92.1 \pm 0.4\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。しかしながら、フィッティングの誤差がかなり大きく、すべての腐食機構を反映できていないと考えられ、腐食反応の同定を含めた今後のより詳細な調査が求められる。

図 4-40 に  $0.96\text{ kPa}$  でフッ化水素を添加した場合の電流-電位曲線を示す。アノード側、カソード側ともに、限界電流が測定された。限界電流を想定したバトラー・ボルマー式により、これら曲線をフィッティングした結果を表 4-13 に示す。フィッティングによる誤差の影響を調べるため、電荷移動係数をフィッティングから求めた場合と、慣習的に  $0.5$  とした場合 [14] との結果を示している。 $0.5$  を使用した方が、腐食電流密度がより正確に求まった。試料の浸漬時間は合計して  $5$  時間程度であったから、この腐食電流密度  $5 \pm 11\text{ A/m}^2$  は腐食速度の中でも浸漬初期のものに該当し、この浸漬時間内での反応機構においては  $3 \pm 6\text{ mm/year}$  と推定された。図 4-41 に分極曲線取得後の表面 SEM 像を示す。 $10\text{ }\mu\text{m}$  程の領域がはっきりと区別できたことから、粒界腐食が顕著であったとわかる。

以上のように、溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中での純バナジウムの腐食速度・形態について明らかにした。表 4-14 にその結果をまとめた。フッ化水素腐食においては粒界腐食が顕著であり、この抑制方法が、ブランケットでの使用において重要である。また、腐食反応の同定が今後の課題である。

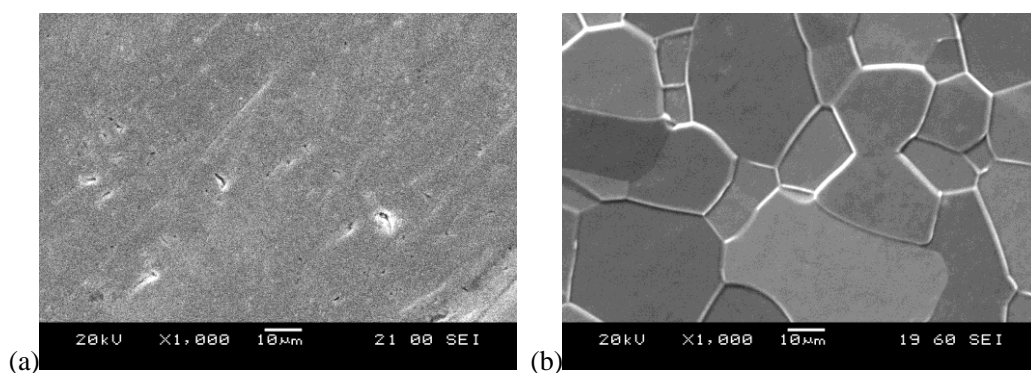


図 4-36. (a) 研磨直後 (b) エッチング後の純バナジウムの最表面。

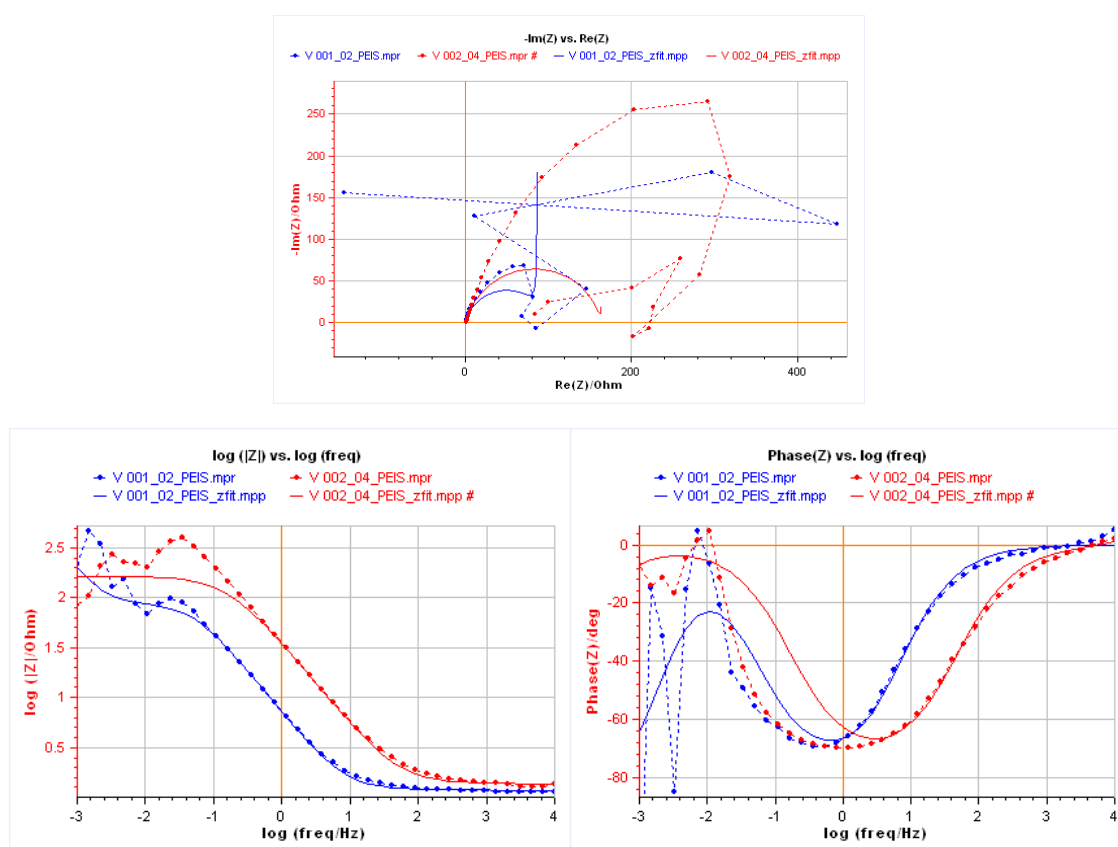


図 4-37. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純バナジウムのナイキスト線図とボード線図。点は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。また、青と赤は円盤型試料で、同じ浴で青、赤の順に測定した。

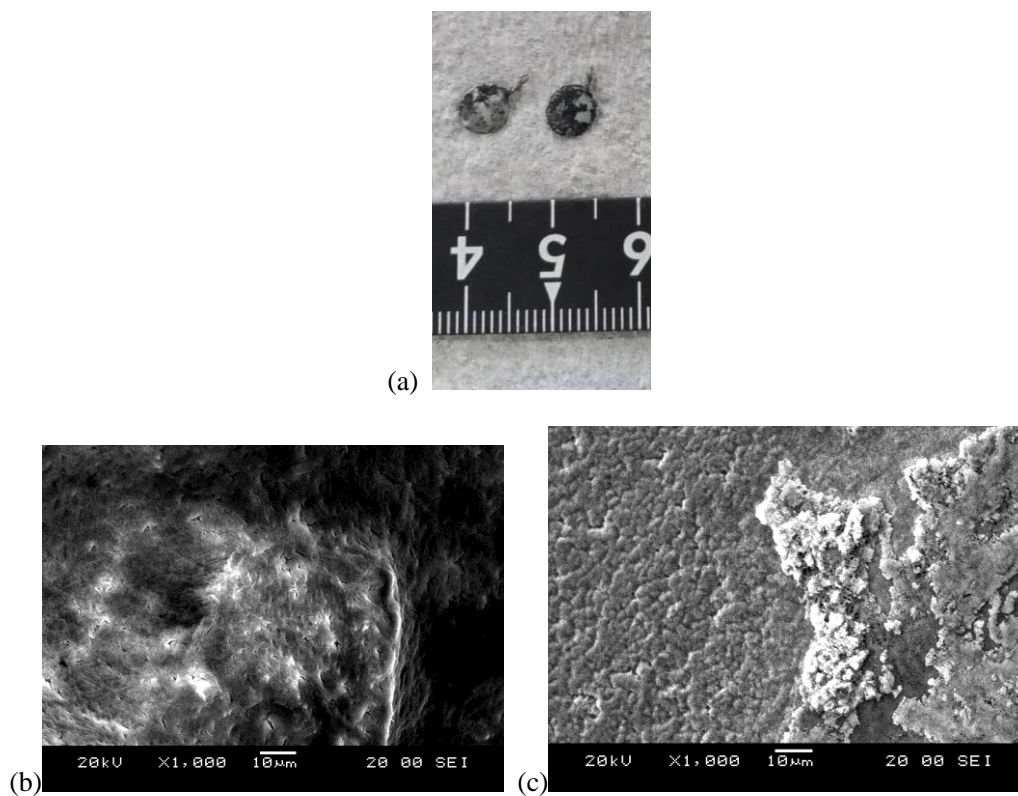


図 4- 38. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の純バナジウム。(a) 試験後の様子。(b) イオン交換水中での超音波洗浄前、(c)洗浄後。

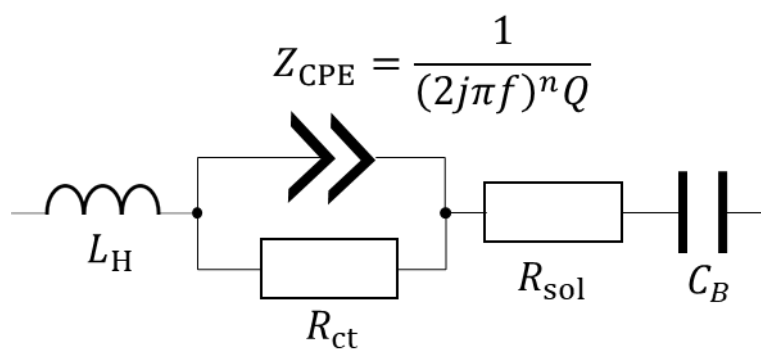


図 4- 39. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純バナジウムで推定された等価回路。

表 4- 12. 純バナジウムの等価回路のフィッティング結果

Components	Unit	Blue	Red
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$1.2 \pm 6.4$	$1.34 \pm 0.28$
$Q_1$	-*	$2.9 \times 10^{-2} \pm 2050$	$(5.70 \pm 0.07) \times 10^{-3}$
$n_1$	-	$0.885 \pm 1$	$0.85 \pm 0.52$
$R_{\text{ct},1}$	$\Omega$	$85.6 \pm 2.4$	$(1.628 \pm 0.006) \times 10^2$
$L_H$	H	$(2.14 \pm 0) \times 10^{-22}$	$(6.7 \pm 139.3) \times 10^{-7}$
$C_B$	F	$0.89 \pm 274$	$8.6 \pm 0.6$

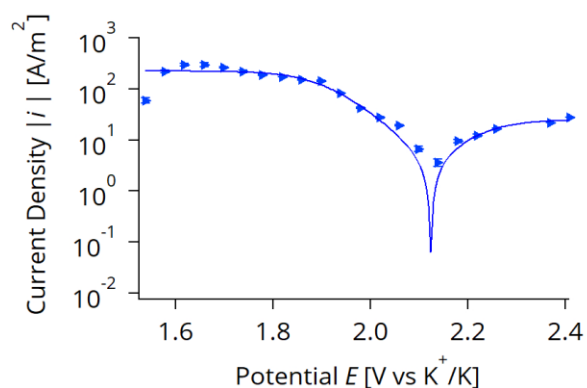


図 4- 40. 0.96 kPa でフッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純バナジウムの分極曲線。点は実験結果であり、実線は実験結果に対して、限界電流を想定したバトラー・ボルマー式でフィッティングした結果。

表 4- 13. 図 4- 40 のフィッティング結果。 $p_{\text{HF}}$  は HF ガス分圧、 $i_{\text{cor}}$  は腐食電流密度、 $i_{\text{LA}}$  はアノード限界電流密度、 $i_{\text{LC}}$  はカソード限界電流密度、 $\alpha$  はアノード側の電荷移動係数、 $\beta$  はカソード側の電荷移動係数、 $E_0$  は腐食電位である。\*は電荷移動係数を 0.5 [14]とした場合。

Symbol	$p_{\text{HF}}$ [Pa]	$i_{\text{cor}}$ [A/m²]	$i_{\text{LA}}$ [A/m²]	$i_{\text{LC}}$ [A/m²]	$\alpha$	$\beta$	$E_0$ [V vs K+/K]
▶	$9.60 \times 10^2$	$4 \pm 23$	$20 \pm 50$	$-220 \pm 20$	$0.2 \pm 2$	$0.6 \pm 0.4$	$2.1 \pm 0.2$
*	$9.60 \times 10^2$	$5 \pm 11$	$20 \pm 30$	$-230 \pm 20$	0.5	0.5	$2.1 \pm 0.1$

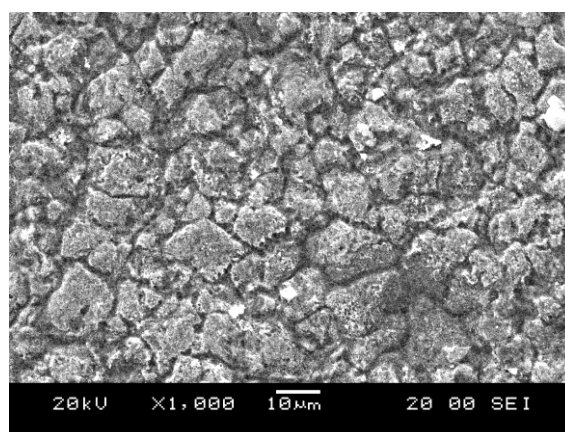


図 4- 41. 0.96 kPa でフッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中で分極させた純バナジウムの最表面。

表 4- 14. 純バナジウムの腐食機構まとめ

	結果	条件	
腐食速度	3±6 mm/year	浸漬初期	HF 分圧 0.96kPa
腐食形態	均一腐食	浸漬初期	(添加なし)
	粒界腐食	浸漬初期	HF 分圧 0.69
腐食反応	(未解明)		

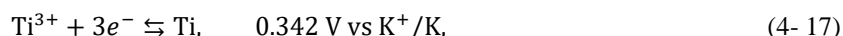
#### 4.1.6. 純チタン

チタンは NH<sub>2</sub> 合金の添加元素の一つである。純チタンについては電解析出の観点から溶融 LiF-NaF-KF 中での溶存形態についての知見はあるが、腐食データについてのデータはない。本研究では、フッ化水素が添加された場合とされなかった場合の溶融 LiF-NaF-KF 中での腐食反応について、新たにデータを取得した。

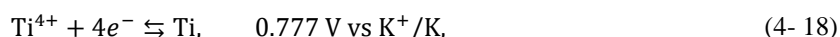
図 4-42 に研磨後の表面 SEM 像を示す。左上から右下にかけての筋は、研磨痕である。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

図 4-43 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。時定数は 1 つ確認された。単純化されたランドルズ回路を示した。図 4-44 にインピーダンス測定後の最表面を示す。局部腐食はあまり見られず、均一腐食に近い様相を示した。このことから、単純な Randles 回路で推定した等価回路を図 4-45 に、フィッティング結果を表 4-15 に示す。低周波領域においては、フィッティングが正しく行えなかったため、50 mHz 以上のデータのみを使用した。この原因は誘導性成分によるものであるが、後述のように最表面のチタンフッ化物の形成により生じたと考えられる。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。 $R_{ct,1}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $16.3 \pm 3.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $14.7 \pm 1.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。

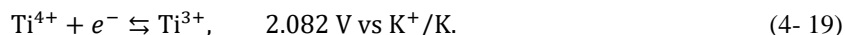
次に、100 時間浸漬後の腐食減量は  $78 \text{ mg/cm}^2$  であったので、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は、 $15 \text{ mm/year}$  と推定された。図 4-46 にこのときの浸漬電位の変化を示す。時間経過ごとにモネルに対して、浸漬後から 70 時間までは  $-0.9 \text{ V}$ 、70 から 90 時間までは  $-0.5 \text{ V}$ 、90 時間後は  $0.0 \text{ V}$  を指し示した。モネルに対する電位を先行研究のカリウムの酸化還元電位[12]と比較すると、 $-0.9 \text{ V}$  付近は、



$-0.5 \text{ V}$  付近は、



であったと考えられる。また、 $0.0 \text{ V}$  付近における反応の解釈は 2 通りある。1 つ目は、次のチタンイオンの価数交換である。



この場合は、今後時間経過とともに電位は上昇していくものと考えられる。2 つ目は、最終的に参照極として使用したモネルの電位と一緒になったという解釈である。この場合は、モネル配管上に  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  を含む物質が堆積して、チタン試料上とモネル上で同じ平衡反応が起こっていたと考えられる。40 時間付近に見られる電位の一時的な上昇後の緩やかな下降は、孔食発生時の挙動に類似している。このことから、最表面に形成されつつあった腐食生成物が部分的に脱落したと考えられる。

図 4-48 に  $4.22 \text{ kPa}$  でフッ化水素を溶解させた場合の電流-電位曲線を示す。 $+2 \text{ V}$  付近で完全に試料が溶解したため、カソード方向への掃引は行えなかった。 $+0.2 \text{ V}$  付近で 2 桁近く電流値が変化した。この原因としては、式(4-19)が支配的になったことや、大気中で試料

を作製していたためにチタン最表面に予め形成されていた酸化チタンの脱落などが考えられる。

以上のように、主にフッ化水素を添加しなかった場合の熔融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中での純チタンの腐食機構を明らかにした。表 4-16 にその結果をまとめた。フッ化水素等の不純物酸化剤の添加が無い場合でも、腐食しやすいとわかっていたクロムなどの他の材料と比べて、チタンはさらに腐食しやすい（または不純物等の酸化剤と速やかに反応する）ことが特徴である。フッ化水素含有時における腐食機構の解明については、今後の課題であり、溶解速度が速いことに注意が必要である。



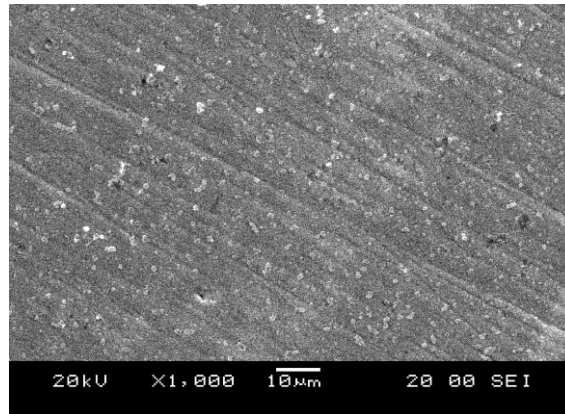


図 4-42. 研磨直後の純チタンの最表面。

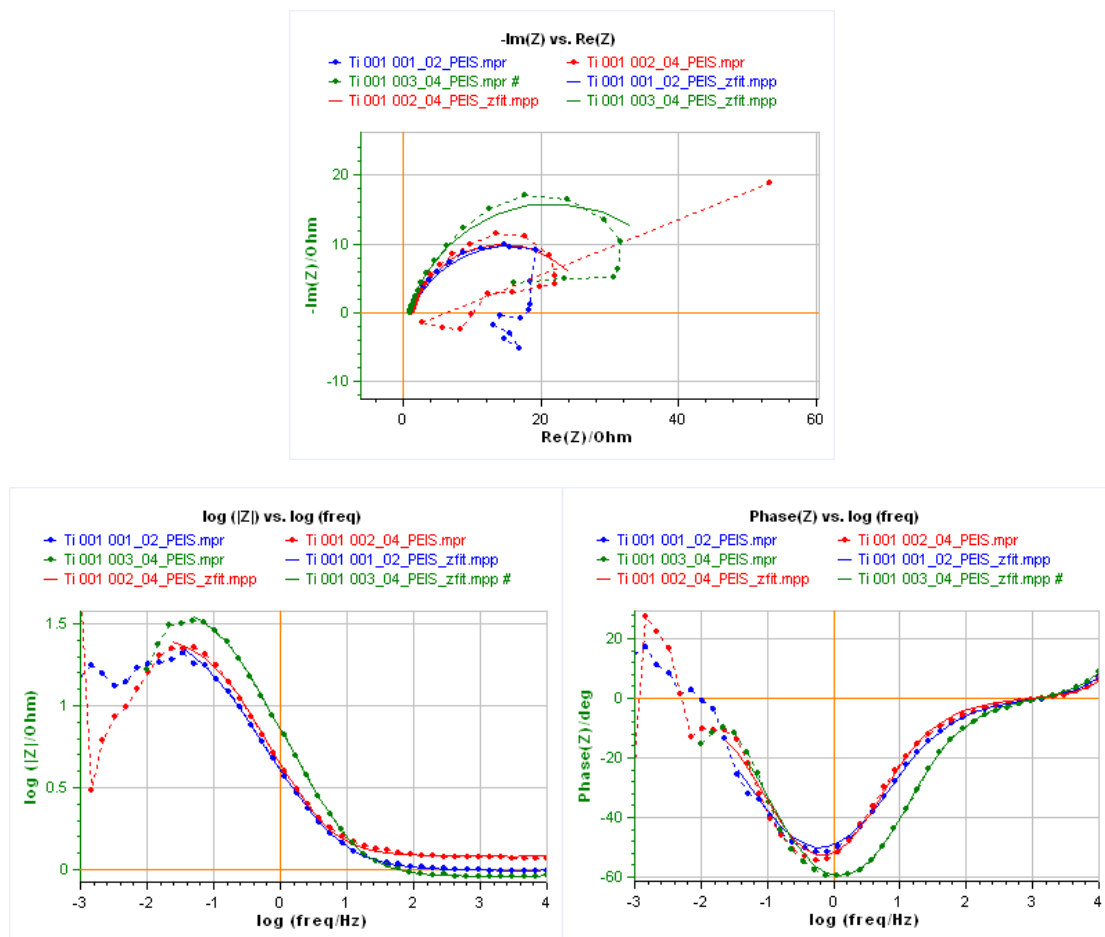


図 4-43. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純チタンのナイキスト線図とボード線図。点  
は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。ま  
た、青と赤は円盤型試料、緑は短冊型試料の結果であり、同じ浴で青、赤、緑の順に測定し  
た。

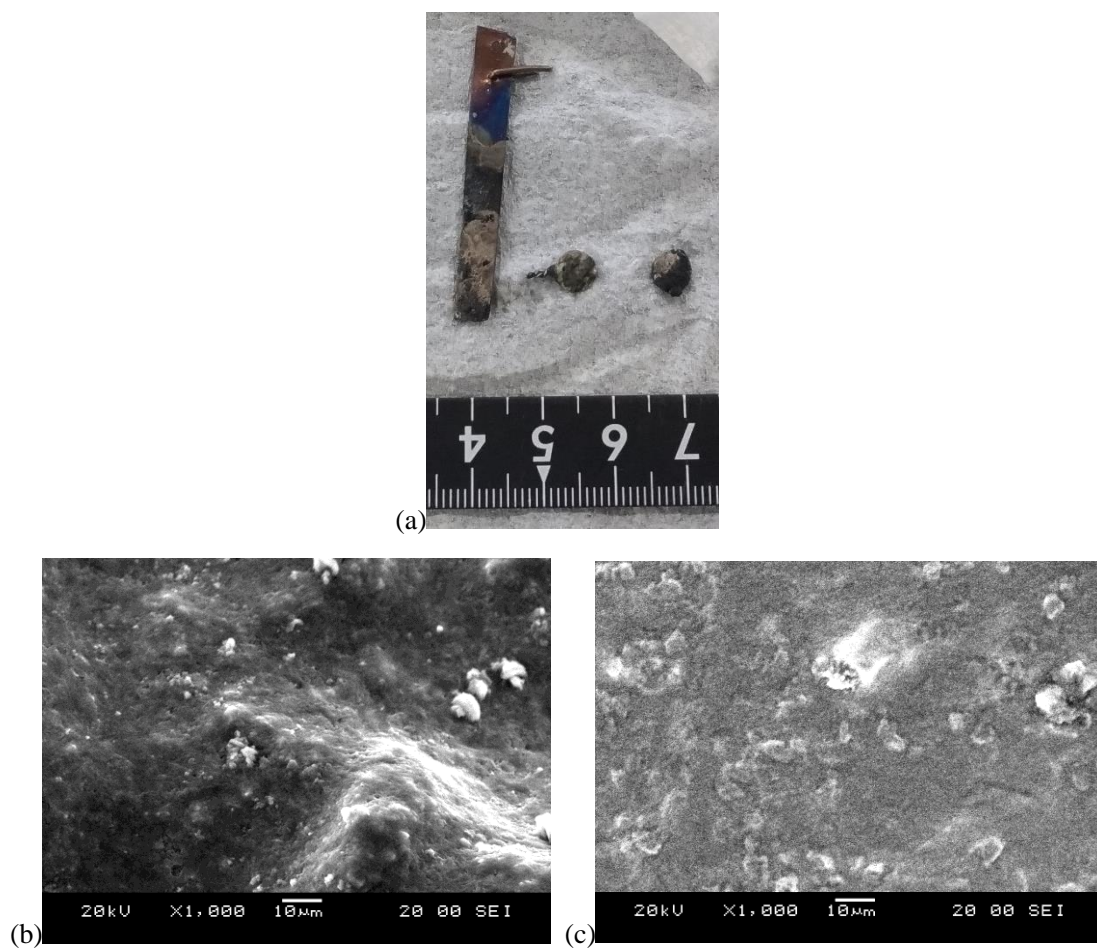


図 4- 44. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の純チタン。(a) 試験後の様子。(b) イオン交換水中での超音波洗浄前、(c)洗浄後。

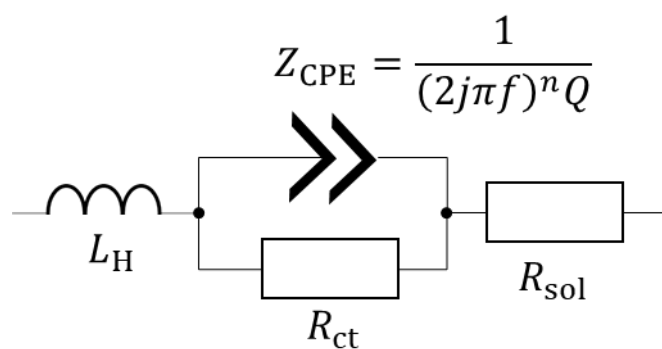


図 4- 45. 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した純チタンで推定された等価回路。ただし、低周波側の挙動はこの等価回路では表現できていない。

表 4- 15. 純チタンの等価回路のフィッティング結果

Components	Unit	Blue	Red	Green
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$0.98 \pm 0.32$	$1.20 \pm 0.30$	$0.91 \pm 0.31$
$Q$	-*	$(6.8 \pm 1.2) \times 10^{-2}$	$(5.43 \pm 0.43) \times 10^{-2}$	$(2.97 \pm 0.34) \times 10^{-2}$
$n$	-	$0.75 \pm 0.58$	$0.83 \pm 0.63$	$0.83 \pm 0.58$
$R_{\text{ct}}$	$\Omega$	$28.9 \pm 6.9$	$26.1 \pm 2.5$	$41.4 \pm 4.5$
$L_{\text{H}}$	H	$(2.0 \pm 14.4) \times 10^{-6}$	$(2.0 \pm 14.1) \times 10^{-6}$	$(2.3 \pm 14.3) \times 10^{-6}$

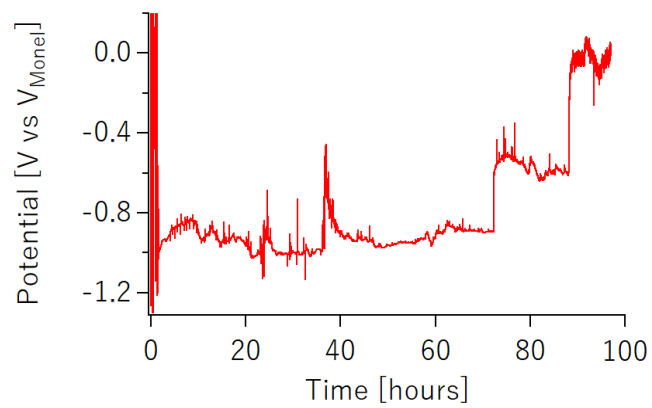


図 4- 46. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 100 時間浸漬された純チタンの浸漬電位の変化。

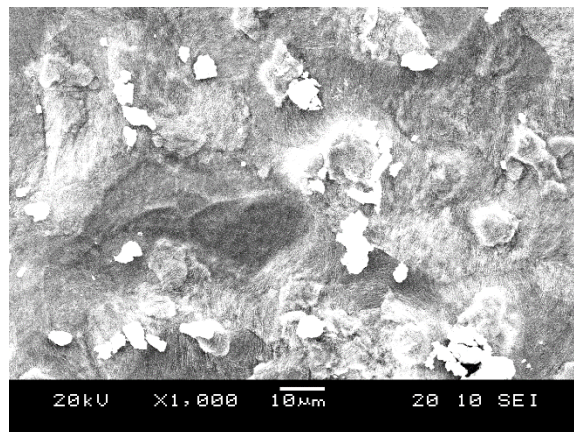


図 4- 47. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 100 時間浸漬した純チタンの最表面。

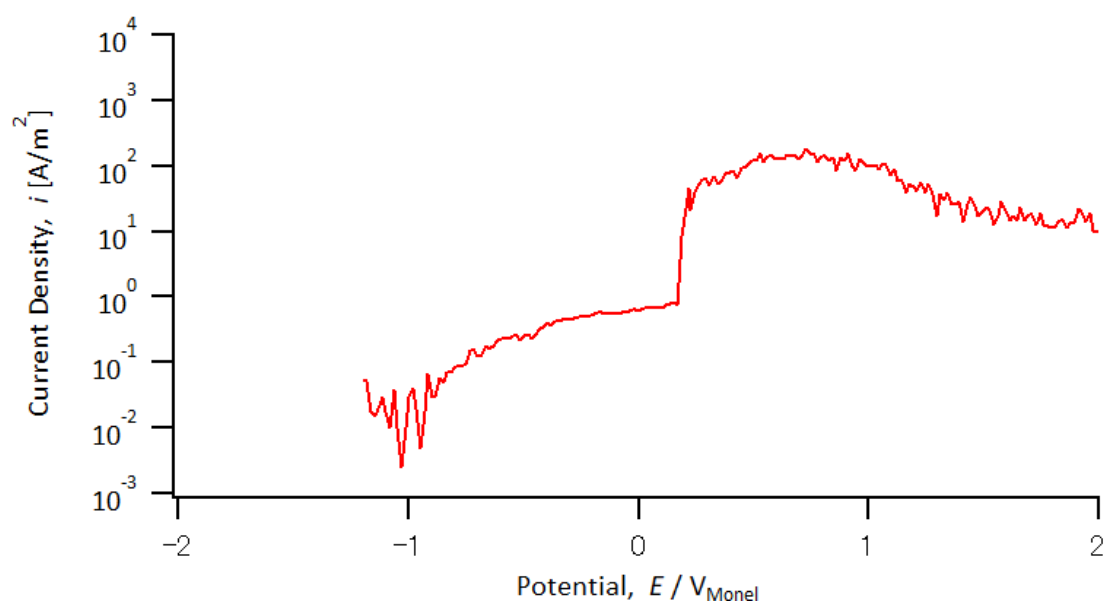


図 4- 48. 4.22 kPa でフッ化水素を溶解させている 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された純チタンの分極曲線。+2 V 付近で完全に試料が溶解した。

表 4- 16. 純チタンの腐食機構まとめ

	結果	条件	
腐食速度	15 mm/year	浸漬初期	(添加なし)
腐食形態	均一腐食	浸漬初期	(添加なし)
腐食反応	Ti <sup>3+</sup> 生成	浸漬から 70 時間	(添加なし)
	Ti <sup>4+</sup> 生成	70 時間から 90 時間	(添加なし)

## 4.2. 合金

溶融塩中の合金の腐食に共通する機構として、局部電池型腐食、すなわち異種金属接触腐食が広く考えられてきた。つまり、ミクロな合金の腐食は、純金属の腐食の重ね合わせで表現されることが多い。前節では、JLF-1 鋼と NH2 合金に含まれる合金元素純金属について腐食試験を行い、それぞれの腐食機構を明らかにしてきた。本節では、それら結果を踏まえ、合金に特有の腐食機構の解明を目指す。

### 4.2.1. JLF-1 鋼

JLF-1 鋼は低放射化材料の一種であり、核融合炉構造材料として期待される材料である。高純度 LiF-NaF-KF 中の腐食速度が極めて小さいことが知られている。本研究では、核融合炉環境で混入が推定される溶存水分や溶存フッ化水素による腐食について新たにデータを取得した。

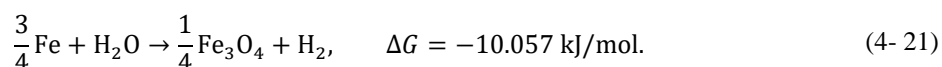
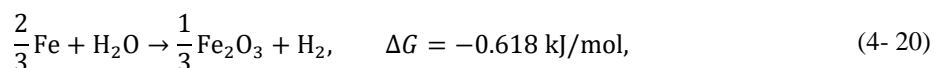
図 4-49 に研磨後の表面 SEM 像を示す。左下から右上にかけての線は研磨痕である。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

図 4-50 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。高周波領域では、単純化されたランドルズ回路の様を示した。中周波領域・低周波領域の挙動は、純鉄の場合と類似した。図 4-51 にインピーダンス測定後の表面 SEM 像を示す。洗浄前の表面には、堆積物が確認された。EDX から、洗浄前には、JLF-1 鋼の成分以外に LiF-NaF-KF の成分も測定されたが、洗浄後は測定されなかった。このことから、この堆積物はイオン交換水中へ移行したと分かる。クロムの腐食との類推と後述の H<sub>2</sub>O や HF 添加の結果を踏まえると、この堆積物中における複塩 K<sub>2</sub>NaCrF<sub>6</sub> 等の形成が考えられる。洗浄後の表面には線状の腐食痕が観察され、後述のラス境界の腐食に起因すると考えられる。図 4-52 にインピーダンス測定後の断面 STEM 像を示す。先行研究にあるように[15]、500 nm 程度の幅を持つラス境界と、ラス境界上に M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>（類似の F82H 鋼における M の内訳：Cr 52 wt%, Fe 30 wt%, W 15 wt%, V 2 wt%, Ta 1 wt%）析出物が観察された。TEM により腐食後の表面に生成していた物質を調べたところ、アモルファス構造を意味する円環が観察された。また、EDX によると、この部分に鉄と酸素が多く含まれていた。これらのことから、最表面にはアモルファスの酸化鉄が形成されていたことが分かる。腐食が進行していた箇所はおおよそ 500 nm 程度の幅を持っていた。この端部がラス境界の位置とほとんど一致していたことから、ラス境界の腐食によるラスの一部の脱落が腐食機構と考えられる。ラス境界の腐食が、粒内よりも速い原因の一つは、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 析出物中のクロムの溶解と考えられる。表面からバルク方向にかけての EDX によると、表面に近いほど鉄やクロム濃度が低かった一方で、タングステン濃度は高かった。このことは、タングステンの溶融 LiF-NaF-KF 中での耐食性が、クロムや鉄に比べて高いことを反映していると考えられる。さらに、豊富にタングステンを含む結晶粒側がカソード、豊富にクロムを含む結晶粒界がアノードとなって局部電池型の腐食が生じていたことも考えられる。粒界腐食と腐食生成物を踏まえて推定した等価回路を図 4-53 に、

フィッティング結果を表 4-17 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。全般としてフィッティングが正しく収束しなかったため、他の腐食機構の考慮が必要であるとわかった。 $R_{ct,1}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目  $(1.253 \pm 0.008) \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目  $60.56 \pm 0.56 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。一方で、 $R_{ct,2}$  については適切なフィッティングが行えなかった。これらのことから、ラス境界の腐食モデルは通常の粒界腐食モデルとは異なることが示唆された。

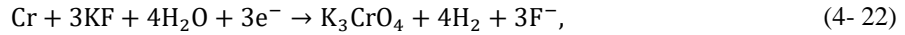
0.1 kPa で水分を添加した熔融 LiF-NaF-KF 中で 97 時間浸漬した場合の腐食減量は  $54 \text{ mg/cm}^2$  であったので、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は  $6.0 \text{ mm/year}$  と推定された。図 4-54 に浸漬後の表面 SEM 像を示す。(b)の反射電子像では、暗い部分と明るい部分とが観察された。図 4-55 に EDX 元素分析結果を示す。反射電子像で暗い部分には F, K, Na が多く含まれ、明るい部分には K, Cr, O (ただし、Cr の  $L\alpha$  線とピークは近いため、誤検知の可能性もある)、F, Fe が多く含まれていた。このことから、暗い部分は LiF-NaF-KF そのものか熔融 LiF-NaF-KF と隣接する腐食生成物で、明るい部分は JLF-1 鋼そのものか、JLF-1 鋼と隣接する酸化物を含む層と考えられる。図 4-56 に XRD 組成分析を示す。JLF-1 鋼を構成する純金属(Fe, Cr, W)と LiF-NaF-KF を構成するフッ化物(LiF, NaF)のピークは測定されたが、KF のピークは測定されなかった。Cr が豊富な箇所では K, O, F も豊富であったことを踏まえて、その他のピークを検討したところ、 $\text{K}_3[\text{CrO}_4]$ 、 $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  といった化合物が推定された。図 4-57 に超音波洗浄後の表面 SEM 像と EDX 元素分析を示す。超音波洗浄により、腐食生成物の一部はイオン交換水中へ移行したが、腐食生成物の一部は依然として最表面に存在した。この腐食生成物には Cr, K, O が多く含まれた。図 4-56 の XRD 組成分析と合わせて考えると、洗浄後に  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$  はイオン交換水中へ移行したが、 $\text{K}_3[\text{CrO}_4]$  は表面で安定に存在したことが分かる。洗浄後の JLF-1 鋼の最表面では、旧オーステナイト粒 ( $40 \mu\text{m}$  程度) の内部には多くの凹凸 ( $2 \mu\text{m}$  を下回る程度) が見られ、旧オーステナイト粒界もはっきり分かる程度には腐食していた。図 4-58 に断面 STEM 像と EDX 元素分析を示す。粒に比べ、旧オーステナイト粒界やラス境界での腐食が顕著であった。表面からの腐食痕の深さが等しかったことから、旧オーステナイト粒界とラス境界とは同程度に腐食したことがわかる。旧オーステナイト粒界近傍では、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$  析出物が溶解しているのが確認でき、この析出物が腐食に寄与したと考えられる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の発生は、JLF-1 鋼の主要元素である鉄と溶存水分との反応で理解できる。 $500^\circ\text{C}$  では、

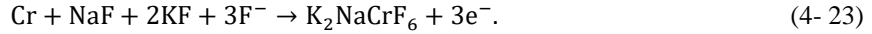


このように、熱力学的には  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の方がより安定であるため、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が多く生成していたと考えられる。他方で、 $\text{K}_3[\text{CrO}_4]$  や  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$  については、まず、溶存水分と JLF-1 鋼中のク

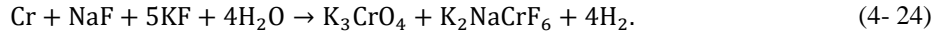
ロムとが反応して水素発生を起こし、



副次的に生成した F と JLF-1 鋼中のクロムとが反応したとすれば理解できる。



全体の反応は次の通りである。

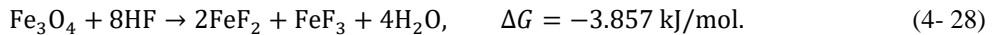
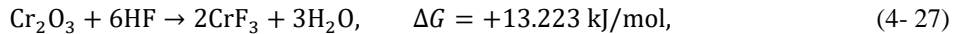


クロムについては、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$  析出物中に多く含まれるため、この析出物が起点となって腐食が進行したと考えられる。 $\text{K}_3[\text{CrO}_4]$  の生成ギブズエネルギーは知られているものの、 $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$  の生成ギブズエネルギーがわからないため、(4-24) の反応の自発性は検証できなかった。しかし、 $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$  は純クロムを腐食させたときに生成した物質[6, 7]であるため、(4-24) の反応は妥当と考えられる。以上を踏まえて、図 4-59 に溶存水分による熔融 LiF-NaF-KF 中で JLF-1 鋼の腐食のモデル案を図示した。

0.14 kPa でフッ化水素を溶解させた熔融 LiF-NaF-KF 中で 196 時間浸漬した場合の腐食減量は  $8.1 \text{ mg/cm}^2$  であったことから、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は  $0.46 \text{ mm/year}$  と推定された。図 4-60 にこのときの浸漬電位の時間変化を示す。浸漬初期の電位は、試験前に大気に曝露されていたことを考慮して、次のような平衡反応に支配されていたと考えられる。



その後 20 時間付近からの電位の上昇は、次のような金属最表面の酸化物のフッ化が完了した結果と考えられる。



25 時間経過後は、純鉄の場合と同様に短調増加の傾向にあった。このため、支配的腐食機構も同様と考えられる。すなわち、この浸漬電位の増加は、付録で示されるように、



のイオンの価数変化が支配的であるために生じると考えられる。このときの各種濃度は、次のように推定できる（記号や導出の詳細は、付録を参照されたい）。

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = v_0 t \exp\left(-\frac{F\delta t}{RT}\right), \quad (4-30)$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = v_0 t \left(1 - \exp\left(-\frac{F\delta t}{RT}\right)\right). \quad (4-31)$$

この時間変化を図 4-61 に示す。160 時間程度までは、 $\text{Fe}^{2+}$  が支配的である。しかし、160 時間以降は  $\text{Fe}^{3+}$  が支配的となり、800 時間経過後には 98 mol% 以上が  $\text{Fe}^{3+}$  となると推定される。図 4-62 に表面 SEM 像を示す。洗浄前の SEM 像は、チャージアップが酷く、不規則なコントラストを生んだ。EDX によると、JLF-1 鋼由来の Fe, Cr, W、LiF-NaF-KF 由来の Na, K, F



のほかに、C が多く検出された。この C はグラファイトるつぼに由来していると考えられる。図 4- 63 の XRD 組成分析によると、JLF-1 鋼を構成する Fe や Cr の他に、LiF-NaF-KF を構成する LiF と NaF が確認でき、KF は水和した  $\text{KF}(\text{H}_2\text{O})_2$  の形で確認できた。これは、XRD や SEM 撮像のため大気中へ曝露したことにより、KF が潮解したことが原因である。目視により、測定前後で腐食生成物が湿っていくのを確認した。W のピークは認められなかった。他の物質としては、 $\text{K}_2\text{NaMF}_6$  (M=Fe, Cr, W, V) が認められた。これらのピークは類似しており、本実験結果から判断はできなかった。W が検出されなかったのは、腐食生成物の層が十分厚かったためと考えられる。 $\text{K}_2\text{NaMF}_6$  の生成は、(4- 24)と同様に考えられる。今回は、フッ化水素が過剰であったので次の通りである。

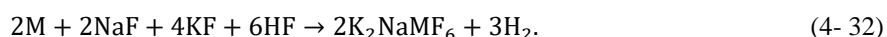


図 4- 62 によると、洗浄後の JLF-1 鋼の表面は、溶存水分による腐食の場合と同じく、旧オーステナイト粒の内部には多くの凹凸が見られ、粒界もはっきり分かる程度には腐食していた。EDX によると、JLF-1 鋼の元来の組成を保っていた。図 4- 63 の XRD 組成分析からは、Fe, Cr, W 以外は検出されなかったもので、超音波洗浄により腐食生成物はイオン交換水中へ移行したと分かった。水分を含む環境での浸漬試験結果と合わせて考えると、 $\text{K}_2\text{NaMF}_6$  型の腐食生成物は水中へ移行しやすいことが示唆される。図 4- 64 に断面 SEM 像を示す。表面近傍の断面方向の凹凸は最大で 9 $\mu\text{m}$  程度であった。さらに、旧オーステナイト粒の粒界のみならず粒内にも幅 1 $\mu\text{m}$ 、深さ 3 $\mu\text{m}$  程度の窪みができていた。図 4- 65 に断面方向の EDX 組成分析を示す。あらゆる位置で JLF-1 鋼元来の組成を保たれており、溶融塩の侵入や特定成分の欠乏は認められなかった。図 4- 66 に断面 STEM 像と EDX 元素分析を示す。旧オーステナイト粒界がラス境界よりも選択的に腐食されているのが確認できた。さらに、旧オーステナイト粒界近傍のラス境界に存在していた  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  析出物が、中心から境界に沿って溶出しているのが確認できた。図 4- 67 に 0.60 kPa のフッ化水素を添加場合の電位－電流密度曲線を示す。限界電流を想定したバトラー・ボルマー式により、これら曲線をフィッティングした結果を表 4- 18 に示す。ただし、腐食電流密度に及ぼすフィッティングの誤差が大きくなりすぎることから、 $\alpha$  や  $\beta$  は慣習的な値である 0.5 を使用した[14]。試料の浸漬時間は合計して 5 時間程度であったことから、この腐食電流密度  $11 \pm 2 \text{ A/m}^2$  は腐食速度の中でも浸漬初期のものに該当し、腐食速度は  $13 \pm 2 \text{ mm/year}$  と推定された。純鉄の場合と同様に、アノード側に限界電流が生じた原因としては、金属の溶出を阻害する層（腐食生成物等）の形成が考えられる。このことは、図 4- 53 の等価回路において腐食生成物が形成されていた可能性を示唆する。カソード側に限界電流が生じた原因としては、フッ化水素の拡散が考えられる。図 4- 68 に表面 SEM 像を示す。粒界腐食が顕著であったが、腐食時間が短かったため、旧オーステナイト粒界とラス粒界の明確な境界は見えなかった。以上を踏まえて、図 4- 69 に溶存フッ化水素による溶融 LiF-NaF-KF 中での JLF-1 鋼の腐食のモデル案を図示した。

以上のことから、溶存水分や溶存フッ化水素による溶融 LiF-NaF-KF 中での JLF-1 鋼の腐食反応・形態・速度が明らかになった。表 4- 19 にその結果をまとめた。いずれの腐食の場

合も、旧オーステナイト粒界やラス境界が腐食しやすく、 $M_{23}C_6$ 析出物が溶解している様子が観察できた。よって、JLF-1 鋼を核融合炉環境で使用するためには、これら粒界腐食や  $M_{23}C_6$  析出物溶出の低減が重要と考えられる。

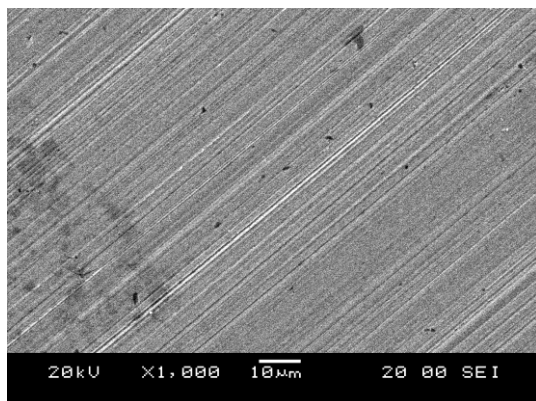


図 4- 49. 研磨後の JLF-1 の表面 SEM 像。

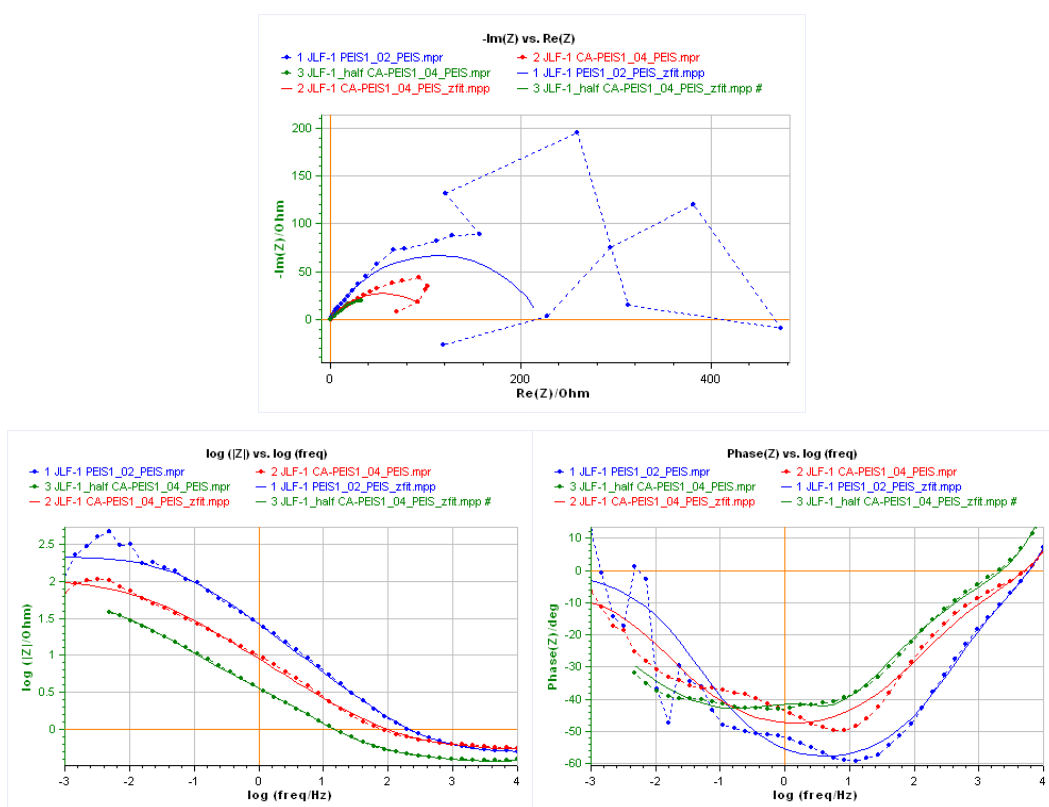


図 4- 50. 純粋な 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した JLF-1 鋼のナイキスト線図とボード線図。点は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。また、青と赤は円盤型試料、緑は短冊型試料の結果であり、同じ浴で青、赤、緑の順に測定した。

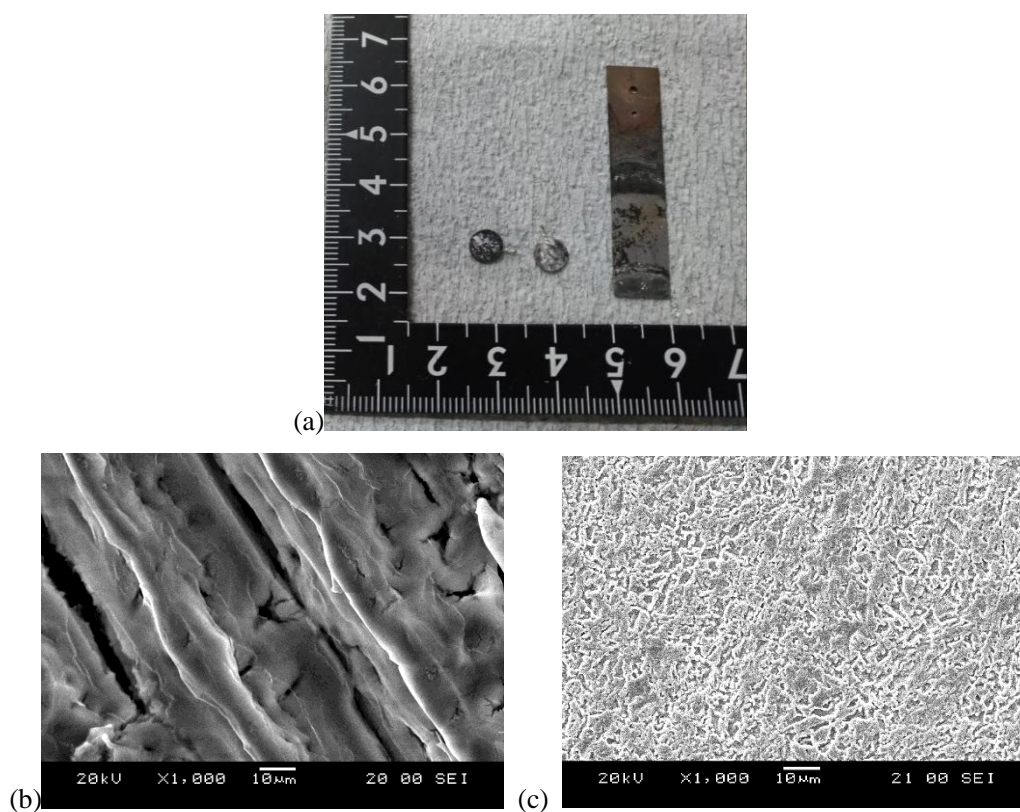


図 4- 51. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の JLF-1 鋼における (a) 試験後の写真。(b) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(c)洗浄後の表面 SEM 像。(b)で観察しているのは JLF-1 鋼というよりも LiF-NaF-KF や腐食生成物と考えられる。

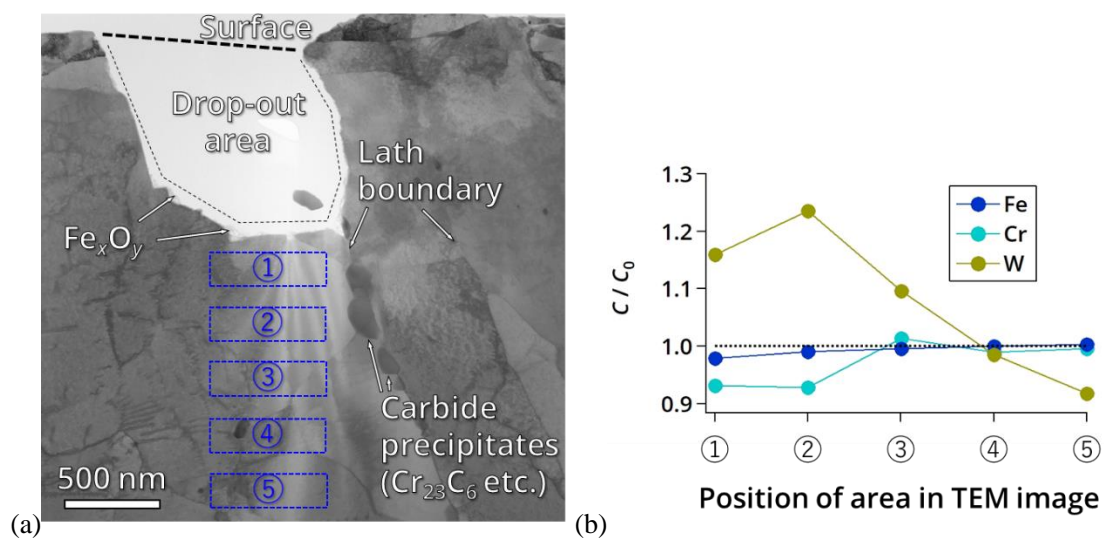


図 4- 52. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の JLF-1 鋼を FIB 加工で切り出した後の (a) 断面 TEM 像と (b) 最表面近傍からの EDX 元素分析。

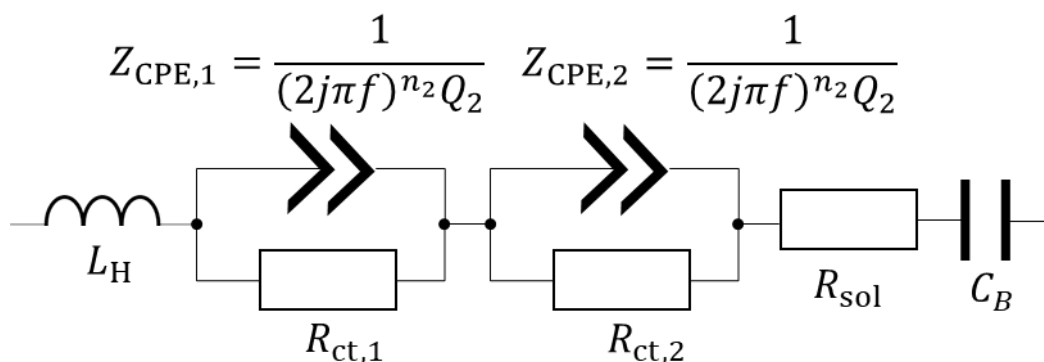


図 4- 53. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した JLF-1 鋼で推定された等価回路。

表 4- 17. JLF-1 鋼の等価回路のフィッティング結果。誤差が 0 のものはフィッティングに失敗した可能性がある。短冊形試料においては、ブロッキングが現れる低周波側まで試験しなかったため、ブロッキングのフィッティングは行わなかった。

Components	Unit	Blue	Red	Green
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$0.4 \pm 1$	$0.51 \pm 1$	$0.35 \pm 0.44$
$Q_1$	-*	$10 \times 10^{-2} \pm 250$	$3.6 \times 10^{-2} \pm 1$	$0.12 \pm 0.11$
$n_1$	-	$0.6921 \pm 1$	$0.59 \pm 0.88$	$0.56 \pm 0.60$
$R_{\text{ct},1}$	$\Omega$	$(2.215 \pm 1.4) \times 10^2$	$(1.07 \pm 0.01) \times 10^2$	$87 \pm 91$
$Q_2$	-*	$0.162 \pm 0$	$7.15 \times 10^{11} \pm 0$	$0.13 \pm 1.6$
$n_2$	-	$0.41 \pm 0.5$	$0.99 \pm 0.5$	$1 \pm 1$
$R_{\text{ct},2}$	$\Omega$	$1.87 \times 10^{-36}$	$8.99 \times 10^5 \pm 0$	$0.43 \pm 7.3$
$L_H$	H	$1.73 \times 10^{-6}$	$1.39 \times 10^{-6} \pm 1$	$(2.2 \pm 14.9) \times 10^{-6}$
$C_B$	F	$4.6 \times 10^{-16} \pm 0$	$44.89 \pm 0.02$	-

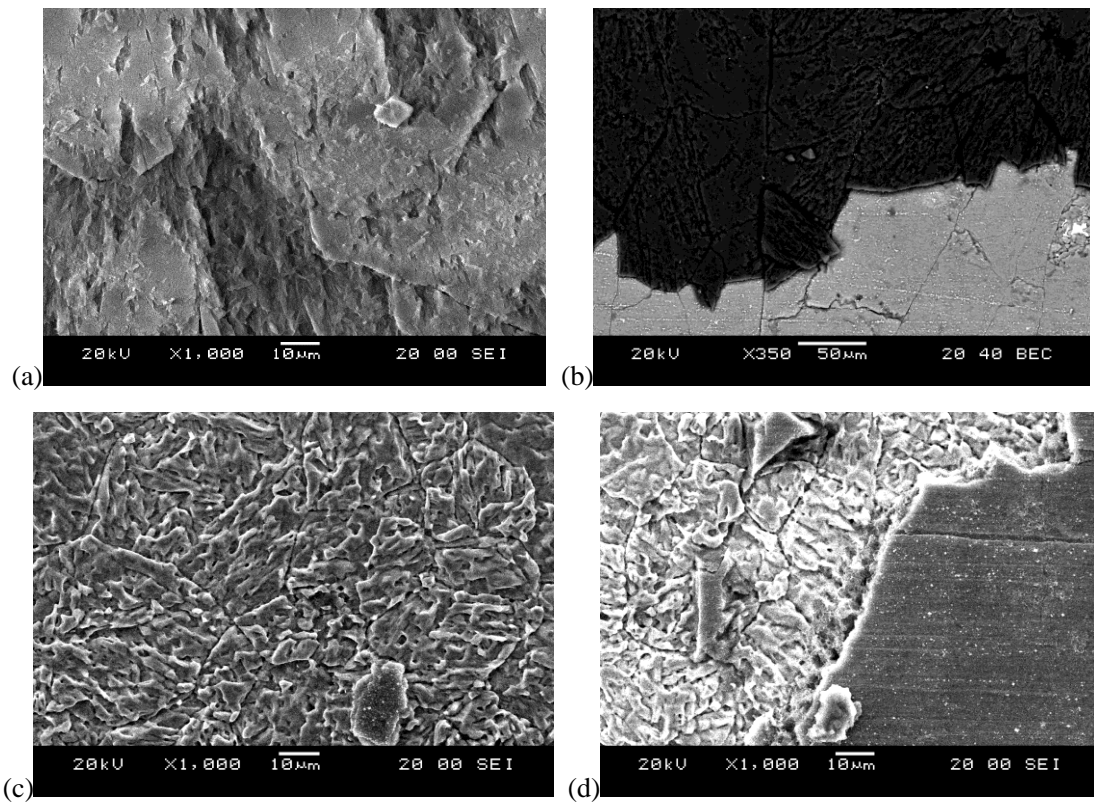


図 4- 54. 0.1 kPa で水分を添加した 500°Cの熔融 LiF-NaF-KF 中へ 97 時間浸漬された JLF-1 鋼の表面 SEM 像。(a) 洗浄前、(b)洗浄前だが腐食生成物（暗部）が一部脱落したもの、(c) 洗浄後、(d)洗浄後だが腐食生成物（暗部）が一部残ったもの。



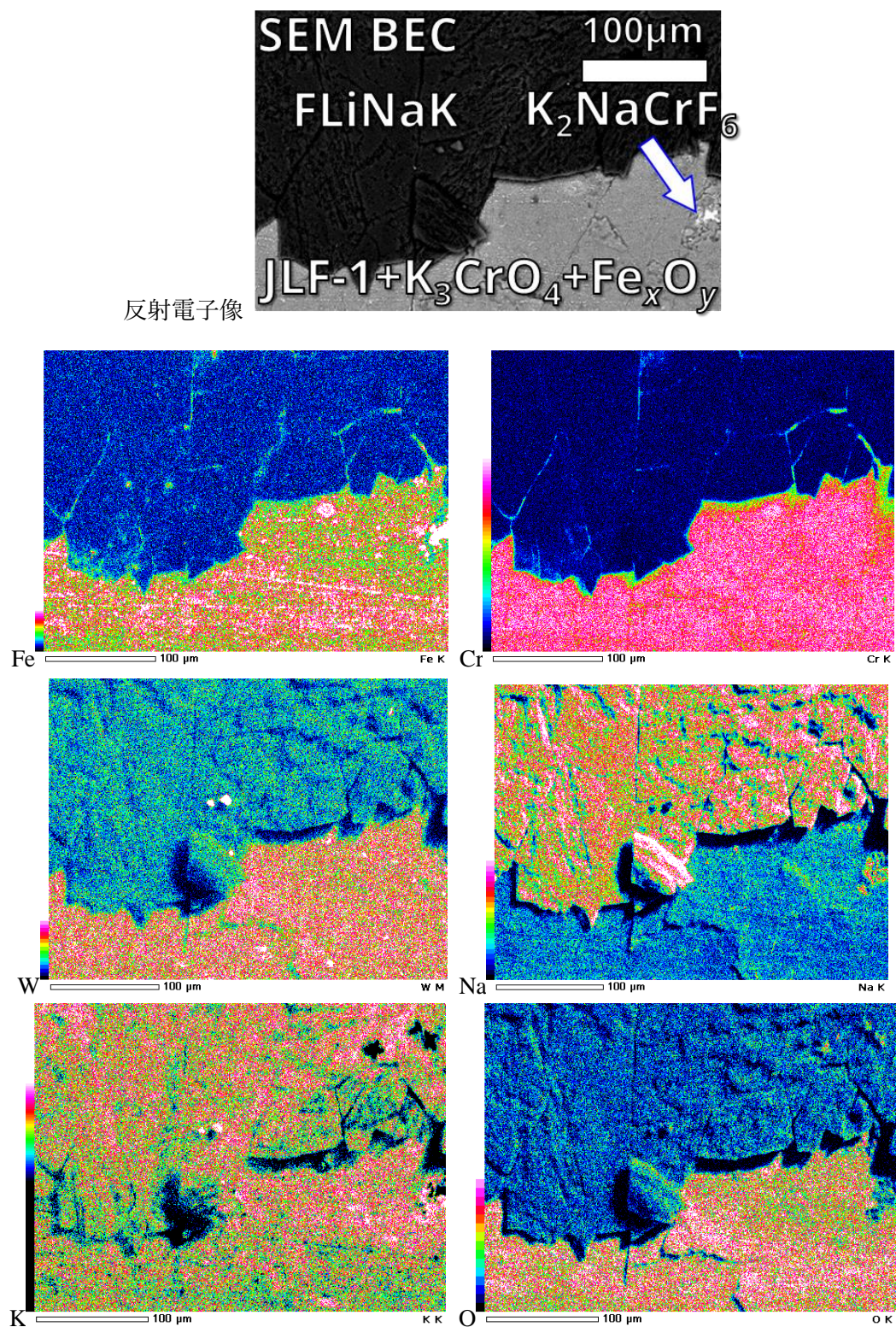


図 4- 55. 0.1 kPa で水分を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 97 時間浸漬された JLF-1 鋼の表面 SEM 像と EDX 元素分析（超音波洗浄前）。

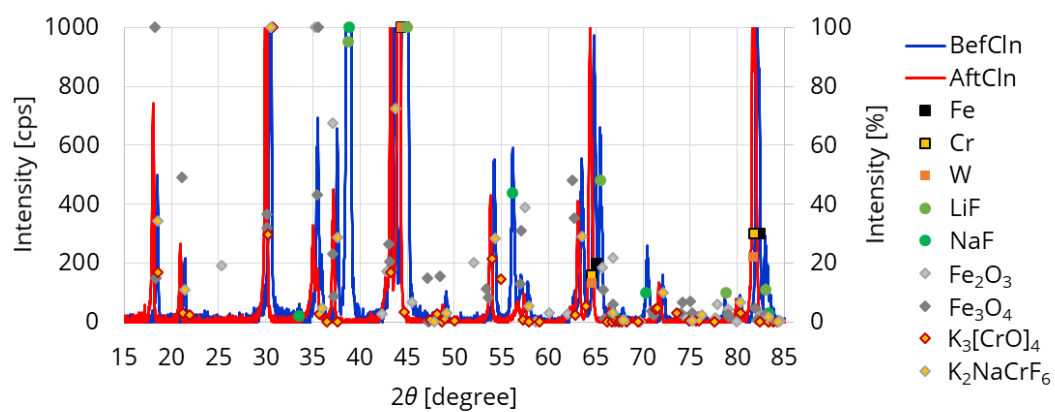


図 4- 56. 0.1 kPa で水分を添加した 500°C の溶融 LiF-NaF-KF 中へ 97 時間浸漬された JLF-1 鋼の最表面における腐食生成物の組成。実線の縦軸は左、また、青線が洗浄前で、赤線が洗浄後。点の縦軸は右、それぞれの点は文献値に基づく理論的なピーク位置と高さを表す。



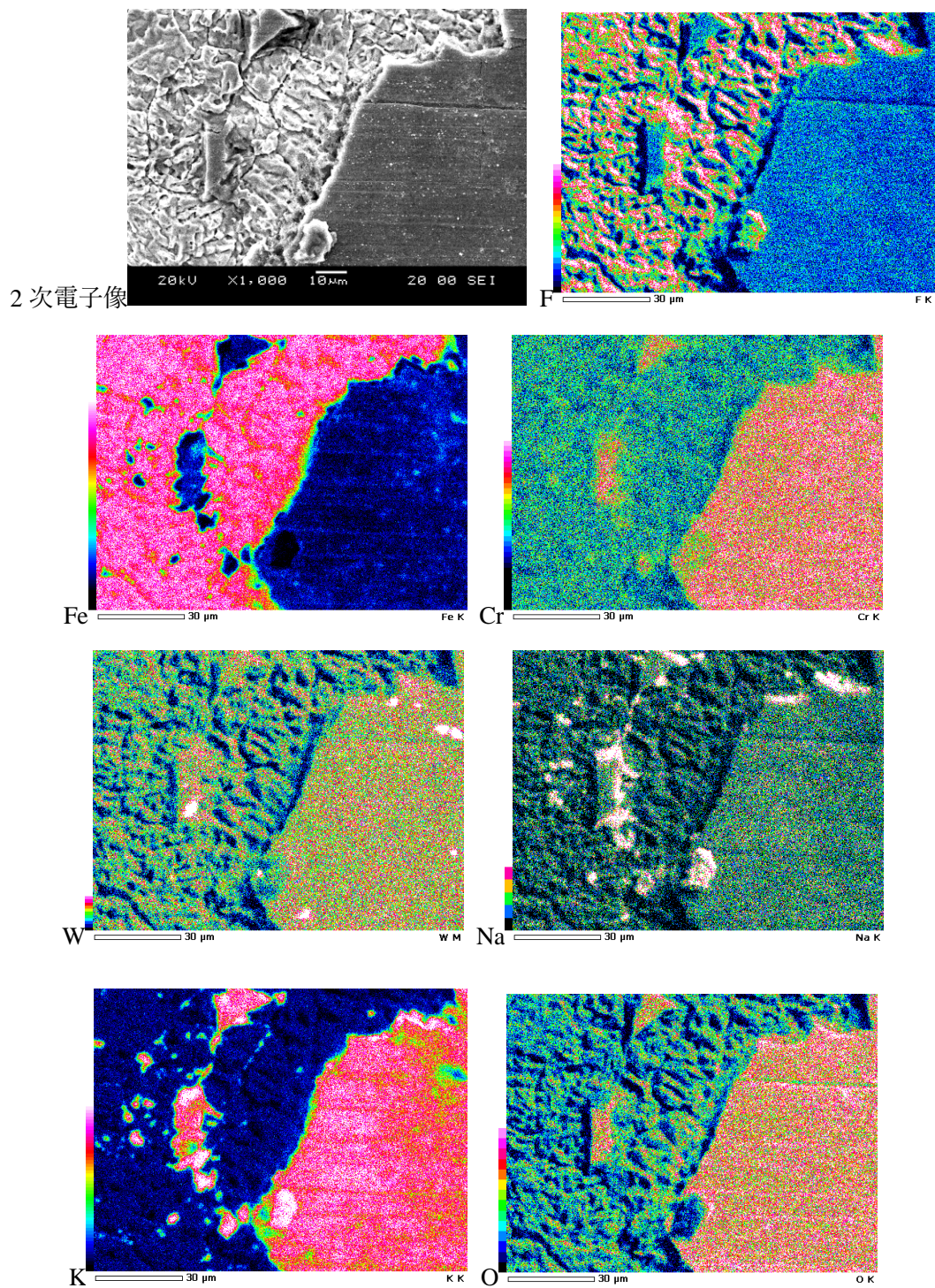


図 4- 57. 0.1 kPa で水分を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 97 時間浸漬された JLF-1 鋼の表面 SEM 像と EDX 元素分析（超音波洗浄後）。EDX のエネルギー分解能では、F の  $K\alpha$  線のピークと Fe の  $L\alpha$  線とを区別できないことに注意。



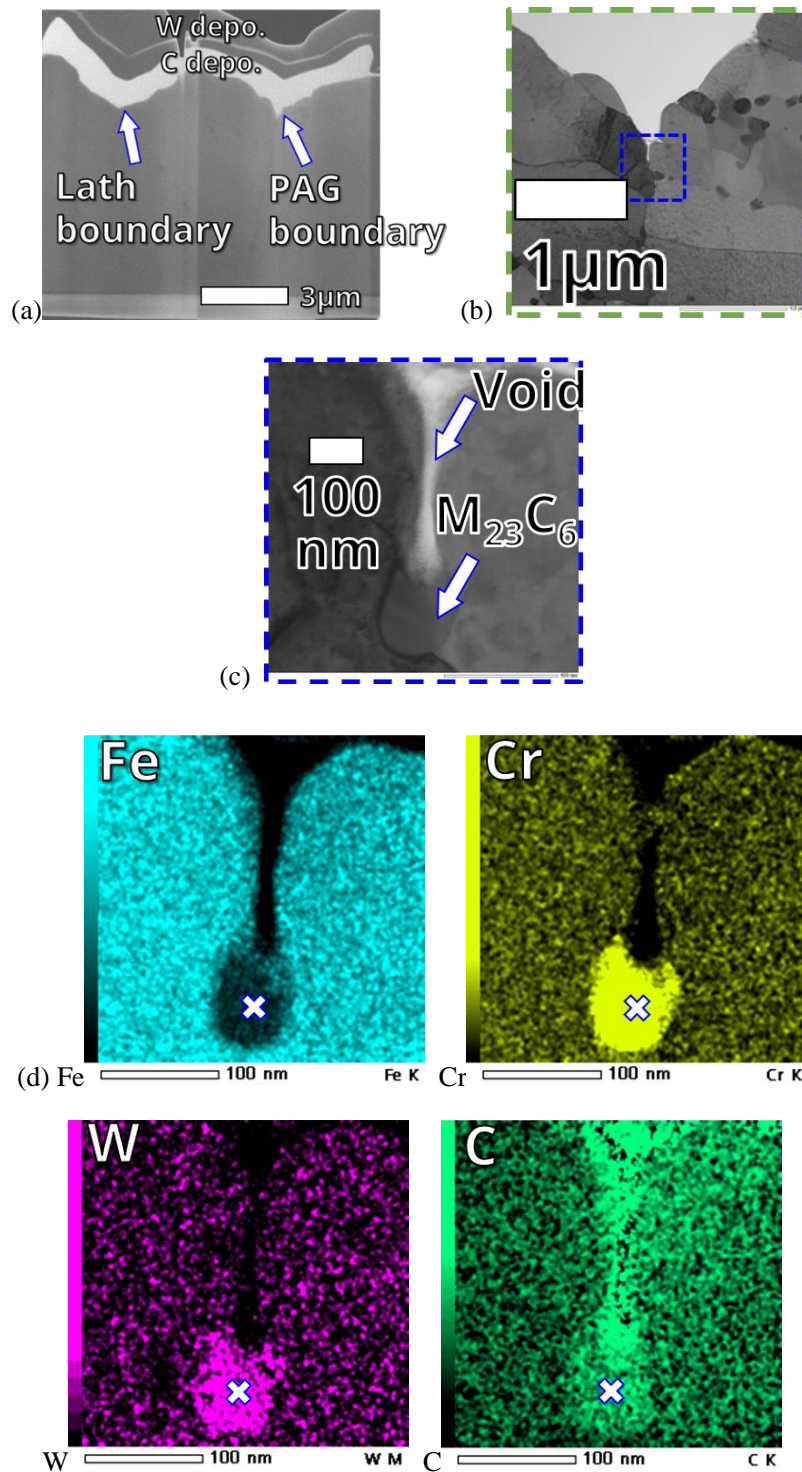


図 4- 58. 0.1 kPa で水分を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 97 時間浸漬された JLF-1 鋼の FIB 加工後の (a) 断面 SEM 像、(b) 旧オーステナイト粒界近傍（緑点線）を拡大した断面 STEM 像、(c) そのラス境界近傍（青点線）を拡大した断面 STEM 像、および(d) (c)の位置における鉄、クロム、タングステン、炭素の EDX 元素分析。炭素は FIB 加工に使用したもので、材料中の空隙を意味し、×印は同じ位置を表す。

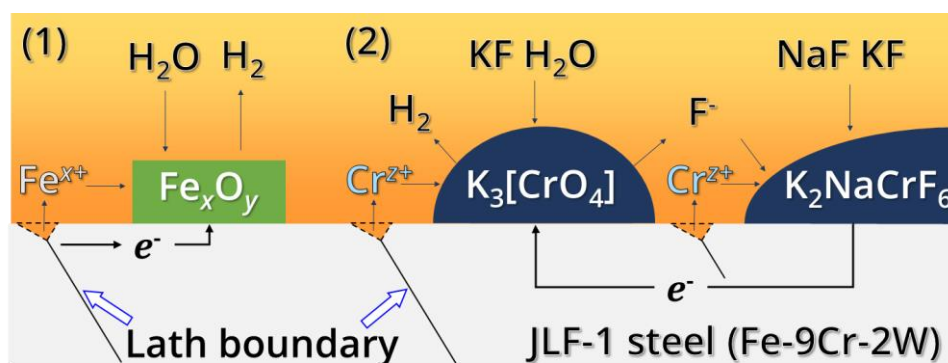


図 4- 59. 水分が溶存する熔融 LiF-NaF-KF 中での JLF-1 鋼の腐食のモデル案。

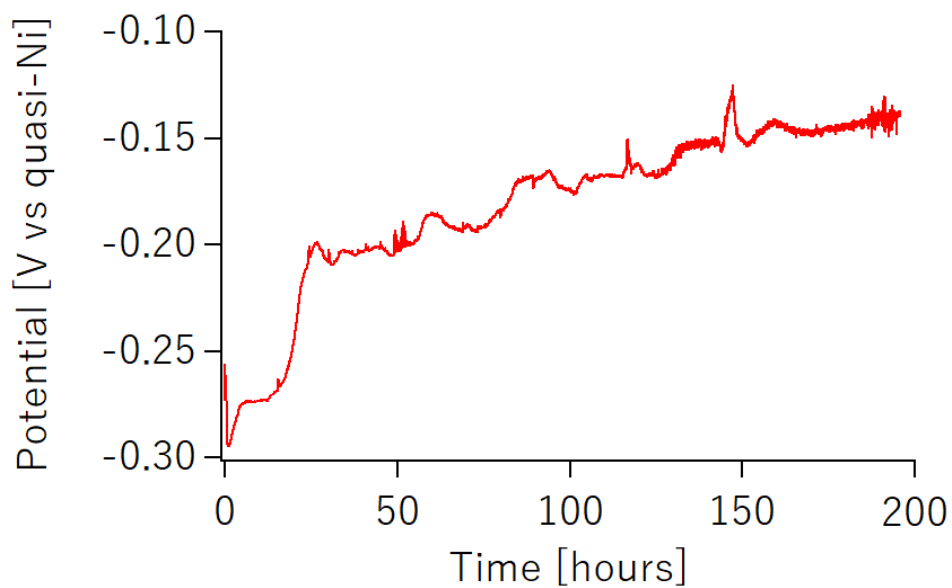


図 4- 60. 0.14 kPa でフッ化水素を溶解させている 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 196 時間浸漬された JLF-1 鋼の浸漬電位の変化。

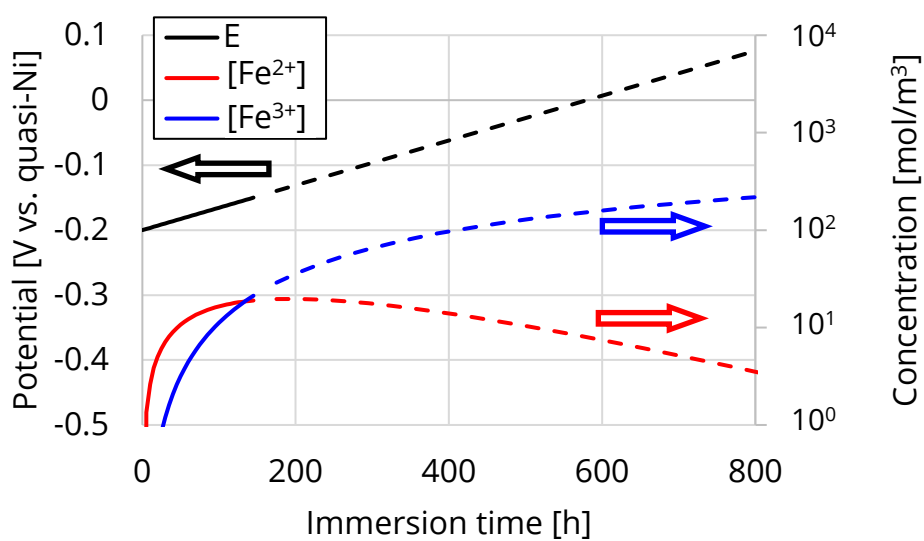


図 4- 61. 0.14 kPa でフッ化水素を溶解させている 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ JLF-1 鋼を浸漬した際の鉄イオンの濃度推定。実線は実験時間 (196 時間) 内、点線は実験時間外を表す。

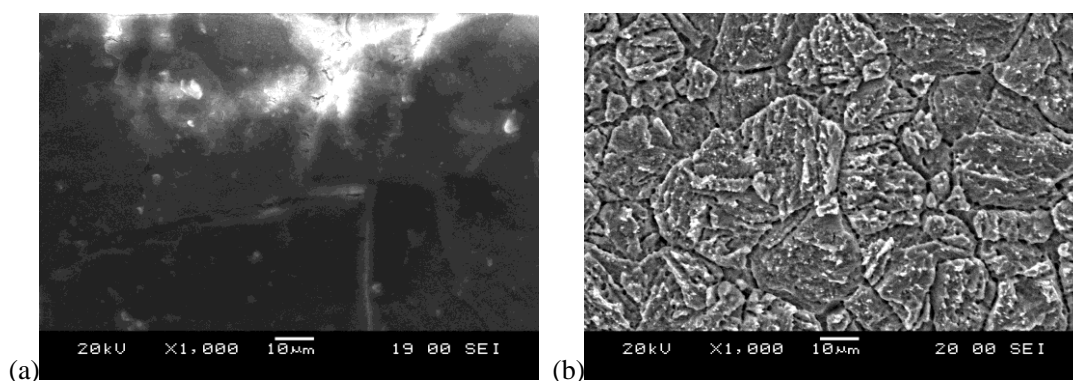


図 4- 62. 0.14 kPa でフッ化水素を溶解させている 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 196 時間浸漬された JLF-1 鋼の最表面。(a) イオン交換水中での超音波洗浄前、(b)洗浄後。

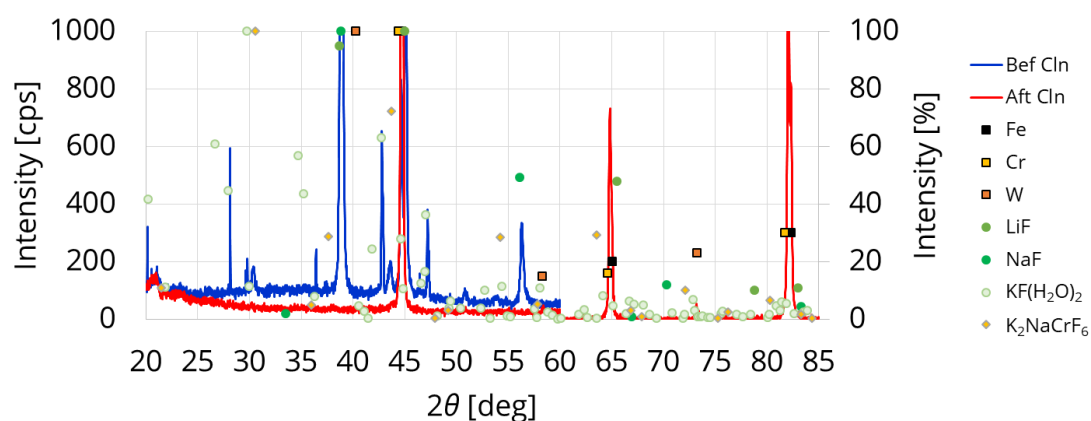


図 4- 63. 0.14 kPa でフッ化水素を溶解させている 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 196 時間浸漬された JLF-1 鋼の最表面における腐食生成物の組成。実線の縦軸は左、また、青線が洗浄前で、赤線が洗浄後。点の縦軸は右、それぞれの点は文献値に基づく理論的なピーク位置と高さを表す。



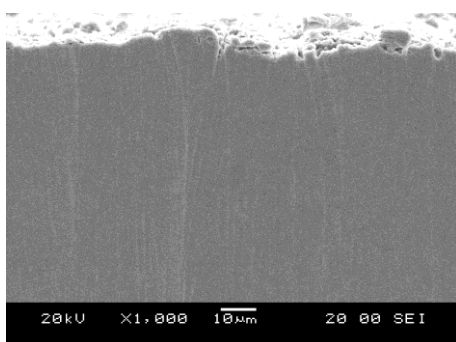
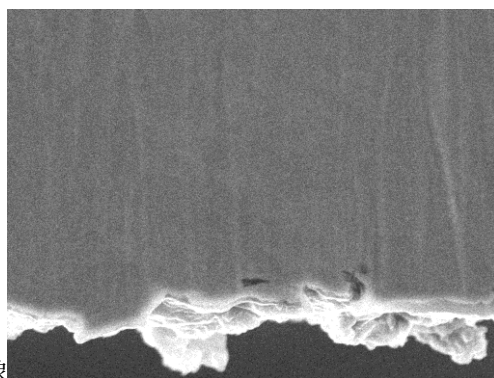


図 4- 64. 0.14 kPa でフッ化水素を溶解させている 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 196 時間浸漬された JLF-1 鋼の表面近傍の断面。



2 次電子像

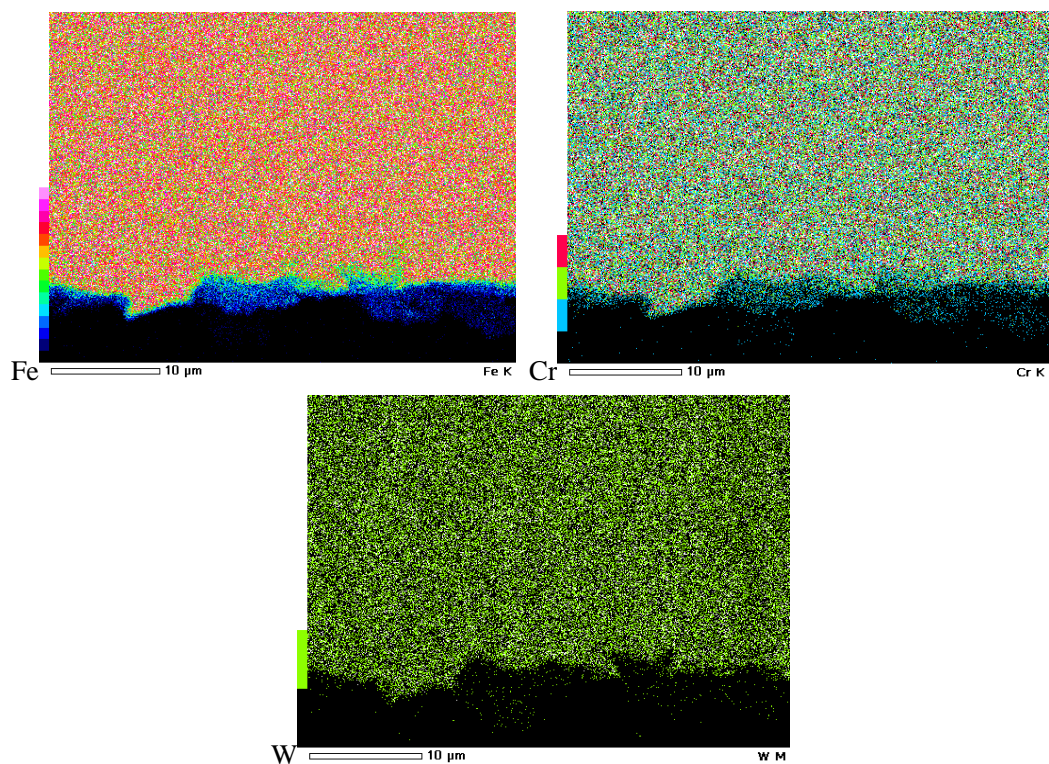


図 4- 65. 0.14 kPa でフッ化水素を添加した 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 196 時間浸漬され

た JLF-1 鋼の表面から断面方向の EDX 元素分析。

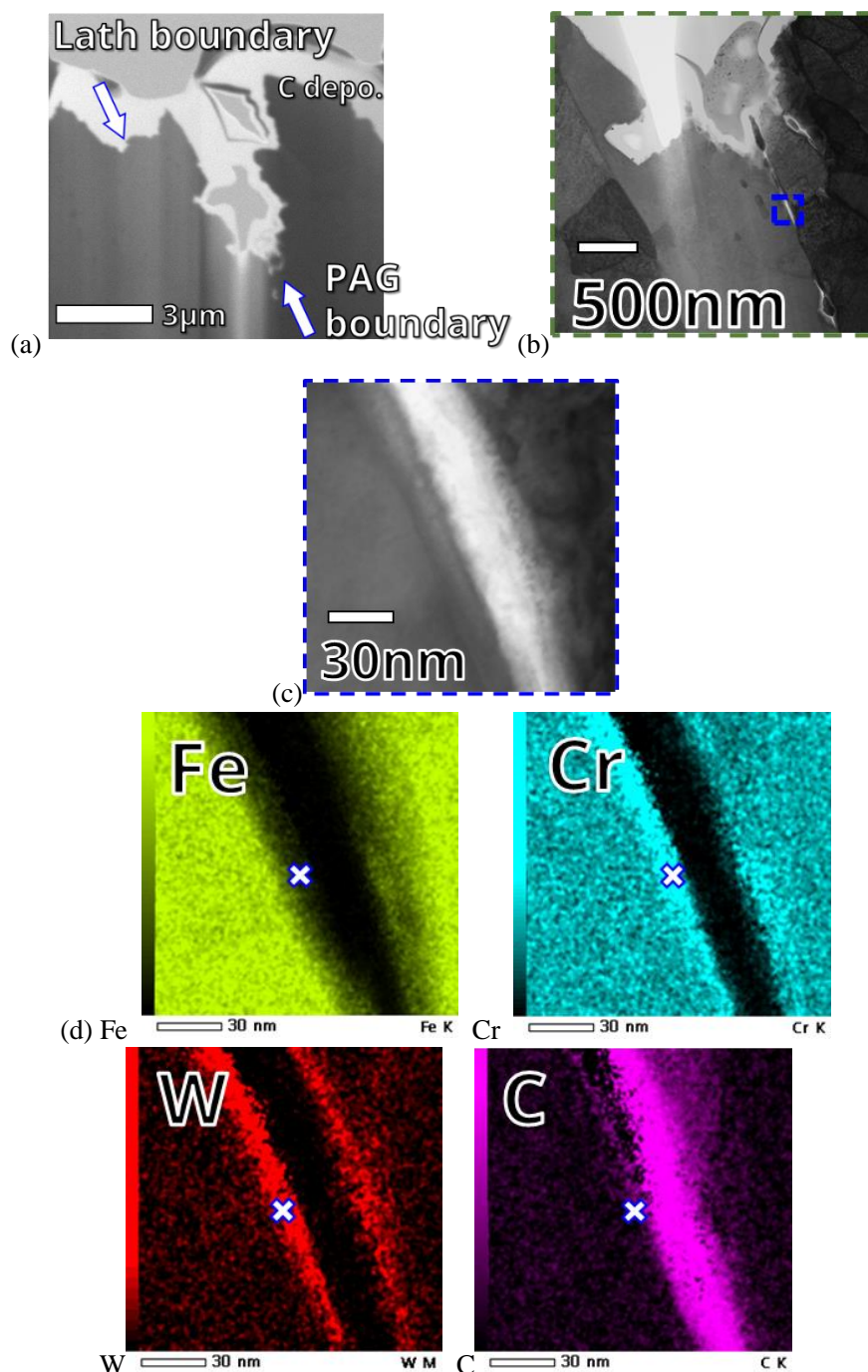


図 4- 66. 0.14 kPa でフッ化水素を添加した 500°C の溶融 LiF-NaF-KF 中へ 196 時間浸漬された JLF-1 鋼の FIB 加工後の (a) 断面 SEM 像、(b) 旧オーステナイト粒界近傍（緑点線）を拡大した断面 STEM 像、(c) そのラス境界近傍（青点線）を拡大した断面 STEM 像、および (d) (c) の位置における鉄、クロム、タンゲステン、炭素の EDX 元素分析。炭素は FIB 加工に使用したもので、材料中の空隙を意味し、×印は同じ位置を表す。

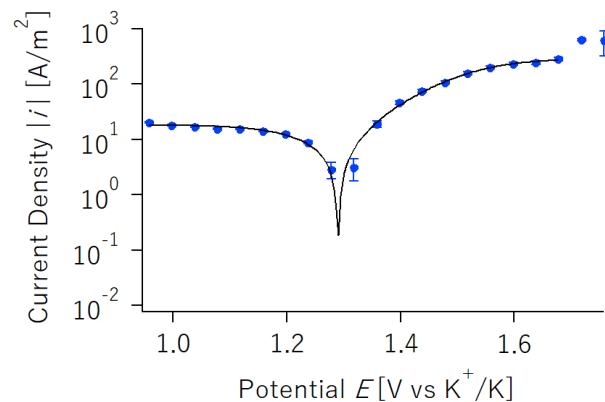


図 4- 67. 0.60 kPa でフッ化水素を溶解させている 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された JLF-1 鋼の分極曲線。

表 4- 18. 図 4- 67 のフィッティング結果。 $i_{\text{cor}}$  は腐食電流密度、 $i_{\text{LA}}$  はアノード限界電流密度、 $i_{\text{LC}}$  はカソード限界電流密度であり、 $\alpha$  はアノード側の電荷移動係数、 $\beta$  はカソード側の電荷移動係数で、いずれも 0.5 [14]とした。

Color	HF pressure [Pa]	$i_{\text{cor}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$i_{\text{LA}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$i_{\text{LC}}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$\beta$
▶	$6.01 \times 10^2$	$11 \pm 2$	$294 \pm 4$	$-18 \pm 2$	0.5	0.5

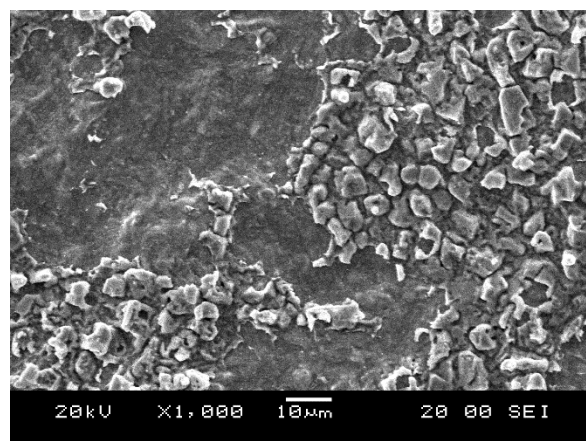


図 4- 68. 0.60 kPa でフッ化水素を溶解させている 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された JLF-1 鋼の分極曲線測定後に洗浄した最表面。

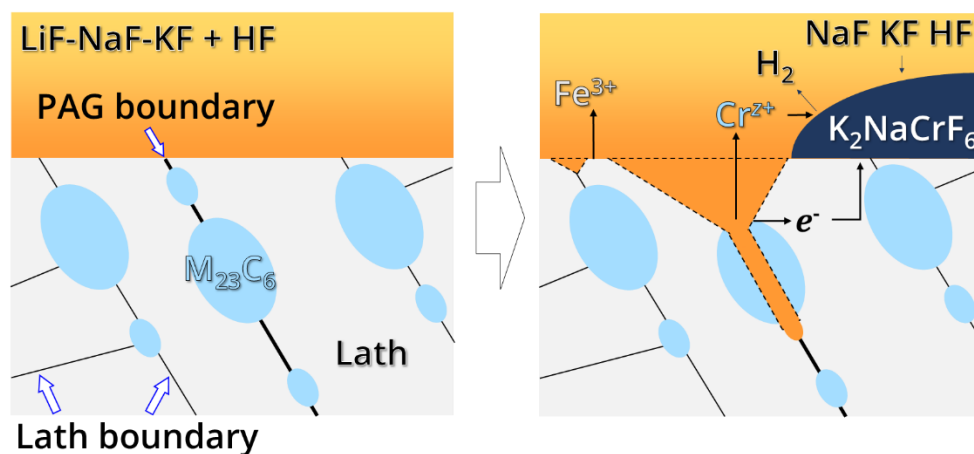


図 4- 69. フッ化水素が溶存する溶融 LiF-NaF-KF 中での JLF-1 鋼の腐食のモデル案。

表 4- 19. JLF-1 鋼の腐食機構まとめ

	結果	条件
腐食速度	6.0 mm/year	97 時間浸漬 $H_2O$ 分圧 0.1 kPa
	0.46 mm/year	196 時間浸漬 HF 分圧 0.14 kPa
	13±2 mm/year	浸漬初期 HF 分圧 0.60 kPa
腐食形態	ラス境界腐食	浸漬初期 (添加なし)
	ラス境界腐食	97 時間浸漬 $H_2O$ 分圧 0.1 kPa
	ラス境界腐食	196 時間浸漬 HF 分圧 0.14 kPa
	+ 旧オーステナイト粒界腐食	
	(何らかの) 境界腐食	浸漬初期 HF 分圧 0.60 kPa
腐食反応	$K_3[CrO_4]$ , $K_2NaCrF_6$ , $Fe_2O_3$ , $Fe_3O_4$ 生成、 $M_{23}C_6$ 溶解	97 時間浸漬 $H_2O$ 分圧 0.1 kPa
	$K_2NaCrF_6$ 生成、 $M_{23}C_6$ 溶解	196 時間浸漬 HF 分圧 0.14 kPa



#### 4.2.2. SUS430

SUS430 鋼は、鉄とクロムのみを含むフェライト鋼であるが、核融合炉構造材料ではない。上述の通り、JLF-1 鋼の腐食機構は複雑であり、また、ラスが微小であるためにラス内と境界での腐食の違いの識別が困難であった。一方で、HF 腐食においては、粒界腐食が大きく生じることが示唆されてきた。そこで本研究では、ラスを含まないフェライト鋼に着目し、主に粒界と粒内の腐食の違いを調査するために、溶存フッ化水素による腐食試験を行った。

図 4-70 に受け取りままの最表面の様相を示す。受け取りままの状態ではほぼ鏡面研磨を済ませた状態に近かった。以下ではこれと比較して腐食形態を考察する。

4.57 kPa でフッ化水素を添加した 550°C の溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した場合の腐食減量は  $15 \pm 1 \text{ mg/cm}^2$  であったことから、この浸漬時間内での反応機構における腐食速度は  $28 \pm 1 \text{ mm/year}$  と推定された。図 4-71 に 6 時間浸漬後に洗浄した表面 SEM 像を示す。10  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒と考えられる領域がはっきりと識別できたことから、結晶粒界の腐食が進行していたことがわかる。図 4-72 に 1.51 kPa でフッ化水素を添加した 550°C の溶融 LiF-NaF-KF 中で取得した分極曲線を示す。対極であるるつぼには純ニッケルを使用し、アノード方向へ掃引してから、自然電位へ戻し、カソード方向へ掃引した。腐食電位は、掃引前に比べ掃引後の方が貴であった。この原因としては、最表面に皮膜を形成していた酸化物等の脱落や表面近傍の溶液中に鉄やクロムのイオンが豊富に存在したことなどが考えられる。このように腐食電位が異なったために、Tafel 外挿法により腐食速度を求めることは困難であった。腐食速度を求めるためには、電位の掃引を適切に行う必要があり、例えば、電位ステップ法や、カソード方向へ最初に掃引してから連続してアノード方向へ掃引するなどが考えられる。図 4-73 に測定後の表面 SEM 像を示す。10  $\mu\text{m}$  程度の領域がさらに細分化され、3  $\mu\text{m}$  程度に至っていた。分極により局部腐食が加速されたものと考えられる。

以上のことから、溶存フッ化水素による溶融 LiF-NaF-KF 中での SUS430 の腐食速度・形態を明らかにした。表 4-20 にその結果をまとめた。目論見通り粒界と粒内がはっきりと識別できていたことから、SUS430 を用いて腐食低減法の評価を行うことに決めた。

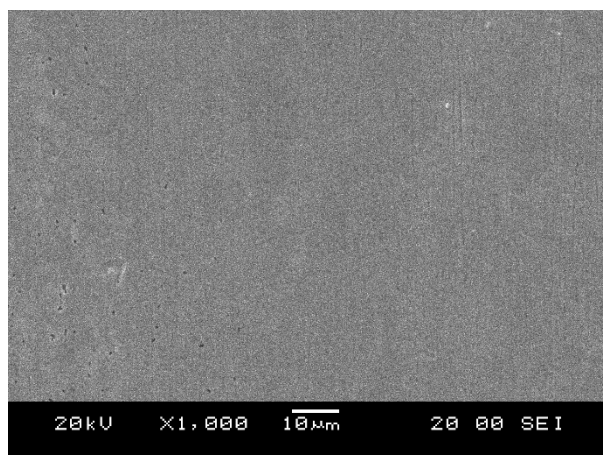


図 4- 70. 受け取りままの SUS430 の表面 SEM 像。

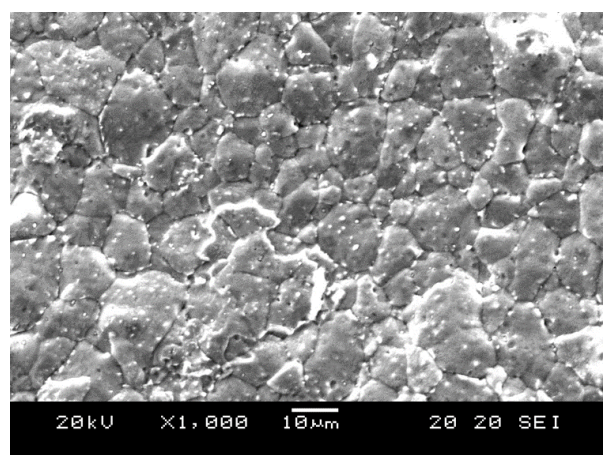


図 4- 71. 4.57 kPa でフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬された SUS430 の洗浄後の表面 SEM 像。

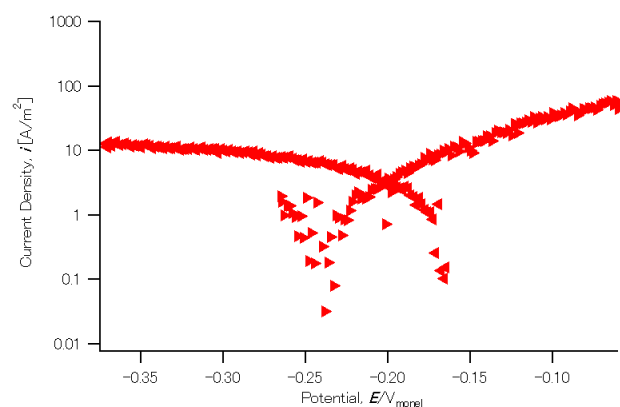


図 4- 72. 1.51 kPa でフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された SUS430 の分極曲線。

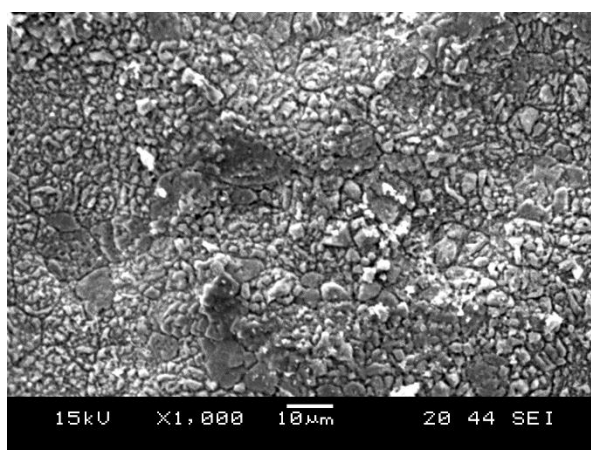


図 4- 73. 1.51 kPa でフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬して、分極曲線を測定した後の SUS430 の表面 SEM 像。

表 4- 20. SUS430 の腐食機構まとめ

	結果	条件	
腐食速度	28±1 mm/year	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa
腐食形態	粒界腐食	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa
腐食反応	(未解明)		

### 4.2.3. NH<sub>2</sub> 合金

NH<sub>2</sub> 合金は低放射化材料の一種であり、核融合炉構造材料として期待される材料である。しかしながら、熔融フッ化物塩中での腐食機構に関するデータは全くない。本研究では、フッ化水素が溶存している場合としていない場合の腐食について新たにデータを取得した。

図 4-74 に研磨後およびエッチング後の表面 SEM を示す。左下から右上にかけての線は研磨痕である。また、一部にみられる孔は、研磨中に形成されたと考えられる。これは、純バナジウム同様に、NH<sub>2</sub> 合金も硬度が低く、容易に表面が変形しうるからである。エッチング後には、粒径 10  $\mu\text{m}$  から 40  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒が観察された。以下ではこれらと比較して腐食形態を考察する。

図 4-75 に 500°C の LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定の結果を示す。高周波領域では、単純化されたランドルズ回路の様を示した。低周波領域ではブロッキングを意味する[5]容量成分も確認された。クロムやバナジウム、チタンの腐食における複塩生成反応の類推から、ブロッキングを生じさせた腐食生成物としては  $\text{KVF}_4$  や  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$  等が考えられる。図 4-76 にインピーダンス測定後の表面 SEM 像を示す。腐食形態は均一腐食と考えられる。ブロッキングと均一腐食を踏まえて推定した等価回路を図 4-77 に、フィッティング結果を表 4-21 に示す。 $L_H$  はニッケルワイヤの撚り線等の実験体系由来である[5]と考えた。 $R_{ct,1}$  に表面積を乗じた値は、円盤型の 1 回目が  $29.0 \pm 0.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、2 回目が  $21.6 \pm 1.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  であった。

図 4-40 に 0.57 kPa でフッ化水素を溶解させた場合の電流-電位曲線を示す。1.15 V 近傍に電流値のピークが測定された。また、1.41V 付近で、電流値が負から正へと転じた。式(4-13)によれば、1.4V 付近はクロムが溶解する電位である[12]から、クロムの溶出が支配的であったと考えられる。限界電流を想定したバトラー・ボルマー式により、これら曲線をフィッティングした結果を表 4-22 に示す。ただし、腐食電流密度に及ぼすフィッティングの誤差が大きくなりすぎることから、 $\alpha$  や  $\beta$  は慣習的な値である 0.5 を使用した[14]。試料の浸漬時間は合計して 4 時間程度であったことから、この腐食電流密度  $90 \pm 90 \text{ A/m}^2$  は腐食速度の中でも浸漬初期のものに該当し、腐食速度は  $51 \pm 51 \text{ mm/year}$  と推定された。この結果については、誤差が大きく、正確な腐食速度の導出は困難であったと言える。図 4-41 に分極曲線取得後の表面 SEM 像を示す。粒界腐食が顕著であり、この特徴は純バナジウムと類似した。また、一部 1  $\mu\text{m}$  程の孔食も生じており、この特徴は純クロムと類似した。

以上のように、フッ化水素が溶存している場合としていない場合について、熔融 LiF-NaF-KF 中での NH<sub>2</sub> 合金の腐食速度・形態を明らかにした。表 4-23 にその結果をまとめた。核融合炉中での使用のためには、粒界腐食の低減が必要である。

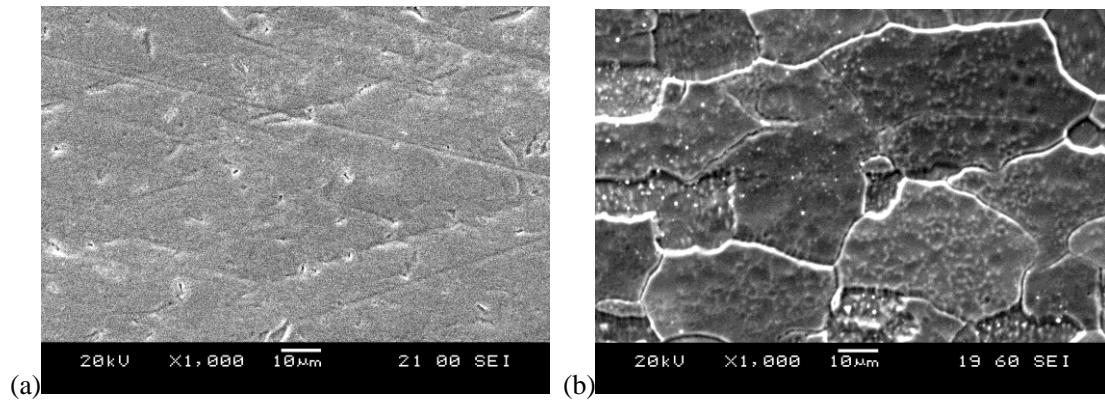


図 4- 74. (a)研磨後 (b)エッチング後の NH2 合金の表面 SEM 像。

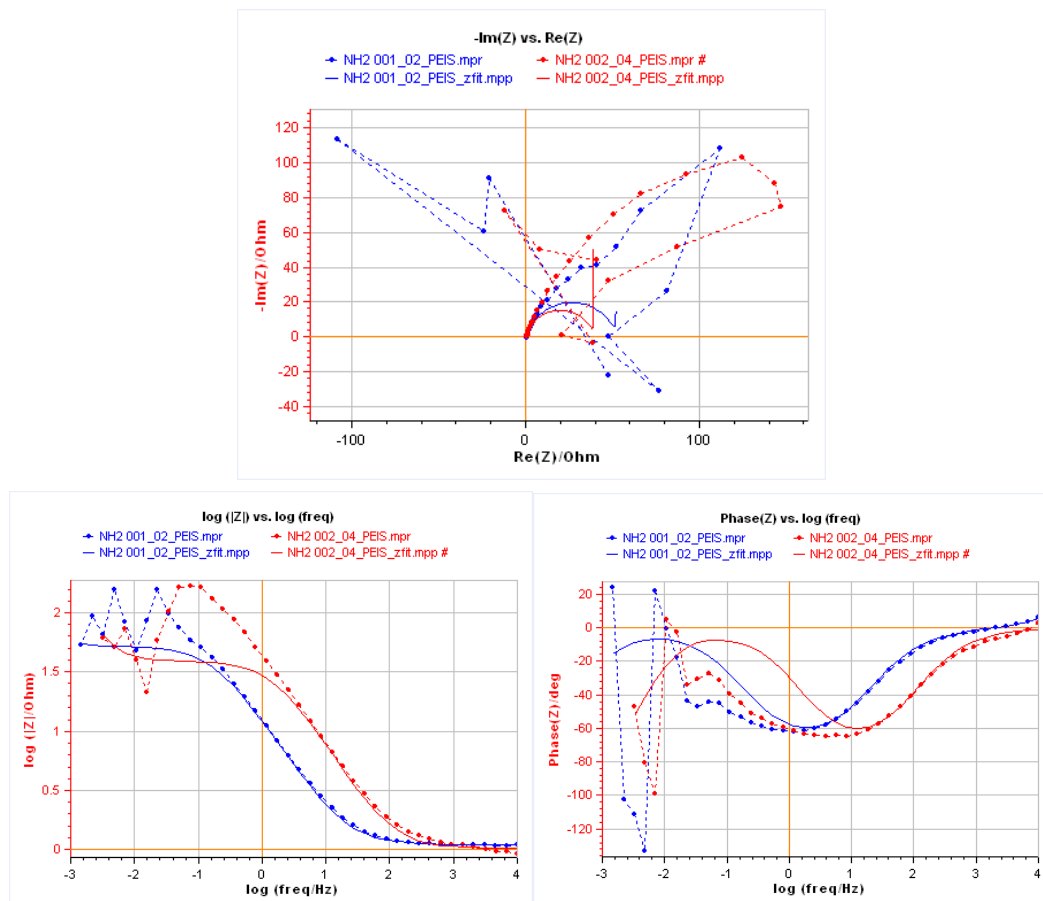


図 4- 75. 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した NH2 合金のナイキスト線図とボード線図。点は実験値で破線はそれらを結んだ線、実線は等価回路によるフィッティング結果である。また、青と赤は円盤型試料で、同じ浴で青、赤の順に測定した。

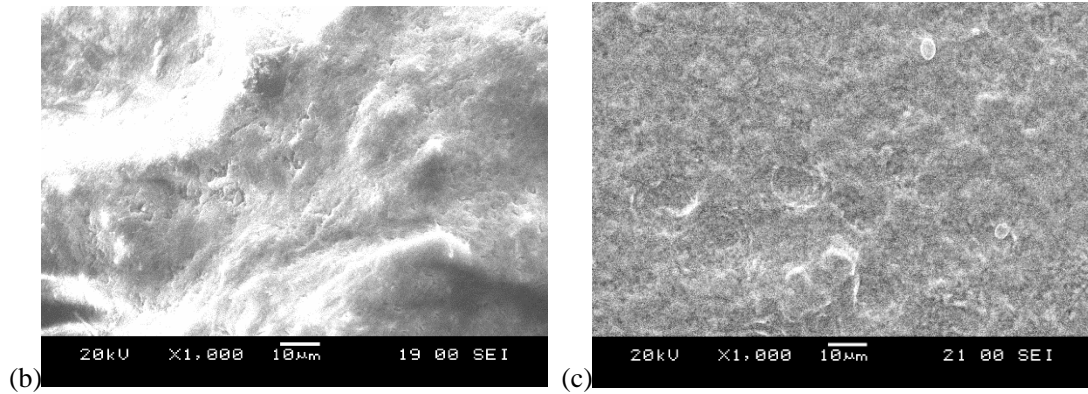


図 4- 76. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中でのインピーダンス測定後の NH<sub>2</sub> 合金。(a) 試験後の写真。(b) イオン交換水中での超音波洗浄前の表面 SEM 像、(c) 洗浄後の表面 SEM 像。(b) で観察しているのは LiF-NaF-KF と考えられる。

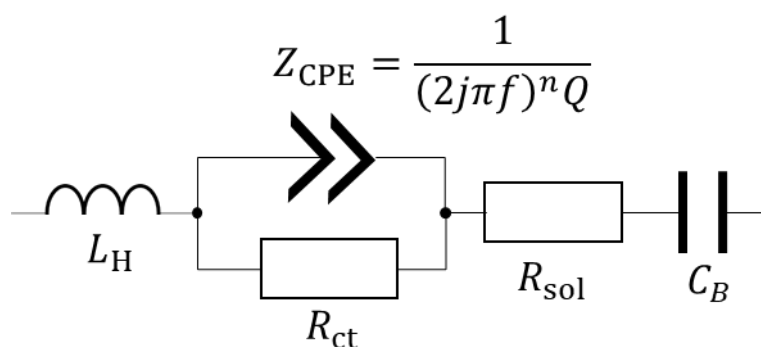


図 4- 77. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬した NH2 合金で推定された等価回路。

表 4- 21. NH2 合金の等価回路のフィッティング結果。ただし、誤差が 0 や大きいものはフィッティングに失敗している可能性がある。

Components	Unit	Blue	Red
$R_{\text{sol}}$	$\Omega$	$1.09 \pm 0.29$	$1.0 \pm 6.2$
$Q$	-*	$(1.71 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-3} \pm 7.1 \times 10^3$
$n$	-	$0.83 \pm 0.56$	$0.8 \pm 1$
$R_{\text{ct}}$	$\Omega$	$51.4 \pm 0.6$	$38.3 \pm 3.3$
$L_H$	H	$(1.89 \pm 14.1) \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-23} \pm 0$
$C_B$	F	$7.69 \pm 0.69$	$1 \pm 72$



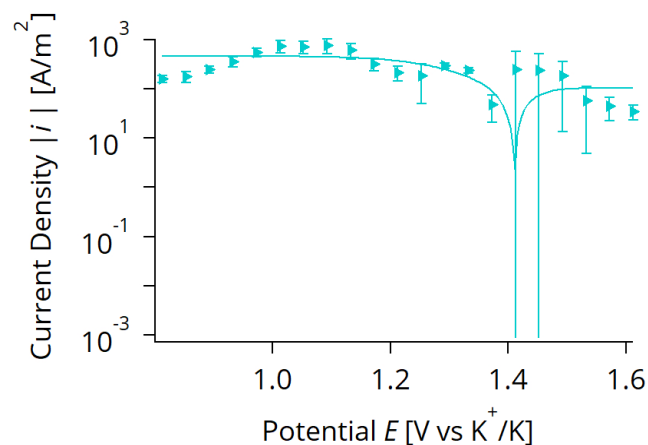


図 4- 78. 0.57 kPa でフッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された NH2 合金の分極曲線。点は実験結果であり、実線は実験結果に対して、限界電流を想定したバトラー・ボルマー式でフィッティングした結果。電位が増加する際、電流密度の正負は 1.41 V を境に負から正へ変化した。

表 4- 22. 図 4- 78 のフィッティング結果。 $p_{\text{HF}}$  は HF ガス分圧、 $i_{\text{cor}}$  は腐食電流密度、 $i_{\text{LA}}$  はアノード限界電流密度、 $i_{\text{LC}}$  はカソード限界電流密度、 $\alpha$  はアノード側の電荷移動係数、 $\beta$  はカソード側の電荷移動係数、 $E_0$  は腐食電位である。フィッティングの収束の問題から、 $\alpha$  と  $\beta$  は 0.5 [14] とし、 $E_0$  は 1.41 V とした。

Symbol	$p_{\text{HF}}$ [Pa]	$i_{\text{cor}}$ [A/m²]	$i_{\text{LA}}$ [A/m²]	$i_{\text{LC}}$ [A/m²]	$\alpha$	$\beta$	$E_0$ [V vs K+/K]
▶	$5.71 \times 10^2$	$90 \pm 90$	$100 \pm 100$	$-460 \pm 70$	0.5	0.5	1.41

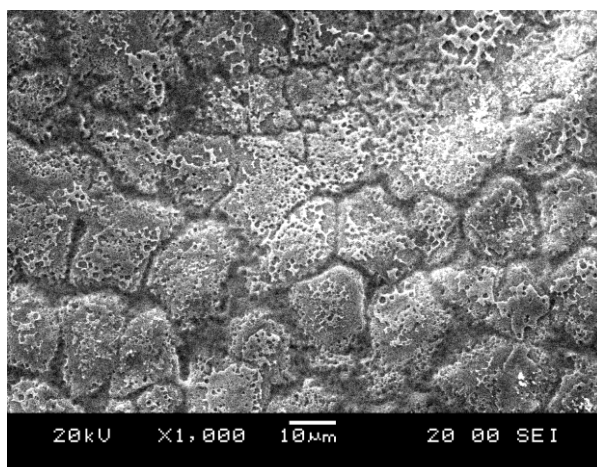


図 4- 79. 0.57 kPa でフッ化水素を添加した 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中で分極させた NH2 合金の表面 SEM 像。



表 4- 23. NH<sub>2</sub> 合金の腐食機構まとめ

	結果	条件
腐食速度	51±51 mm/year	浸漬初期 HF 分圧 0.57 kPa
腐食形態	均一腐食	浸漬初期 (添加なし)
	粒界腐食	浸漬初期 HF 分圧 0.57 kPa
腐食反応	(未解明)	

### 4.3. 腐食低減法

純鉄の項で述べたように、熔融 LiF-NaF-KF 中のフッ化水素の拡散は、フッ化水素腐食の律速過程となり得る。この拡散の阻害（表 4-5 によれば溶存フッ化水素濃度の低減と同義である）は、腐食低減に貢献すると推定できる。本研究では、ブラケット中での構造材料の使用を踏まえ、フッ化水素のその場除去法として、チタン微粒子の添加とチタン流電陽極について調査した。SUS430 の項で述べたように、粒界と粒内の腐食形態を区別しやすいように、防食される材料として SUS430 を選定した。

#### 4.3.1. SUS430（チタン微粒子添加）

チタン微粒子は、熔融塩の実効的な水素溶解度を向上できる[16, 17]ため、熔融塩中への添加が見込まれる。本研究では、この微粒子が不純物除去にも貢献することを期待して、SUS430 の腐食に及ぼす影響を調査した。

直径  $\mu\text{m}$  オーダーのチタン微粒子 ( $\mu\text{Ti}$ ) が添加されている  $550^\circ\text{C}$  の LiF-NaF-KF 中にフッ化水素を添加しながら、SUS430 の腐食試験を行った。図 4-80 に 6 時間浸漬後の腐食減量とこの反応機構における腐食速度を示す。フッ化水素を導入した場合、 $\mu\text{Ti}$  を添加した (B) と (C) の腐食減量は、添加しなかった (A) よりも 1/10 程小さかった。このことから、 $\mu\text{Ti}$  がフッ化水素と反応し、 $\mu\text{Ti}$  の添加により腐食速度が 1/10 程低下することが示された。 $\mu\text{Ti}$  を添加した (B) や (C) の腐食減量は、フッ化水素を導入しなかった (O) の腐食減量と誤差の範囲内で一致した。図 4-81 にそれらの表面 SEM 像を示す。浸漬前 (Z) の表面と比較して、フッ化水素を導入しなかった (O) の表面には、大きさ  $1\mu\text{m}$  程の孔食と直径  $5\mu\text{m}$  程の粒界の腐食が見られた。フッ化水素を導入した (A) の表面では、この粒界腐食がさらに顕著であった。 $\mu\text{Ti}$  を添加した (C) の表面は、(A) ほど粒界腐食が激しくなく、(B) の表面は (C) と (A) の両方の特徴を有していた。このことから、腐食速度は速い順に、(A) > (B) > (C) であったと考えられ、0.50 wt% の  $\mu\text{Ti}$  の添加は、0.25 wt% の添加よりも、腐食低減効果を発揮することが期待できる。

直径 nm オーダーのチタン微粒子 ( $\text{nTi}$ ) が添加されている  $550^\circ\text{C}$  の LiF-NaF-KF 中にフッ化水素を添加しながら、SUS430 の腐食試験を行った。図 4-82 に 6 時間浸漬後の腐食減量とこの反応機構における腐食速度を示す。フッ化水素を導入した場合、 $\text{nTi}$  を添加した (B) と (C) の腐食減量は、添加しなかった (A) よりも 1/3 程小さかった。このことから、 $\text{nTi}$  も HF と反応し、 $\text{nTi}$  の添加により SUS430 の腐食速度が 1/3 程低下することが示された。図 4-83 にそれらの表面 SEM 像を示す。浸漬前 (Z) とフッ化水素を導入しなかった (O)、およびフッ化水素を導入した (A) の表面は、図 4-81 と同じものである。 $\text{nTi}$  を添加した (E) の表面には、大きさ  $5\mu\text{m}$  ほどの突起が複数認められた。この大きさが、(O) に見られる結晶粒の大きさに類似していたことから、これらの突起は激しい粒界腐食の結果生じたと考えられる。(D) の表面は (E) と (A) の両方の特徴を有していた。このことから、腐食速度は速い順に、(A) > (D) > (E) であったと考えられる。したがって、0.50 wt%

の nTi の添加は、0.25 wt% の添加によりも腐食低減効果を発揮すると期待できる。

$\mu\text{Ti}$  と nTi で腐食速度の低減率は異なった。表面の腐食のみに着目すると、腐食速度は速い順に、(A) Ti を添加しなかった > (D) 0.25 wt% の nTi を添加した > (E) 0.50 wt% の nTi を添加した > (B) 0.25 wt% の  $\mu\text{Ti}$  を添加した > (C) 0.50 wt% の  $\mu\text{Ti}$  を添加したであったと考えられる。腐食速度の低下率が異なった原因は、微粒子の大きさの違いのためと考えられる。チタンが溶融 LiF-NaF-KF 中の不純物 (LiF-NaF-KF 調整時に混入した水など) と反応する確率は、チタンが溶融 LiF-NaF-KF と接する表面積が大きいほど大きくなる。同じ重量を添加する場合に nTi の方が  $\mu\text{Ti}$  よりも全微粒子の表面積の総和が大きい。よって、nTi の一部は、フッ化水素腐食試験前にすでにフッ化水素以外の不純物酸化剤と反応してすでに酸化してしまい、フッ化水素と反応できなくなっていた可能性が高い。

以上の結果を表 4-24 にまとめた。 $\mu\text{Ti}$  や nTi を LiF-NaF-KF 中に添加しておくことにより、チタンとフッ化水素は十分速く反応し、フッ化水素による SUS430 の腐食を低減できることが分かった。さらに、添加量次第でフッ化水素を導入しなかった程度にまで腐食を低減できることも分かった。核融合炉での使用においては、運転前にチタン微粒子を他の不純物酸化剤と反応させないことが重要である。

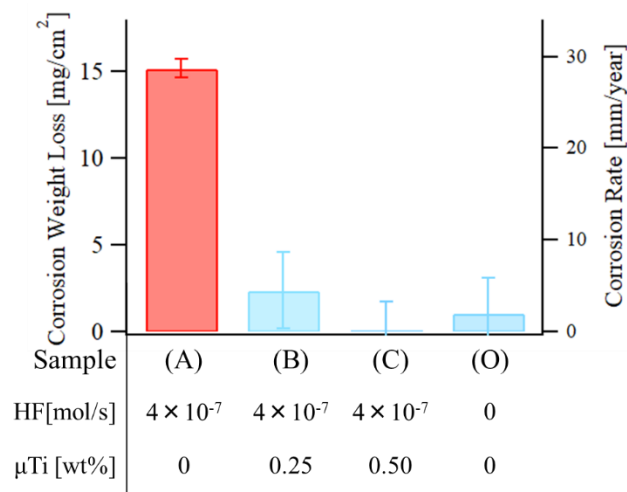


図 4- 80. 4.57 kPa ( $=4 \times 10^{-7}$  mol/s に相当) のフッ化水素を溶解させて、直径が  $\mu\text{m}$  オーダーのチタン粒子 ( $\mu\text{Ti}$ ) を添加してある溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した SUS430 の腐食減量と腐食速度。エラーバーは測定誤差を表す。

Sample	(A)	(B)	(C)	(O)	(Z)
HF[mol/s]	$4 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	0	Before exp.
$\mu\text{Ti}$ [wt%]	0	0.25	0.50	0	
50 × 50 $\mu\text{m}$ SEM image					
15 × 15 $\mu\text{m}$ SEM image					

図 4- 81. 4.57 kPa ( $=4 \times 10^{-7}$  mol/s に相当) のフッ化水素を溶解させて、直径が  $\mu\text{m}$  オーダーのチタン粒子を添加してある溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した SUS430 の表面 SEM 像。

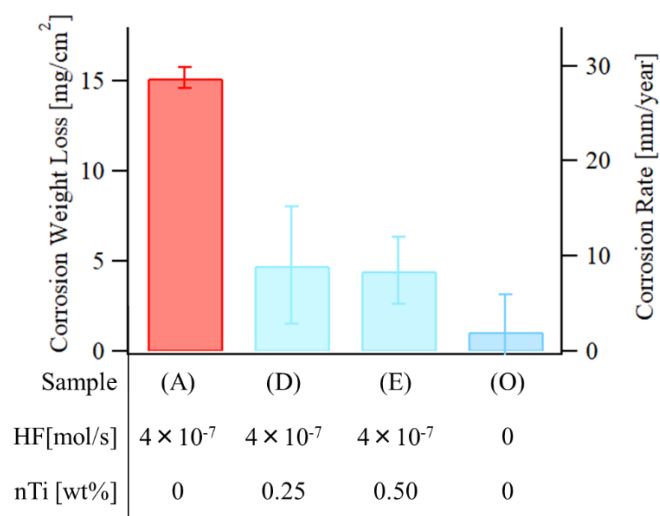


図 4- 82. 4.57 kPa ( $=4 \times 10^{-7}$  mol/s に相当) のフッ化水素を溶解させて、直径が nm オーダーのチタン粒子 ( $\mu$ Ti) を添加してある溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した SUS430 の腐食減量と腐食速度。エラーバーは測定誤差を表す。

Sample	(A)	(D)	(E)	(O)	(Z)
HF[mol/s]	$4 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	0	Before exp.
nTi [wt%]	0	0.25	0.50	0	
50 × 50 $\mu$ m SEM image					
15 × 15 $\mu$ m SEM image					

図 4- 83. 4.57 kPa ( $=4 \times 10^{-7}$  mol/s に相当) のフッ化水素を溶解させて、直径が  $\mu$ m オーダーのチタン粒子を添加してある 550°C の溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した SUS430 の表面 SEM 像。

表 4- 24. チタン微粒子添加の効果まとめ

	結果	条件	
腐食速度	0.5 wt% の $\mu\text{Ti}$ 添加で SUS430 の腐食速度が 1/10	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa
腐食形態	チタン微粒子添加量増加に 伴い SUS430 の腐食低減	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa
腐食反応	チタン微粒子と HF の反応を 確認	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa

#### 4.3.2. SUS430（チタン流電陽極）

流電陽極法はカソード防食の一種として知られ、腐食から保護したい材料にそれよりも卑な金属を電氣的に接触させる方法である。卑な金属（流電陽極）としては、ベリリウム[18]やアルミニウム[19]が知られている。本研究では、熔融 LiF-NaF-KF 中で腐食しやすい、すなわち不純物酸化剤と速やかに反応することが期待されるチタンに着目し、流電陽極としての適性調査を行った。

図 4- 84 に SUS430、純チタン、および SUS430 と純チタンの接触物の浸漬電位の変化を示す。8 分ほど経過すると、すべての浸漬電位は安定した。電位は高い順に、SUS430 > 接触物 > 純チタンであった。このことから、SUS430 と純チタンが接触すると、SUS430 から見ると電位が低下した一方で、純チタンから見ると電位が上昇したことがわかる。これにより、異種金属の接触で金属の電位を操作できることを確認した。

図 4- 85 に SUS430 単独、SUS430 と純チタンを電氣的に絶縁したもの、および SUS430 と純チタンを電氣的に接触したものの外見と模式図を再掲する。図 4- 86 にこれらを 6 時間浸漬した際の SUS430 の腐食減量およびこの反応機構における腐食速度を示す。純チタンを使用しなかった (A) に比べ、純チタンを使用した (B) と (C) の腐食減量は低下していた。このことから、電氣的接触の有無によらず純チタンが熔融 LiF-NaF-KF 中に存在することにより、SUS430 のフッ化水素による腐食が低減されたことがわかる。図 4- 87 に純チタンの腐食減量およびこの反応機構における腐食速度を示す。SUS430 と電氣的に接触していた (C) 方が、絶縁していた (B) よりも、腐食減量が大きかった。このことから、電氣的接触により純チタンの腐食が促進されたことがわかる。図 4- 88 に SUS430 の表面 SEM 像を示す。浸漬前 (Z) とフッ化水素を導入した (A) の表面は、図 4- 81 と同じものである。純チタンと電氣的に接触した (C) 表面には、大きさ  $1\text{ }\mu\text{m}$  程度のチタンを含む物質が堆積していた。また、堆積していない部分の表面は、浸漬前の状態に近く、粒界腐食は認められなかった。純チタンと電氣的に接触しなかった (B) 表面には、純チタンを使用しなかった (A) と同様に、直径  $5\text{ }\mu\text{m}$  程度の粒界の腐食が見られた。このことから、腐食速度は速い順に、(A) > (B) > (C) であったと考えられる。したがって、純チタンの存在が SUS430 の腐食速度を低下させること、および電氣的接触がある場合には SUS430 の粒界腐食が低減されつつ純チタンの腐食速度が増加することがわかった。

電氣的接触がない場合に、フッ化水素の拡散が律速であったとするなら、腐食速度は材料に依存しないため、両者の腐食速度は等しくなるはずである。しかし、SUS430 の約  $8\text{ mm/year}$  に対し、純チタンは  $35\text{ mm/year}$  であったので、純チタンの腐食速度は SUS430 よりも約 4 倍大きかった。第 5 章の比較によれば、SUS430 のフッ化水素腐食の律速過程は HF の拡散であると考えられる。これらのことから、純チタンがフッ化水素腐食によらず自発的に溶解したことが示唆される。チタンには安定な価数が複数あるため、一度の溶解でイオン化した 2 価や 3 価のチタンであっても、更なる酸化によってフッ化水素を還元できる状況にあったと考えられる。電氣的接触があった場合には、チタンにとって電位が上昇していたので、次

の Butler-Volmer 式に従って、腐食量が大きくなったと考えられる。

$$i = i_0 \left( e^{\frac{z\alpha F}{RT}(E-E_{eq})} - e^{-\frac{z(1-\alpha)F}{RT}(E-E_{eq})} \right), \quad (4-33)$$

ここで、 $i$  は電流密度（腐食速度に相当）、 $i_0$  は交換電流密度、 $z$  はイオン化時の価数、 $\alpha$  は電荷移動係数、 $F$  はファラデー定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は反応温度、 $E$  は電位、 $E_{eq}$  は平衡電位である。一方、SUS430 にとっては電位が低下していたので、Butler-Volmer 式に従えば、腐食量が低下するはずであった。しかし、本実験では誤差が大きく、腐食速度からはその効果を判定できなかった。代わりに、粒界腐食が低減できたことから、電氣的接触による電位の低下により、SUS430 元来の粒界腐食や孔食の発生電位を下回ったことが示唆される。

以上の結果を表 4-25 にまとめた。チタンの犠牲により目的の腐食速度低減は達成されるが、流電陽極としては自発的な溶解が無視できない可能性があると分かった。核融合炉での使用に向けては、自発的溶解の原因究明が必要である。

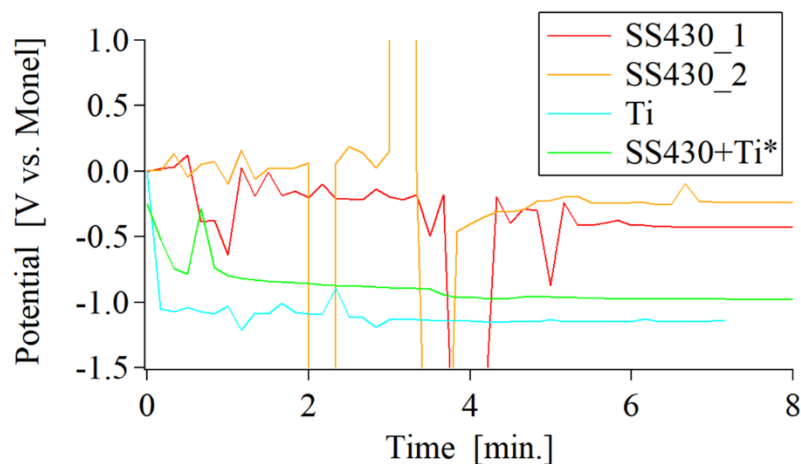


図 4- 84. 4.57 kPa のフッ化水素を溶解させている 550℃の溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された SUS430、純チタン、および SUS430 と純チタンの接触物の浸漬電位の変化。



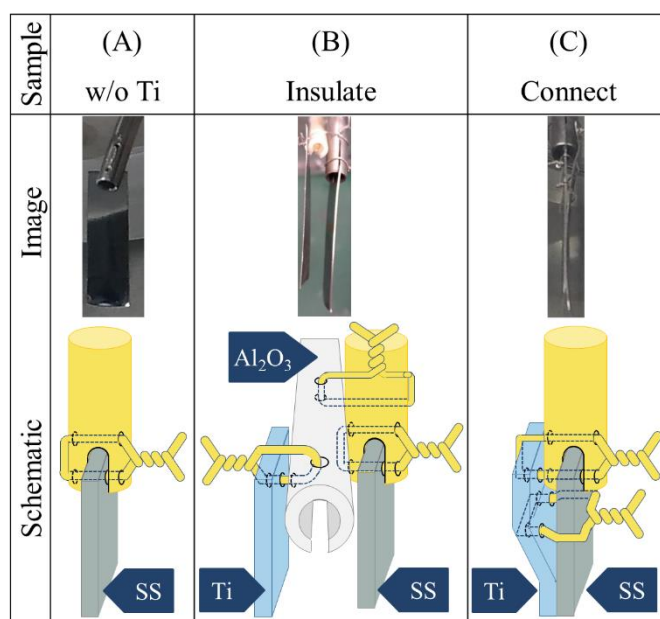


図 4- 85. 4.57 kPa のフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ浸漬された (A) SUS430 単独、(B) SUS430 と純チタンを電氣的に絶縁したもの、および (C) SUS430 と純チタンを電氣的に接触したものの外見および模式図。

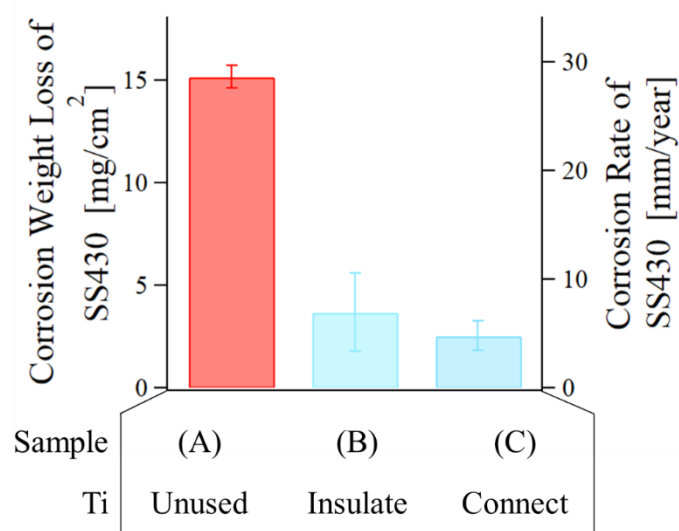


図 4- 86. 4.57 kPa のフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した (A) SUS430 単独、(B) SUS430 と純チタンを電氣的に絶縁したもの、および (C) SUS430 と純チタンを電氣的に接触したものにおける、SUS430 の腐食減量と腐食速度。エラーバーは測定誤差を表す。

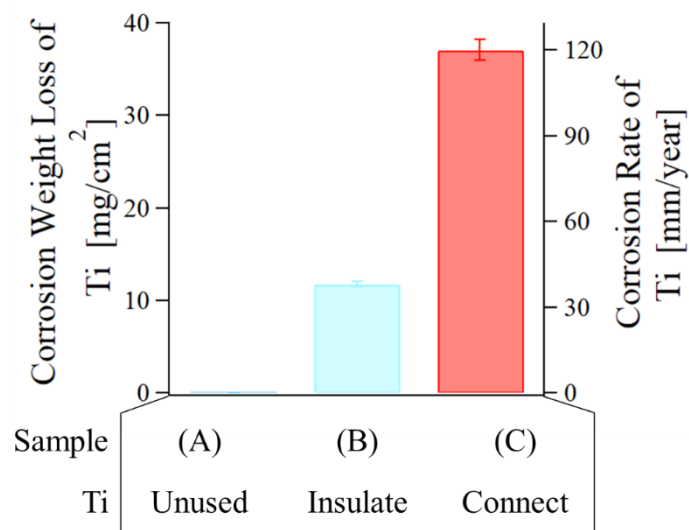


図 4- 87. 4.57 kPa のフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した (A) SUS430 単独、(B) SUS430 と純チタンを電氣的に絶縁したもの、および (C) SUS430 と純チタンを電氣的に接触したものにおける、純チタンの腐食減量と腐食速度。エラーバーは測定誤差を表す。

Sample	(A)	(B)	(C)	(Z)
Ti	(Unused)	Insulate	Connect	(Before exp.)
SS430 image				
SS430 SEM image				
SS430 enlarged SEM image				

図 4- 88. 4.57 kPa のフッ化水素を溶解させている 550°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中へ 6 時間浸漬した (A) SUS430 単独、(B) SUS430 と純チタンを電氣的に絶縁したもの、(C) SUS430 と純チタンを電氣的に接触したもの、および (Z) 浸漬前の SUS430 の表面 SEM 像。

表 4- 25. チタン流電陽極の効果まとめ

	結果	条件	
腐食速度	SUS430 との同時浸漬で SUS430 の腐食速度が 1/3	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa
腐食形態	SUS430 との電氣的接触で SUS430 の粒界腐食低減	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa
腐食反応	SUS430 との接触により SUS430 の電位が低下	6 時間浸漬	HF 分圧 4.57 kPa

## References

- [1] Y. X. Xu *et al.*, “Electrochemical Studies of the Corrosion of Pure Fe, Ni and Cr in Molten (Li,Na,K)F,” *High Temperature Materials and Processes*, 33 (3) (2014) 269–276, <https://doi.org/10.1515/htmp-2013-0071>.
- [2] L. C. Olson *et al.*, “Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (1) (2009) 67–73, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.05.008>.
- [3] K. J. Chan *et al.*, “Carburization effects on the corrosion of Cr, Fe, Ni, W, and Mo in fluoride-salt cooled high temperature reactor (FHR) coolant,” *Annals of Nuclear Energy*, 120. 279–285, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.05.013>.
- [4] C. S. Sona *et al.*, “High temperature corrosion studies in molten salt-FLiNaK,” *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49 (4) (2014) 287–295, <https://doi.org/10.1179/1743278213Y.0000000135>.
- [5] 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 第二版 原理・測定・解析. 丸善出版, 2011.
- [6] J. Qiu *et al.*, “Speciation study of chromium corrosion product in molten LiF–NaF–KF salt,” *Nuclear Science and Techniques*, 26 (6) (2015) 1–4, <https://doi.org/10.13538/j.1001-8042/nst.26.060602>.
- [7] L. C. Olson *et al.*, “Impact of Corrosion Test Container Material in Molten Fluorides,” *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 137 (6) (2015), <https://doi.org/10.1115/1.4031682>.
- [8] W. Massa *et al.*, “Sind Fluorelpasolithe fehlgeordnet? Strukturbestimmungen an Einkristallen von K<sub>2</sub> Na Cr F<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub> Na Fe F<sub>6</sub> und Rb<sub>2</sub> K Fe F<sub>6</sub>,” *Revue de Chimie Minerale*, 23 (1986) 508–519.
- [9] A. H. Hill *et al.*, “Crystallographic and magnetic studies of mesoporous eskolaite, Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 130 (2010) 280–286.
- [10] W. Xue *et al.*, “Effects of silicon carbide on the corrosion of metallic materials in molten LiF–NaF–KF salt,” *Corrosion Science*, 143. 157–165, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.023>.
- [11] J. Qiu *et al.*, “Compatibility of container materials with Cr in molten FLiNaK salt,” *Journal of Fluorine Chemistry*, 168. 69–74, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.09.010>.
- [12] The Electrochemical Society of Japan, *Handbook of Electrochemistry (in Japanese)*, 6th ed. Maruzen Publishing, 2013.
- [13] S. E. Eklund *et al.*, “Tungsten Fluorides: Syntheses and Electrochemical Characterization in the FLiNaK Molten Salt Eutectic,” *Inorganic Chemistry*, 40 (4) (2001) 715–722, <https://doi.org/10.1021/ic000491o>.
- [14] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [15] Y. Li *et al.*, “Mechanical properties and microstructures of China low activation martensitic steel compared with JLF-1,” *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 A (SPEC. ISS.) (2007) 117–121, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.012>.
- [16] A. Sagara *et al.*, “Helical reactor design FFHR-d1 and c1 for steady-state DEMO,” *Fusion Engineering and Design*, 89 (9–10) (2014) 2114–2120, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.02.076>.
- [17] J. Yagi *et al.*, “Hydrogen solubility in FLiNaK mixed with titanium powder,” *Fusion Engineering and Design*, 98–99 (2015) 1907–1910, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.06.124>.
- [18] P. Calderoni *et al.*, “Control of molten salt corrosion of fusion structural materials by metallic beryllium,” *Journal of Nuclear Materials*, 386–388 (C) (2009) 1102–1106, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.292>.
- [19] J. D. Stempien, “Tritium Transport, Corrosion, and Fuel Performance Modeling in the FHR,” (2015) 1–306.

## 第5章 考察

第4章では、熔融 LiF-NaF-KF 中での材料の腐食挙動について個別に結果を述べた。この章では、得られた結果の横のつながりに焦点を当て、ブラケット設計への応用を試みる。

### 5.1. 各材料の腐食の比較

図 5-1 に熔融 LiF-NaF-KF 中でインピーダンス測定により得た各材料の電荷移動抵抗の大きさを示す。熔融 LiF-NaF-KF に初めて浸漬したときの電荷移動抵抗は、大きい順に純ニッケル>純タングステン>純鉄>JLF-1 鋼>純クロム>純バナジウム>NH<sub>2</sub> 合金>純チタンであった。その後、試料を入れ替えて再び浸漬したときの電荷移動抵抗は、大きい順に純タングステン>純ニッケル>純クロム>純バナジウム>JLF-1 鋼>純鉄>NH<sub>2</sub> 合金>純チタンであった。これらのことから、純タングステンと純ニッケルは他の材料よりも耐食性が高く、逆に、純チタンは最も耐食性が低く、次いで NH<sub>2</sub> 合金が低いことがわかった。1 回目と 2 回目の浸漬で腐食速度が入れ替わった純鉄、JLF-1 鋼、純クロム、純バナジウムについては、耐食性の優劣をつけることが難しかった。

図 5-2 にインピーダンス試験前後の表面を示す。純鉄と JLF-1 鋼は粒界腐食で、特に JLF-1 鋼はラス境界の腐食であった。純タングステンと NH<sub>2</sub> 合金、純バナジウム、純チタン、純ニッケルは均一腐食であった。純クロムは孔食であった。

図 5-3 に熔融 LiF-NaF-KF 中での溶存フッ化水素濃度に対する各材料の全面腐食速度を示す。材料によって浸漬時間が異なり、最長でも 200 時間近くであるため、比較的浸漬初期の腐食機構における腐食速度であることに注意が必要である。この腐食速度を求めた際の各材料の腐食機構については当該結果を参照されたい。純鉄については、分極測定と重量変化で得た 1 点もこの直線上に乗ったことから、分極測定と重量変化は同じ腐食機構における腐食速度を測定していたと考えられる。純鉄の結果をもとにすると、JLF-1 鋼と SUS430 は同程度の腐食速度を示した。このことから、JLF-1 鋼や SUS430 のような鉄を主成分とする合金の腐食は、ほとんどが鉄の溶解に支配されていると考えられる。また、これらの腐食における律速過程は、純鉄の腐食における律速過程と等しい、すなわち、フッ化水素の拡散であったと考えられる。また、純鉄同様に、浸漬初期は Fe<sup>2+</sup>で溶解し、時間経過後に Fe<sup>3+</sup>が支配的になると考えられる。他方で、純ニッケルと純タングステンは、純鉄よりも 1 桁以上低い腐食速度を示した。このことから、これらの腐食における律速過程は、フッ化水素の拡散とは異なると考えられる。純クロムと NH<sub>2</sub> 合金は、誤差が大きく評価が難しかった。純クロムは、孔食等の局部腐食が全面腐食速度の誤差に影響したと考えられる。純バナジウムは、純鉄と同程度の腐食速度を示したため、フッ化水素の拡散が腐食の律速過程であった可能性がある。NH<sub>2</sub> 合金は、純バナジウムに比べ、クロムやチタンが添加されている分、腐食速度が大きかった可能

性がある一方で、鋼と純鉄の関係同様に純バナジウムと同程度の腐食速度であった可能性もあり、さらなる調査が必要である。

図 5-4 にフッ化水素を添加した溶融 LiF-NaF-KF 中で腐食させた各材料の表面を示す。試験条件は第 4 章に詳しい。試験終了後に試料を取り出せなかった純クロムと純チタンの結果は掲載できなかった。異なる試験条件で行ったものの結果であるため、直接的な比較は困難である。しかしながら、傾向として、主に鉄を含む JLF-1 鋼と純鉄、SUS430 は粒界腐食、主にバナジウムを含む NH2 合金と純バナジウムも粒界腐食、純ニッケルも粒界腐食であった。ただ純タングステンのみが、均一腐食であった。このことから、純タングステンの HF による腐食への耐性の高さが示唆される。

図 5-2 と図 5-4 とを比較すると、HF による腐食においては粒界がより鮮明に観察できた。図 5-5 に、JLF-1 鋼の旧オーステナイト粒界とラス境界の断面(S)TEM 像を示す。色の濃淡の違いは、結晶方位の差を表す。旧オーステナイト粒界周辺は、ラス境界周辺よりも色の濃淡の違いがはっきりと観察できたので、旧オーステナイト粒界はラス境界よりも結晶方位の差が大きい。このことから、HF は溶融 LiF-NaF-KF 中で、高傾角粒界の腐食を引き起こしやすいと示唆される。

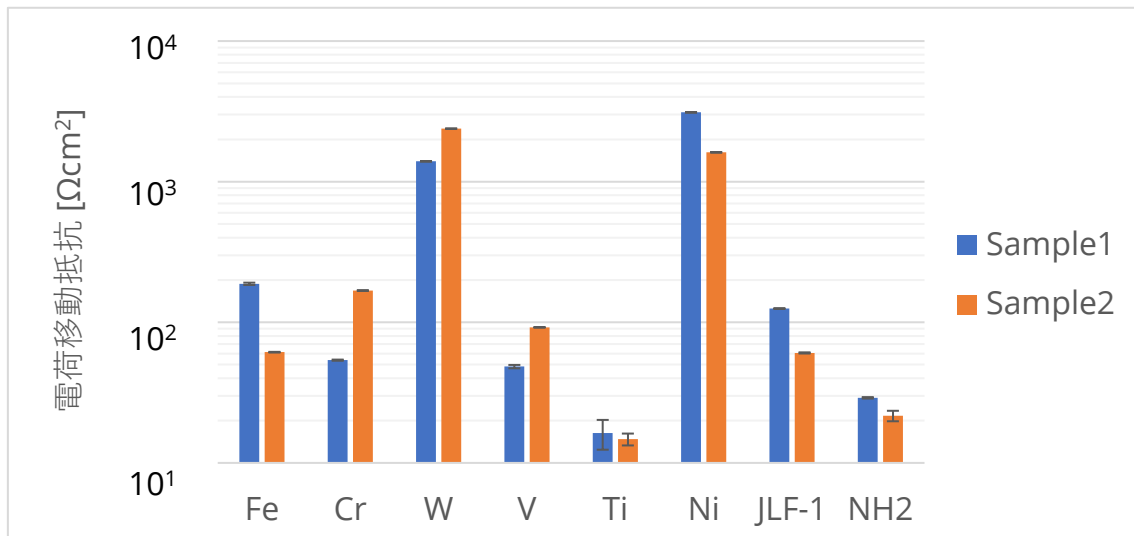


図 5- 1. 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中で得た各材料の電荷移動抵抗の大きさ。試料 1 と 2 はこの順に同じ浴で測定。

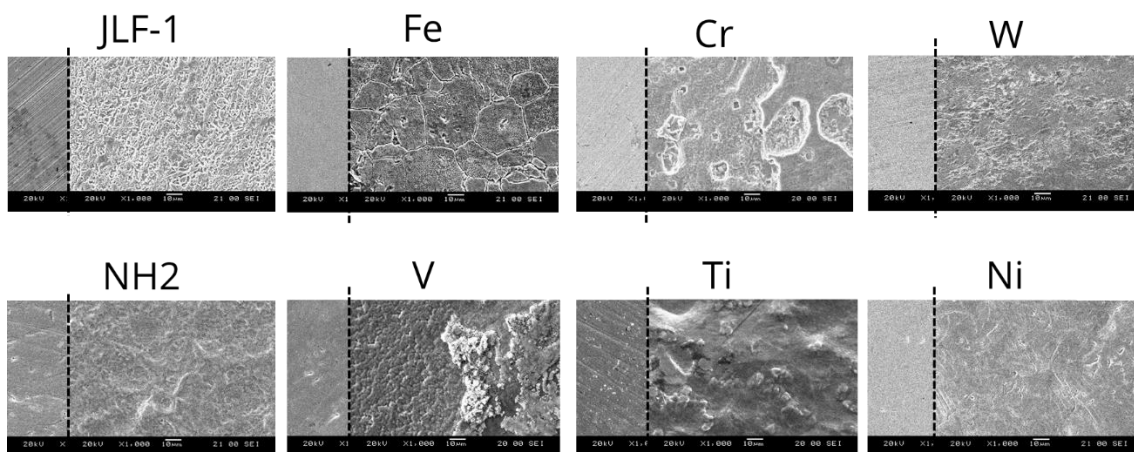


図 5- 2. 不純物を意図的に添加していない 500℃の溶融 LiF-NaF-KF 中でインピーダンス測定を行う前後の各材料の腐食前（点線より左）と腐食後（点線より右）の表面。

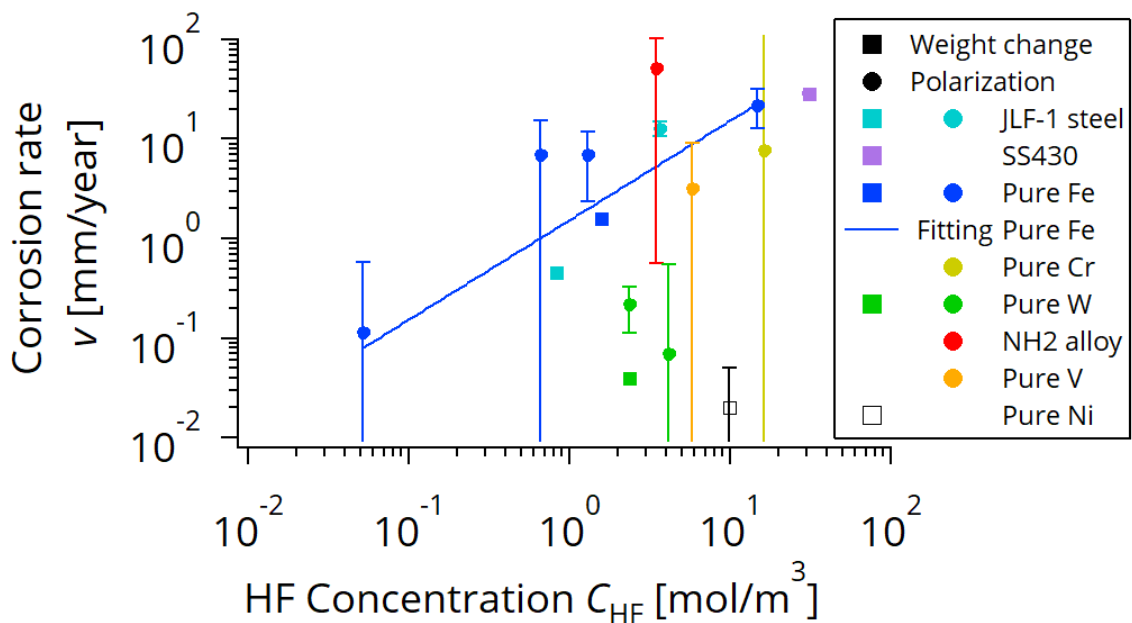


図 5- 3. 500°Cから 550°Cの間で維持された溶融 LiF-NaF-KF 中での溶存フッ化水素濃度に対する全面腐食速度。■は重量変化の結果、●は分極測定の結果、および青実線は純鉄に対するフィッティング結果。比較的浸漬初期の腐食機構における腐食速度であることに注意が必要である。腐食速度を求めた際の各材料の腐食機構については当該結果を参照されたい。

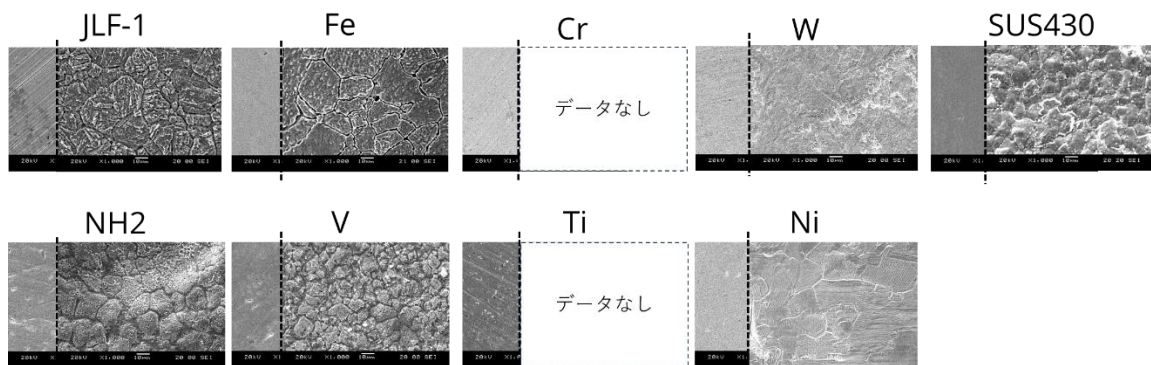


図 5- 4. フッ化水素濃度を添加した 500°Cから 550°Cの間で維持された溶融 LiF-NaF-KF へ浸漬された材料の腐食前（点線より左）と腐食後（点線より右）の表面。JLF-1, SUS430, 純ニッケルは重量変化測定後、純鉄、純タングステン、NH2 合金、純バナジウムは電気化学測定後。



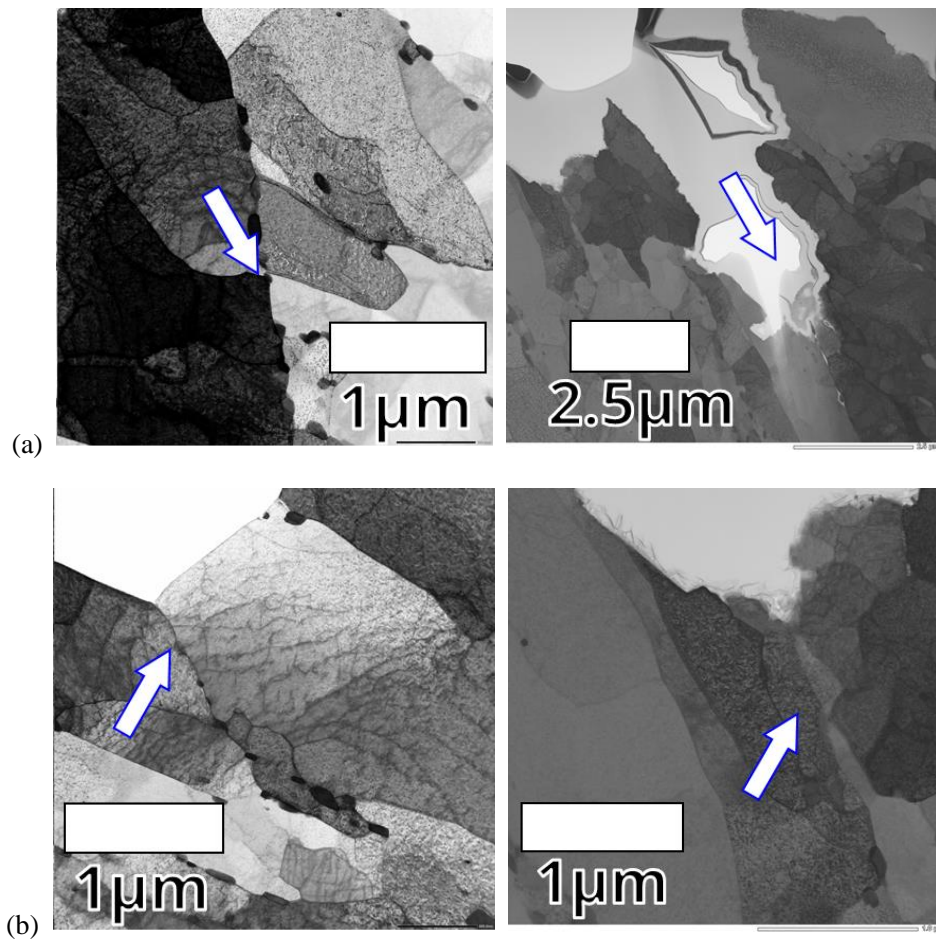
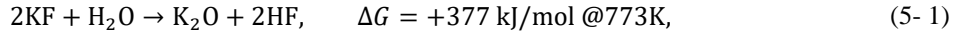


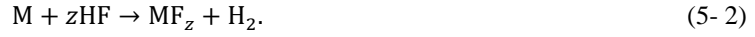
図 5- 5. JLF-1 鋼の (a) 旧オーステナイト粒界の断面(S)TEM 像、(b) ラス境界の断面 STEM 像。矢印が粒界・境界部分を意味する。

## 5.2. 腐食生成物

熔融 LiF-NaF-KF 中での溶存 H<sub>2</sub>O による金属 M の腐食過程としては、まず次の反応で僅かに HF が生成し、

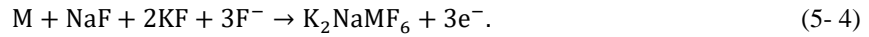
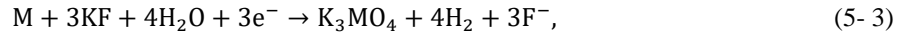


次に、その HF が M を腐食して M のフッ化物が生成する機構が考えられてきた[1]。

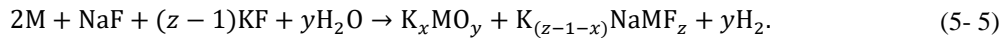


式(5-2)のギブズエネルギー変化は、M としてニッケルやタングステン等を除けば負であるため、自発的な進行を認めうる。しかし、式(5-1)については、ギブズエネルギー変化が正であるため、金属 M を十分腐食させるような HF が生じるとは考えにくい。

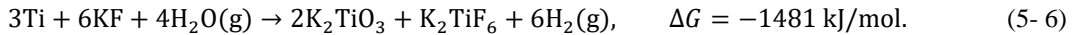
図 5-7 に、フッ化物と酸化物の生成ギブズエネルギーを示す。H<sub>2</sub>O を添加したアルゴンガス雰囲気での JLF-1 鋼の腐食試験においては、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、K<sub>3</sub>[CrO<sub>4</sub>]および K<sub>2</sub>NaCrF<sub>6</sub> が確認された。このうち Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> は、熱力学計算による安定性を踏まえると、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であった可能性が高い。K<sub>3</sub>[CrO<sub>4</sub>]については、KCrO<sub>2</sub>の方がより安定ではあるものの、この種の複塩が十分生成しうるといえる。K<sub>2</sub>NaCrF<sub>6</sub> については、生成ギブズエネルギーのデータが存在しなかった。同腐食試験において、K<sub>2</sub>NaCrF<sub>6</sub> は検出されたが、CrF<sub>2</sub> 等の単塩は検出されなかったことから、K<sub>2</sub>NaCrF<sub>6</sub> の生成ギブズエネルギーは、CrF<sub>2</sub> よりも低いと推定される。以上の考察から、熔融 LiF-NaF-KF 中での金属 M の溶存 H<sub>2</sub>O 腐食に関して、次のような反応の一般化が考えられる。



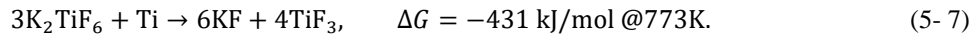
これら半反応式を組み合わせた全体の反応式は次の通りである。



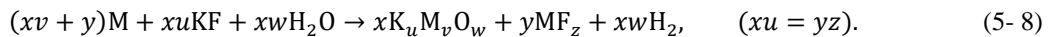
K<sub>2</sub>NaMF<sub>6</sub>については、熱力学データが存在していない。そのため、式(5-5)の妥当性を評価できない。しかし、類似の複塩K<sub>x</sub>MF<sub>y</sub>については、本研究で使用したチタンについて、熱力学データが存在する。そこで、式(5-5)の類似の反応について、次のように熱力学計算を行った。773K におけるギブズエネルギー変化も記載している。



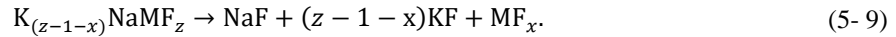
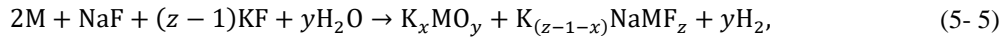
ギブズエネルギー変化が負であることから、これら反応が自発的に進行しうることがわかる。しかし、複塩K<sub>x</sub>MF<sub>y</sub>は次のように単塩の方がより安定である。



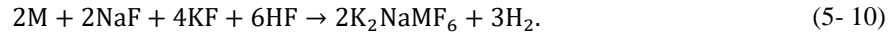
したがって、金属 M の腐食過程としては、次のようなものが考えられる。



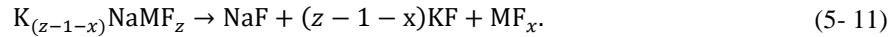
さらに、XRD 測定で検出されなかったフッ化物の単塩については、熔融 LiF-NaF-KF 中へ移行したものと考えられる。また、検出されたフッ化物の複塩K<sub>2</sub>NaMF<sub>6</sub>を踏まえると、熔融 LiF-NaF-KF 中での溶存 H<sub>2</sub>O による金属 M の腐食は、次のような 2 段階の反応であると考えられる。



熔融 LiF-NaF-KF 中での溶存 HF による金属 M の腐食過程としては、フッ化物の複塩  $K_2NaMF_6$  を踏まえると、次のようなものが考えられる。



$H_2O$  の場合と同様に、複塩  $K_2NaMF_6$  に関しては、単塩の方がより安定であるから、



したがって、熔融 LiF-NaF-KF 中での溶存 HF による金属 M の腐食過程は、式(5-10)と式(5-11)との2段階の反応であると考えられる。HF が溶存している熔融 LiF-NaF-KF 中で取得した分極曲線では、限界電流が測定された。純鉄の結果をもとにした考察のように、カソード限界電流は、HF または  $H^+$  の拡散に起因すると考えられる。一方で、アノード限界電流が生じた原因としては、ここで述べた腐食生成物が考えられる。複塩の生成や複塩から単塩への移行が律速過程であるため、これらの限界電流を生じさせたと考えられる。現時点で得られている分極曲線を見ると、腐食電流値よりもアノード限界電流値の方が大きい。すなわち、これらの腐食生成物が直接腐食の低減に役立っているわけではない。しかし、この最表面に生成する物質の種類を制御できれば、腐食速度の低減に繋がることが期待できる。

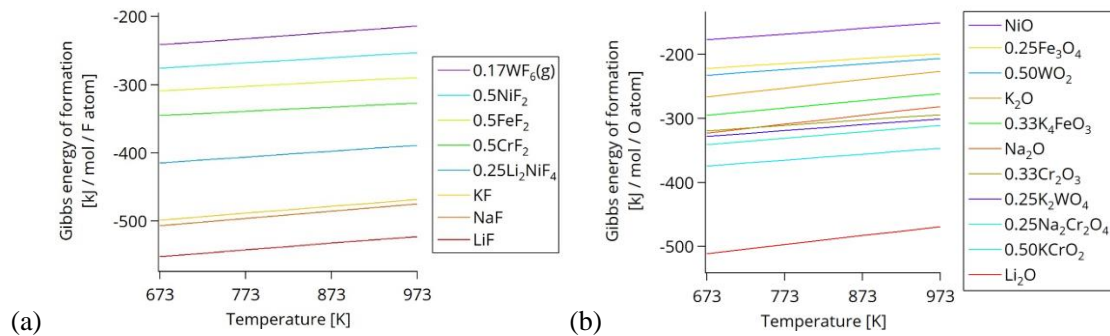


図5- 6. Fe, Cr, W, Li, Na, K, および Ni のフッ化物 (a) と酸化物 (b) の生成ギブズエネルギー (エリンガム図)。各元素において最も安定な単塩と複塩のみを記載している。凡例の順序は、773K における生成ギブズエネルギーの順序に対応している。

### 5.3. 溶融 LiF-NaF-KF ブランケットのデザイン

図 5-7 に溶存フッ化水素濃度に対する腐食しろの厚さを示す。縦軸に使われている腐食しろとは、予め腐食すると推定される分だけ、材料を分厚くしておくという考え方である。横軸のフッ化水素濃度は、トリチウム管理の観点から制約を受ける。溶存トリチウム濃度が高いほど、燃料トリチウムの回収には有利である。反対に、溶存トリチウム濃度が低いほど、構造材料を介したトリチウム透過は少なく済む。特に、トリチウム透過を抑制する観点から、溶存トリチウム濃度は 1 ppm 以下とすることが目標とされてきた[2, 3]。図 5-7 には、そのすべてが TF の形態をとる場合に 1 ppm に相当する箇所に印がつけられている。いま、ブランケットを 2 年間運用する<sup>1</sup>ことを考えると、必要な腐食しろ厚さは鉄鋼材料で 5 mm、純タングステンで 1 mm 未満である。

ブランケットの壁（特に第一壁）を分厚くすると、壁の表裏での温度の違いにより生じる熱応力に耐えられなくなる懸念がある。また、本来増殖材や増倍材に衝突するはずだった中性子が損失してしまうので、トリチウム増殖率（Tritium Breeding Ratio; TBR）にも不利である。このうち、熱応力については、付録で評価している。壁の厚さの最適設計は今後の課題であるが、現時点では腐食しろを含む壁の厚さは少ないほうが好ましいと言える。よって、腐食しろの低減には、トリチウムの形態を TF から変更して溶存 TF 濃度を低減（溶融塩の改質）したり、構造材料に防食機構を施す（構造材料の改質）ことが有効と考えられる。

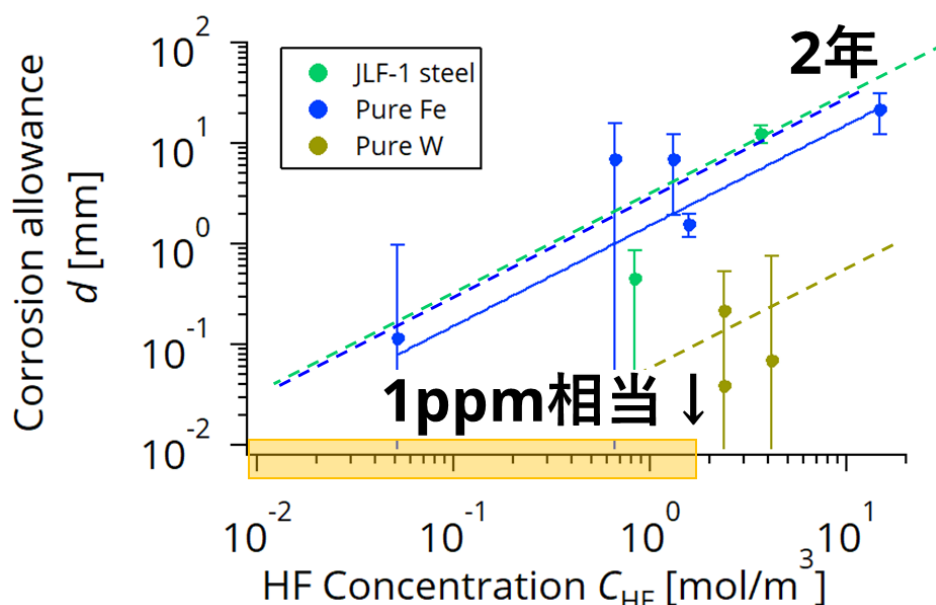


図 5-7. 500°C の溶融 LiF-NaF-KF 中での溶存フッ化水素濃度に対する腐食しろの厚さ。点は実験結果、青実線は純鉄に対するフィッティング結果であり、点線は 2 年間浸漬した際に腐食する厚さ。エラーバーはフィッティングによる標準誤差に表面の凹凸を加えたもの。

<sup>1</sup> 材料損傷の観点から、原型炉のブランケットは 2 年間で交換することが検討されてきた。

### 5.3.1 腐食低減のための溶融塩の改質

溶融塩中の実効的水素溶解度の向上のための水素吸蔵微粒子として、溶融塩中への純チタン微粒子の添加が提案され[4]、これに関する研究が進められてきた。溶融 LiF-NaF-KF への純チタン微粒子添加により、溶融塩の実効的水素溶解度は、5 桁以上向上する[5]。この溶解度の向上により、配管材料からの水素透過が抑制できる[6]。

この純チタン微粒子に対し、別の利用可能性が指摘された[7]。すなわち、純チタン微粒子が溶融 LiF-NaF-KF 中の不純物と反応することで、不純物のトラップサイトになることが提唱された。筆者はそこから更に考察を進め、ブラケット中で生成した TF を除去する腐食抑制剤としての純チタン微粒子の使用可能性に至った。図 5- 8 は、熱力学計算ソフト HSC Chemistry 10 および MALT-2 より計算された、金属フッ化物の生成ギブズエネルギーである。チタンのフッ化物  $\text{TiF}_3$  および  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  の生成ギブズエネルギーは、溶融塩を構成する LiF、NaF、および KF よりも高い。このため、溶融 LiF-NaF-KF 中のチタンは、溶融塩とは反応せず、金属として安定に存在すると考えられる。一方で、 $\text{TiF}_3$  の生成ギブズエネルギーは、TF (HF と生成ギブズエネルギーは数 kJ しか異ならない) よりも低い。このことから、チタンとフッ化水素とは、次のように反応することが考えられる。



ただし、式(5-14)は溶融 LiF-NaF-KF 中のように KF が存在する場合の反応である。さらに、 $\text{TiF}_3$  の生成ギブズエネルギーは、RAFM 鋼の構成元素のフッ化物  $\text{FeF}_2$  や  $\text{CrF}_2$  よりも低い。よって、溶融塩中のフッ化チタンの存在が、RAFM 鋼の腐食を促進することはないと考えられる。以上のことから、TF が配管材料へ到達する前に、TF とチタンを反応させることができれば、配管材料の腐食が低減できると予測した。

第 4 章から、溶融 LiF-NaF-KF 中へ純チタン微粒子を添加することにより、SUS430 板の HF による腐食速度を低下できることが示された。添加量や形態の最適化については今後の課題であるが、最も低下性能が高かった 0.5wt% の  $\mu\text{Ti}$  添加により、腐食速度は 1/10 程度にまで低下できた。図 5-4 に基づいて、SUS430 の腐食速度が純鉄のものとはほぼ等しいと考えると、腐食速度が 1/10 になったということは、溶存 HF 濃度も 1/10 程度に低減できたことを意味する。図 5-7 より、腐食速度の目標 0.1 mm/year を達成するためには、溶存 TF 濃度を  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  以下にする必要がある。しかし、チタン微粒子により TF の一部を  $\text{T}_2$  へ変換できるなら、溶存フッ化水素濃度は、その 10 倍である  $5 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$  まで許容できる。

溶存フッ化水素濃度が  $5 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$  のときの純チタン微粒子の水素吸蔵について考える。フッ化水素の形態ではチタンへ吸蔵されないと考えると、溶存フッ化水素濃度  $C_{\text{HF/MS}}$  は  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  であり、還元されたフッ化水素により生じた溶存水素濃度  $C_{\text{H}_2}$  は  $4.5 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$  となるはずである。チタン含有溶融 LiF-NaF-KF 中の水素は、チタンまたは LiF-NaF-

KF に分配されるので、

$$C_{H_2} = C_{H_2/Ti} + C_{H_2/MS}. \quad (5-15)$$

ここで、 $C_{H_2/Ti}$  はチタンの水素吸蔵濃度 [molH/m<sup>3</sup>]、 $C_{H_2/MS}$  は溶融 LiF-NaF-KF の水素吸蔵濃度 [molH/m<sup>3</sup>] である。第 1 項は、溶融 LiF-NaF-KF 中のチタンへの水素の溶解がジーベルツ則に従うとするなら、

$$C_{H_2/Ti} = C_{Ti} \gamma_{H/Ti} = C_{Ti} K_S \sqrt{p_{H_2}}. \quad (5-16)$$

ここで、 $C_{Ti}$  はチタン微粒子の濃度 [molTi/m<sup>3</sup>]、 $\gamma_{H/Ti}$  はチタンの水素溶解度 [molH/molTi]、 $K_S$  はジーベルツ定数 [molH/molTi/Pa<sup>0.5</sup>]、 $p_{H_2}$  は水素分圧 [Pa] である。773 K 近傍の 798 K において、5 kPa の水素分圧におけるチタンの水素溶解度は 0.078 molH/molTi であった[5]から、

$$K_S = 1.1 \times 10^{-3} \text{ molH/molTi/Pa}^{0.5}. \quad (5-17)$$

一方第 2 項は、溶融 LiF-NaF-KF への水素の溶解はヘンリー則に従うので、

$$C_{H_2/MS} = K_H p_{H_2}. \quad (5-18)$$

ここで、 $K_H$  は溶融 LiF-NaF-KF 中での水素のヘンリー定数 [molH/m<sup>3</sup>/Pa] である。よって、式(5-15)は次のように書き換えられる。

$$C_{H_2} = C_{H_2/Ti} + \frac{K_H}{C_{Ti}^2 K_S^2} C_{H_2/Ti}^2. \quad (5-19)$$

これを解いて、

$$C_{H_2/Ti} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{K_H}{C_{Ti}^2 K_S^2} C_{H_2}}}{2 \frac{K_H}{C_{Ti}^2 K_S^2}}. \quad (5-20)$$

773 K において、 $K_H = 5.92 \times 10^{-3} \text{ mol/(m}^3 \text{Pa)}$  [8]であり、本実験で使用した  $C_{Ti} = 0.5 \text{ wt\%} = 2.11 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$  を用いると、チタンに吸蔵される水素濃度は、

$$C_{H_2/Ti} = 4.3 \times 10^{-1} \text{ molH/m}^3. \quad (5-21)$$

チタンは最高で TiH<sub>2</sub> まで（チタン量の 2 倍の水素量まで）吸収できる[9]ので、チタン添加濃度  $C_{Ti}$  に対する今回の水素の吸蔵量は 1/500 と極めて少ないと言える。よって、TF と反応して一部のチタンが消費された場合でも、従来提案されている水素吸蔵微粒子としての純チタンの役割は、余剰に存在する純チタン微粒子により果たすことができると考えられる。さらに、

$$\frac{C_{H_2/Ti}}{C_{H_2}} = 0.955, \quad (5-22)$$

であるため、ほとんどの水素はチタン微粒子へ吸蔵されると考えられる。なお、溶融塩中の水素総量について、

$$C_{H_2/MS} + C_{HF/MS} = 7.0 \times 10^{-2} \text{ molH/m}^3 = 0.045 \text{ wppm} (< 1 \text{ wppm}). \quad (5-23)$$

であるため、溶融 LiF-NaF-KF からの水素透過は十分抑制できる範囲になると考えられる。

水素回収については今後の課題であると言える。なぜなら、チタン量に対して吸蔵される

水素量が極めて少ないためである。もし、 $\text{TiH}_2$ に至るほど吸蔵できるのであれば、チタン含有溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  を  $500^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  へ昇温するだけで、 $\text{TiH}_{0.4}$  となる[9]ため、容易に水素回収が可能である。このとき、磁場による金属チタン微粒子の選択加熱を行う[10]ことで、より低コストに水素をチタンから放出できる。しかしながら、今回のように、チタンへの水素吸蔵量が極めて少ない場合のチタンからの水素回収方法については、現時点で検討が不十分である。

以上のことから、構造材料として JLF-1 鋼と冷却・増殖材料として溶融  $\text{LiF-NaF-KF}$  との組み合わせによる溶融塩ブランケットにおいて、純チタン微粒子の添加は、トリチウム透過および TF 腐食低減の両方に有効に機能することが示唆された。今後の課題としては、水素吸蔵と腐食低減の両立に関する実証実験やフッ化したチタンの再利用方法の検討、溶存 TF 濃度が  $5 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^3$  に制御された環境でのトリチウム回収実験などが挙げられる。

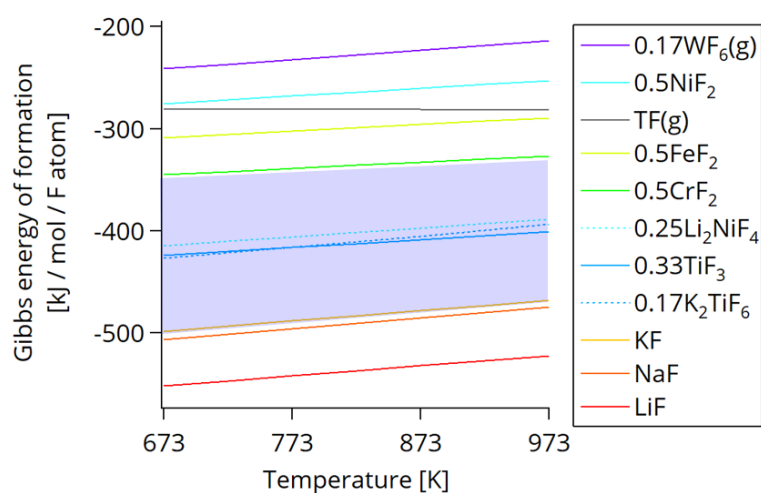


図 5-8. 溶融フッ化物塩や構造材料元素のフッ化物、チタンおよび TF の生成ギブズエネルギー。TF は活量を 1 とした場合。ハイライト部の領域のフッ化物は、鉄やクロムのフッ化物よりも低いため、構造材料を腐食しない。また、ハイライト部の領域の金属は、リチウム、ナトリウム、およびカリウムのフッ化物よりも高いため、塩を分解しない。

### 5.3.2 腐食低減のための構造材料の改質

核融合炉構造材料として考えられてきた JLF-1 鋼は、機械特性・照射特性等において、すでに良好なデータが存在する[11–13]。耐食性材料への改善としては、Fe-9Cr-2W からの組成の変更も考えられるが、そのためには、新しい機械特性・照射特性のデータ等を蓄積する必要があるため、本研究の範疇を超えてしまう。そこで、本研究では、JLF-1 鋼と別の金属を共存させることによる腐食抑制法についてのみ検討した。

第 4 章では、SUS430 板とそれよりも卑な金属である純チタン板が溶融 LiF-NaF-KF 中に同時に存在する場合に、SUS430 の HF による腐食速度が 1/3 程度低下することが示された。腐食速度低減に関しては、使用したチタン量が少ないにも関わらず、微粒子添加の効果の方が大きかった。これは、溶融塩中を自由に動き回れる分、微粒子の方が構造材料へ拡散中の溶存 HF と反応しやすかったことを意味し、さらに SUS430 の HF による腐食の律速過程が、溶存 HF の拡散であることを示唆すると考えられる。したがって、腐食速度低減という観点からは、微粒子添加の方に軍配が上がる。しかしながら、第 4 章では、これらが電氣的に接触していれば SUS430 の粒界腐食が低減できることも示された。JLF-1 鋼の HF による腐食形態は旧オーステナイト粒界の選択的腐食であった。よって、純チタン板と JLF-1 鋼との電氣的接触による、粒界腐食の抑制が期待できると考える。

図 5-7 に挙げられるように、純タングステンの腐食速度は、鉄系材料よりも 1 桁小さい。この長所を活かすため、ブランケット流路におけるタングステンの使用が考えられる。タングステンは脆性材料であって、構造材料としての使用は難しいので、被覆としての使用を検討した。低放射化フェライト鋼へのタングステンの被覆や接合としては、主にプラズマ対向壁として使用するために、真空プラズマ溶射[14–16]、化学蒸着[17]、爆発接合[18]、拡散接合[19]、ろう付け接合[20]などの手法が開発されてきており、実用化が見込まれる。一方で、タングステンは、燃料増殖材や中性子増倍材と本来衝突するはずだった中性子と相互作用するため、その存在がブランケットのトリチウム増殖率（Tritium Breeding Ratio; TBR）に影響を及ぼす。タングステンは、最も生じやすい(n,2n)反応により TBR を増加させる[21]一方で、中性子の吸収により TBR を低下させる[21, 22]。よって、タングステン被覆については、TBR の観点からも検討が必要である。なお付録 C には、その計算の一例を示した。



#### 5.4. 流動が腐食に及ぼす影響の予測

本実験は静置場での試験であるため、流動が腐食に及ぼす影響については言及できないが、静置場と同じ結果が得られる流動条件については言及できる。

熔融 LiF-NaF-KF 中の純鉄の腐食から、フッ化水素の物質輸送係数  $k_M$  は次のように求まった。

$$k_M = \frac{D_{HF}}{\delta_N} = \frac{|i_{LC}|}{zFC_{HF}} = 4.7 \times 10^{-7} \text{ m/s.} \quad (5-24)$$

熔融 LiF-NaF-KF 中でのフッ化水素の拡散速度は求められていないので、ネルンストの拡散層厚さを見積もることができない。そこで、フッ化水素の拡散速度が、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$  や  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  の自己拡散速度[23, 24]と桁では変わらないと仮定して、

$$D_{HF} \cong 1 \times 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}, \quad (5-25)$$

とおくと、ネルンストの拡散層厚さは次の通りである。

$$\delta_N \cong 2 \times 10^{-3} \text{ [m]}. \quad (5-26)$$

一方で、流体力学において、乱流時の壁面近傍には粘性底層という壁面に接した粘性応力により支配される領域が形成される[25]。粘性底層の厚さ  $y$  は、次の通りである。

$$0 \leq y < \frac{5\nu}{u_*} (\equiv \delta_L) \text{ [m]}. \quad (5-27)$$

ここで、 $\nu$  は動粘性係数  $[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 $u_*$  は摩擦速度  $[\text{m/s}]$ 、および  $\delta_L$  は粘性底層厚さの最大値  $[\text{m}]$  である。円管を考えると、摩擦速度は管摩擦係数  $\lambda$  と次の関係にある。

$$\lambda = 8 \left( \frac{u_*}{U_m} \right)^2. \quad (5-28)$$

ここで、 $U_m$  は管断面内の平均速度  $[\text{m/s}]$  であり、管内中心の流速  $U_c$   $[\text{m/s}]$  と次の関係にある。

$$U_m = U_c - 3.75u_*. \quad (5-29)$$

式(5-27)へ式(5-28)と式(5-29)を代入して、

$$\delta_L = \frac{5\nu \left( \sqrt{\frac{8}{\lambda}} + 3.75 \right)}{U_c} \text{ [m]}. \quad (5-30)$$

また、管摩擦係数は、プラントル・カルマンの公式から、次の関係を満たす。

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2.0 \log(Re\sqrt{\lambda}) - 0.8. \quad (5-31)$$

ここで、レイノルズ数  $Re$  は、

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu}. \quad (5-32)$$

ただし、 $\rho$  は密度  $[\text{kg/m}^3]$ 、 $\mu$  は粘性定数  $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ 、および  $L$  は代表長さ  $[\text{m}]$  である。ここまでの円管の乱流速度についての議論が、平板上でも成り立つと考える。このとき、平板から

十分離れた位置での流速  $U_{\infty}$  は、

$$U_{\infty} = U_c, \quad (5-33)$$

に相当する。

図 5-9 に式(5-26)によるネルンスト境界層厚さと式(5-30)による粘性底層厚さとの比較を示す。壁方向への流速は、粘性底層の内側では極めて小さく、外側では攪拌により非常に速いと考えられる。よって、粘性底層の方がネルンスト拡散層厚さよりも薄い場合、腐食の律速過程は流体の運動に支配されと考えられる。逆に、ネルンスト拡散層厚さの方が薄い場合、法線方向の速度は濃度勾配、すなわち拡散に支配され、腐食の律速過程も拡散になると考えられる。

ブランケット内の流体においては、熱伝達向上の観点から乱流が好ましい。そこで、確実に乱流である  $Re=10^5$  のときを例に考える。このとき、ネルンスト拡散層厚さと速度境界層の厚さは、流速が  $0.0891 \text{ m/s}$  のときに入れ替わる。よって、粘性底層が厚い低流速（流速が  $0.0891 \text{ m/s}$  を下回るとき）において、鉄鋼材料の腐食速度はフッ化水素の拡散律速である図 5-3 で示される値になると推定できる。一方で、流速  $0.0891 \text{ m/s}$  を上回るときは、フッ化水素の拡散律速にならないため、流動が腐食に及ぼす影響の解明が必要である。流速が急激に低下する部分は、一般に浸食作用も大きくなるため、浸食に着目した試験も必要である。

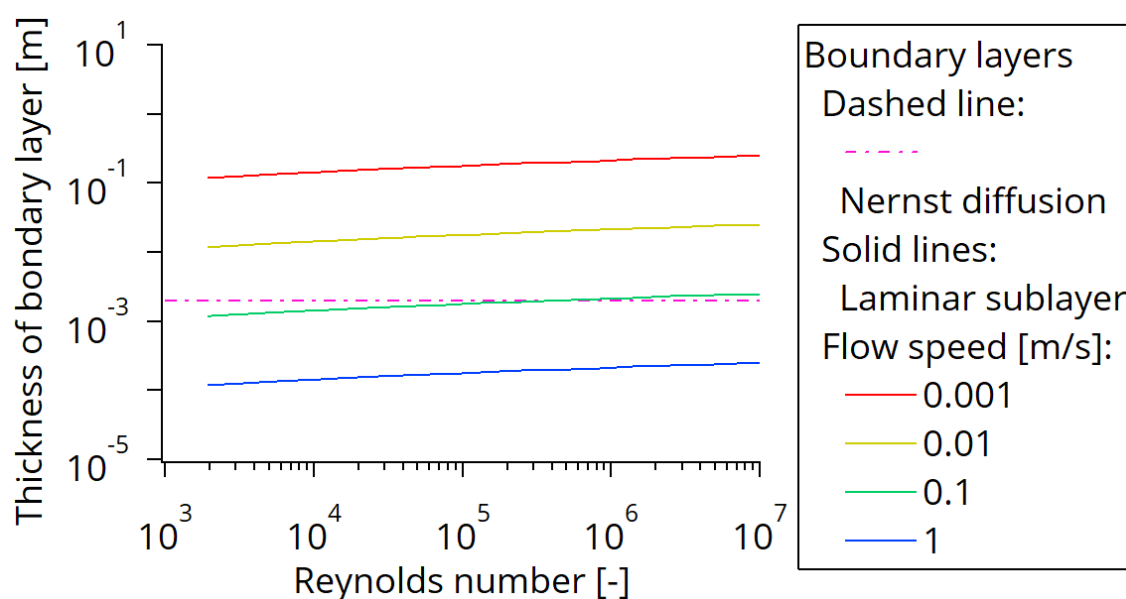


図 5-9. レイノルズ数に対する速度境界層の厚さと流速の関係。実線は式(5-30)を表す。本研究で得たネルンスト拡散層の厚さ（式(5-27)の  $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ ）は、一点鎖線で示してある。

### 5.5. 磁場下での流動が腐食に及ぼす影響の予測

核融合炉で主流となっている設計案は、磁場閉じ込め型であり、数テスラに至る超伝導磁石によって核融合プラズマを閉じ込める。この磁場はブランケット内部にも十分浸透するため、溶融塩ブランケットの成立には、磁場中で溶融塩が流動した場合の構造材料や機能材料の腐食挙動の解明も必要である。この点は、溶融塩原子炉と大きく異なる。

磁場により流体（溶融塩）や配管壁（金属）の電位分布は変化する。壁の電位が変化すると、腐食速度が影響を受けるため、電磁気学をもとにした詳しい解析を行う。マクスウェル方程式から導出を始めるが、数式の詳細な変形は、報告[26]に詳しい。

ブランケットにおいて、磁場は一様で時間変化が無いとする。マクスウェル方程式のうち、次の3式を使用する。

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (5-34)$$

$$\nabla \times \frac{1}{\mu} \mathbf{B} = \mathbf{i}, \quad (5-35)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (5-36)$$

ここで、 $\nabla \times$ はベクトル場の回転、 $\nabla \cdot$ はベクトル場の発散、 $\mathbf{E}$ は電場、 $\mathbf{B}$ は磁束密度、 $\mu$ は透磁率、 $\mathbf{i}$ は電流密度であり、変位電流は無視した。また、電荷保存については、オームの法則とローレンツ力を考え、

$$\mathbf{i} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (5-37)$$

ここで、 $\sigma$ は導電率、 $\mathbf{v}$ は流速である。流体中に誘起する電流が、核融合炉磁場へ及ぼす影響は無視できるほど小さく、壁は静止しているので、系内の電位および電流密度分布を求めるための基礎方程式は、

$$\nabla^2 \phi_{ms} = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{v}), \quad (5-38)$$

$$\nabla^2 \phi_w = 0. \quad (5-39)$$

ただし、 $\phi_{ms}$ は流体中のポテンシャル、 $\phi_w$ は配管壁中のポテンシャルである。

図5-10に示すように、今回は計算の都合上内径 $a$ 、外径 $b$ の円筒管を考え、流体は流速 $v$ で管軸中心に軸対称かつ紙面垂直方向に流れ、この流れに直交するように空間的に無限に一様な磁束密度 $B$ が印加されているとする。図5-11に電位分布のモデルを示す。このとき、各電流密度は次のようにかかる。

$$i_1 = -\sigma_{ms} \nabla \phi_{ms}(r)|_{r=a}, \quad (5-40)$$

$$i_2 = \frac{1}{\tau} (\phi_{ms}(a) - \phi_w(a) + \phi_N), \quad (5-41)$$

$$i_3 = -\sigma_w \nabla \phi_w(r)|_{r=a}. \quad (5-42)$$

ただし、電流密度の発散や管壁外への漏洩は無いものとして、

$$i_1 = i_2 = i_3, \quad (5-43)$$

$$0 = -\sigma_w \nabla \phi_w(r)|_{r=b}.$$

$\tau$ は過電圧が小さい場合に分極抵抗と同等と考えられ、

$$\tau = \frac{RT}{i_0 z F}. \quad (5-44)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $i_0$  は交換電流密度、 $z$  は溶出価数、 $F$  はファラデー定数である。また、 $\phi_N$  はネルンストの式で規定される電位とする。

$$\phi_N = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}. \quad (5-45)$$

ここで、 $E^0$  は標準電極電位、 $a_O$  は酸化体の活量、 $a_R$  は還元体の活量である。

これらを踏まえて、式(5-38)と式(5-39)を解くと次の通りである<sup>2</sup>。

$$\phi_{ms}(a) = a\bar{v}_a B \frac{1}{1+Z} \sin \theta + \phi_{ms}^0, \quad (5-46)$$

$$\phi_w(a) = a\bar{v}_a B \frac{Z}{1+Z} \frac{\sigma_{ms}}{\sigma_w} \frac{b^2 + a^2}{b^2 - a^2} \sin \theta + \phi_{ms}^0 + \phi_N, \quad (5-47)$$

$$\phi_w(b) = a\bar{v}_a B \frac{Z}{1+Z} \frac{\sigma_{ms}}{\sigma_w} \frac{2ba}{b^2 - a^2} \sin \theta + \phi_{ms}^0 + \phi_N. \quad (5-48)$$

ただし、 $\bar{v}_a$  は平均流速、

$$\bar{v}_a = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a 2\pi r v(r) dr, \quad (5-49)$$

$\theta$  は磁場に対する角度であり、 $Z$  は次のように定義される。

$$Z = \left( \frac{\tau \sigma_{ms}}{a} + \frac{\sigma_{ms}}{\sigma_w} \frac{b^2 + a^2}{b^2 - a^2} \right)^{-1}. \quad (5-50)$$

式(5-46)を踏まえると、磁場による溶融塩中の電位変動を与える項  $V_b$  は、

$$V_b = a\bar{v}_a B \frac{1}{1+Z} \sin \theta. \quad (5-51)$$

円管内径を代表長さとして、レイノルズ数  $Re$  で書き換えれば、

$$V_b = \frac{\mu B}{2\rho} \frac{1}{1+Z} \sin \theta Re. \quad (5-52)$$

ここで、粘性係数  $\mu$  と密度  $\rho$  については[27]、

$$\mu = 2.49 \times 10^{(-5 + \frac{1944}{T})} = 8.15 \times 10^{-3} \text{ [kg/(m} \cdot \text{s)]}, \quad (5-53)$$

$$\rho = 2579.3 - 0.6237T = 2097 \text{ [kg/m}^3\text{]}. \quad (5-54)$$

ブランケット流路は 0.01 から 0.1 m 程度の幅が予想されるため、 $a$  も高々 0.1 m 程度である。 $\bar{v}_a$  と  $B$  はそれぞれ 1 m/s と 10 T のオーダーが見込まれる。 $Z$  についてはまず、括弧内第 1 項について考える。 $\sigma_{ms} = 1.80 \times 10^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  (溶融 LiF-NaF-KF の場合[28]) であり、本実験でフッ化トリチウム濃度が 1 ppm のとき、 $i_0 \sim 10 \text{ A/m}^2$  となった<sup>3</sup>ことから、 $\tau = 3.3 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{m}^2$  と推定される。 $a \sim 0.1 \text{ m}$  とすれば、 $Z$  の括弧内第 1 項は、6 程度と見積もられる。一方

<sup>2</sup> 報告[26]における計算間違いは修正してある。

<sup>3</sup> 本論文では、交換電流密度が腐食電流密度とほとんど変わらないと考えている。

で、 $\sigma_w \sim 1 \times 10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$ （一般的なステンレス鋼）や  $\sigma_w \sim 2 \times 10^7 \Omega^{-1}m^{-1}$ （純タングステン）であるため、タングステン被覆の有無によらず、 $Z$ の括弧内第2項は  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  のオーダーとなる。したがって、 $0 < Z < 0.2$  と見込まれる。磁場に対する角度が  $\pi/2$  と  $3\pi/2$  のとき、式(5-52)はそれぞれ最大と最小をとるので、このときの値について吟味する。すなわち、

$$\text{Max}|V_b| = 1.62 \times 10^{-5} Re. \quad (5-55)$$

表 5-1 に  $500^\circ\text{C}$  の溶融 LiF-NaF-KF 中の標準電極電位を示す。溶融 LiF-NaF-KF の電位変動による懸念は、LiF-NaF-KF の分解によるフッ素ガスの発生である。しかしながら、フッ素発生の標準電極電位は求められていない。実験データの存在するのは、カリウムが析出する電位よりも  $3.79\text{ V}$  貴な電位までである。このことから、 $+3.79\text{ V}$  まではフッ素は発生しないと考えられる。よって、円管の場合には、 $3.79\text{ V}$  を式(5-55)へ代入して得た  $Re = 2.33 \times 10^5$  未満の流動条件が必要である。ただし、 $3.79\text{ V}$  の変化は極めて大きく、式(5-44)の近似が成立しない可能性があるため、この値は多くの誤差を含む可能性があり、注意が必要である。

一方で、金属は電位向上によって腐食速度が増加しうる。先程同様に考えれば、

$$V_b = \frac{\mu B}{2\rho} \frac{Z}{1+Z} \frac{\sigma_{ms}}{\sigma_w} \frac{b^2 + a^2}{b^2 - a^2} \sin \theta Re. \quad (5-56)$$

図 5-12 に示すようなブランケット流路について考えると、 $V_b$  が最大となるのは、 $a \sim 0.12\text{ m}$  および  $b \sim 0.13\text{ m}$  のときである。このとき、

$$|V_b| = 5.3 \times 10^{-9} Re. \quad (5-57)$$

一般的に  $Re < 10^7$  であるため、壁の電位変動は  $53\text{ mV}$  未満である。まず、溶解反応の種類については、表 5-1 を踏まえると  $0.1\text{ V}$  以上で変化するため、この電位変動によって変化はないと考えられる。次に、腐食速度について考える。JLF-1 鋼の腐食速度は、本研究の結果から、純鉄のものと等しかった。純鉄の腐食速度と電位変動の関係を表す限界電流を想定したバトラー・ボルマー式において、金属の溶出に関するのはアノード側であるから、電位変動による電流密度の変化は、本研究の結果を用いて次のように書ける。

$$i = \frac{\exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} V_b}{\frac{1}{i_{\text{cor}}} + \frac{1}{i_{\text{LA}}} \exp \frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} V_b} = \frac{\exp \frac{0.5 \times 2F}{RT} V_b}{\frac{1}{6\sqrt{C_{\text{HF}}}} + \frac{1}{230^4 \sqrt{C_{\text{HF}}}} \exp \frac{0.5 \times 2F}{RT} V_b}. \quad (5-58)$$

ここで、 $i_{\text{cor}}$  は腐食電流密度 [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]、 $i_{\text{LA}}$  はアノード限界電流密度 [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]、 $\alpha_1$  は電荷移動係数 [-]、 $z_1$  は溶出時の価数 [-]、 $F$  はファラデー定数 [ $\text{C}/\text{mol}$ ]、 $R$  は気体定数 [ $\text{J}/\text{K}/\text{mol}$ ]、 $T$  は溶融塩の温度 [ $\text{K}$ ]、 $C_{\text{HF}}$  はフッ化水素濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]である。フッ化トリチウム濃度が  $1\text{ ppm}$  のときは、 $C_{\text{HF}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{m}^3$  に相当するので、 $773\text{ K}$  における  $53\text{ mV}$  の電位変動による電流密度の変化は、

$$\frac{i}{i_{\text{cor}}} = 2.2. \quad (5-59)$$

したがって、無磁場と比べ最大  $2.2$  倍の腐食速度になることが想定される。

以上のことから、磁場が流動する溶融 LiF-NaF-KF と接する金属の腐食に及ぼす影響は未

解明であるものの、無磁場のときよりも減肉が加速されると推定される。この評価の妥当性を調査する実験が今後の課題である。

表 5- 1. 500°Cの溶融 LiF-NaF-KF 中の標準電極電位[29]。

電極系	$E^{\circ}_x (K) / V$	$E^{\circ}_x (Ni) / V$
K(I) / K(0)	0.00	-2.14
Ti(III) / Ti (0)	0.342	-1.798
Ti(IV) / Ti(0)	0.777	-1.363
Cr(III) / Cr(II)	1.260	-0.880
Cr(III) / Cr(0)	1.393	-0.747
Cr(II) / Cr(0)	1.459	-0.681
Fe(II) / Fe(0)	1.750	-0.390
Fe(III) / Fe(II)	1.940	-0.200
Ti(IV) / Ti(III)	2.082	-0.058
Pt (II) / Pt (0) ?	3.79	1.65

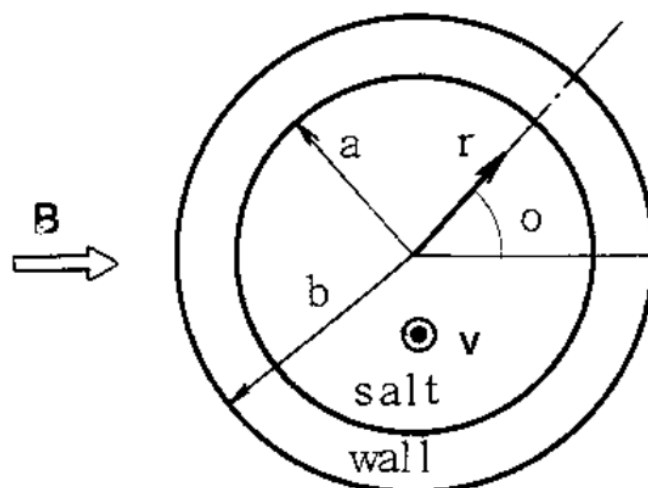


図 5- 10. 配管断面と座標系[26]。

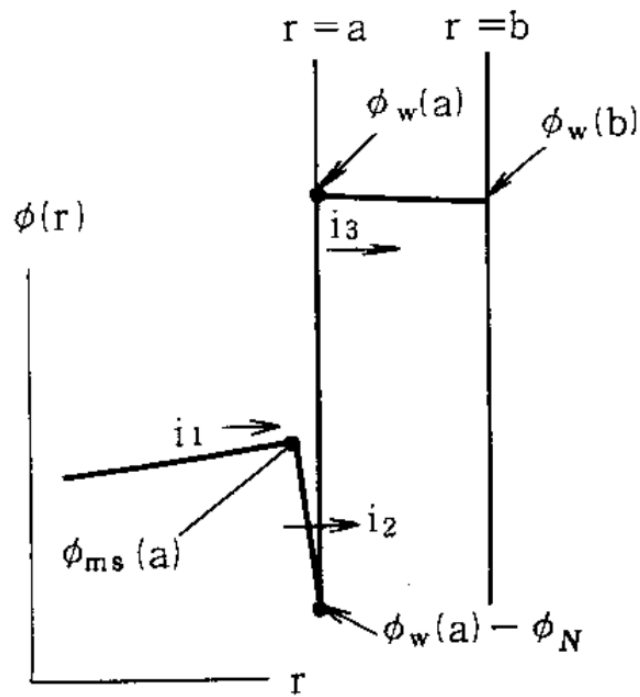


図 5- 11. 境界面における電位モデル[26]。

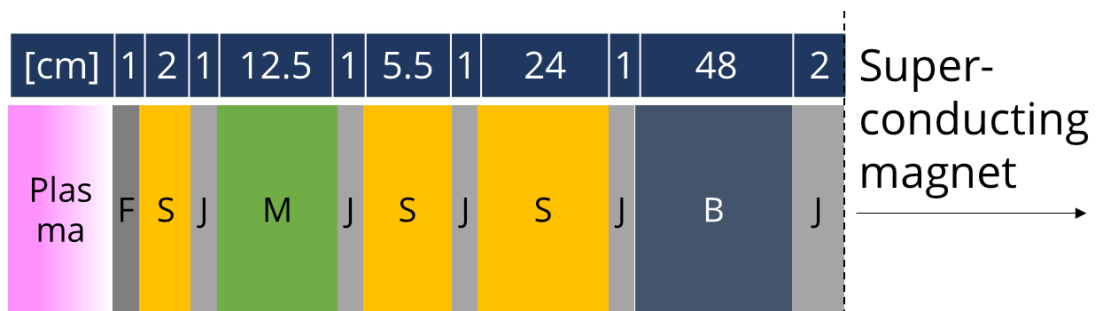


図 5- 12. プラズマに隣接するブランケットの小半径方向断面図の例。F は第一壁、S は熔融 LiF-NaF-KF、J は JLF-1 鋼、M は中性子増倍剤を含む熔融塩流路、B は放射線の遮蔽体。

## 5.6. 熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中での腐食の予測

本研究で得られた熔融 LiF-NaF-KF 中の腐食機構の一部は、他の熔融フッ化物塩中の腐食でも同様と考えられる。ここでは、最も研究されてきた熔融フッ化物塩である熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中の腐食機構について、本研究結果から推測する。

熔融 LiF-NaF-KF 中の純鉄や鋼の腐食は、フッ化水素の拡散に律速された。熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> は熔融 LiF-NaF-KF と化学的性質が類似しているため、熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中での純鉄や鋼の腐食も、フッ化水素の拡散に律速されると推測される。また、熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> においては自己拡散係数が Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, および F<sup>-</sup> で数倍異なるものの、熔融 LiF-NaF-KF のものと桁では変わらない[23]。よって、熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中においても、本研究で得た浸漬初期の腐食電流密度 ( $i_{\text{cor}}$ ) とフッ化水素濃度 ( $C_{\text{HF}}$ ) との関係  $i_{\text{cor}} = 6\sqrt{C_{\text{HF}}}$  がそのまま適用できると考えられる。さらに、この関係に基づいている流動場や磁場下における腐食挙動の考察についても、熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> と熔融 LiF-NaF-KF との化学的性質が類似しているために、そのまま適用できると考えられる。

一方で、熔融 LiF-NaF-KF 中の純タングステンと純ニッケルの腐食は、フッ化水素の拡散によっては律速されなかった。最表面の腐食生成物の化学種が腐食速度に影響した可能性が考えられるため、個別に腐食速度・形態・反応の解明が必要である。

腐食低減法のうち、Ti 微粒子については、TiF<sub>3</sub> の生成ギブズエネルギーが BeF<sub>2</sub> よりも高いため、熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中でも適用できると考えられる。一方で、Ti 流電陽極については、熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> 中における Ti の浸漬電位や溶解速度の確認が必要である。



## References

- [1] Y. Wang *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of ferritic steels in molten (Li,Na,K)F,” *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2) (2018) 1629–1639, <https://doi.org/10.20964/2018.02.14>.
- [2] T. Muroga *et al.*, “Tritium control for flibe/v-alloy blanket system,” *Fusion Science and Technology*, 52 (3) (2007) 682–686, <https://doi.org/10.13182/FST07-A1568>.
- [3] S. Fukada *et al.*, “Mass-transport properties to estimate rates of tritium recovery from flibe blanket,” *Fusion Science and Technology*, 41 (3 II) (2002) 1054–1058, <https://doi.org/10.13182/fst02-a22745>.
- [4] A. Sagara *et al.*, “Helical reactor design FFHR-d1 and c1 for steady-state DEMO,” *Fusion Engineering and Design*, 89 (9–10) (2014) 2114–2120, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.02.076>.
- [5] J. Yagi *et al.*, “Hydrogen solubility in FLiNaK mixed with titanium powder,” *Fusion Engineering and Design*, 98–99 (2015) 1907–1910, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.06.124>.
- [6] R. Nishiumi *et al.*, “Hydrogen permeation through fluoride molten salt mixed with Ti powder,” *Fusion Science and Technology*, 72 (4) (2017) 747–752, <https://doi.org/10.1080/15361055.2017.1347472>.
- [7] 相良明男, “核融合工学実験：世界最大級の超伝導3テスラ磁場下フリナック大型ループ設備の始動,” 2016.
- [8] H. Katsuta and K. Furukawa, “Diffusivity and solubility of hydrogen in molten fluoride texture (LiF-NaF-KF),” *Journal of Nuclear Materials*, 71 (2) (1978) 375–376, [Online]. Available: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:09385977](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:09385977).
- [9] A. San-Martin and F. D. Manchester, “The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1) (1987) 30–42, <https://doi.org/10.1007/BF02868888>.
- [10] T. Watanabe *et al.*, “Hydrogen recovery from metal particle dispersed salt by selective microwave heating,” *Fusion Engineering and Design*, 136 (2018) 1396–1399, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.021>.
- [11] A. Alamo *et al.*, “Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa,” *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 A (SPEC. ISS.) (2007) 54–59, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.166>.
- [12] A. Kimura, “Current status of reduced-activation ferritic/martensitic steels R&D for fusion energy,” *Materials Transactions*, 46 (3) (2005) 394–404, <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.394>.
- [13] T. Morimura *et al.*, “Void swelling of Japanese candidate martensitic steels under FFTF/MOTA irradiation,” *Journal of Nuclear Materials*, 239 (1–3) (1996) 118–125, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00466-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00466-7).
- [14] H. Greuner *et al.*, “Vacuum plasma-sprayed tungsten on EUROFER and 316L: Results of characterisation and thermal loading tests,” *Fusion Engineering and Design*, 75–79 (SUPPL.) (2005) 333–338, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.06.240>.
- [15] Y. Yahiro *et al.*, “Characterization of thick plasma spray tungsten coating on ferritic/martensitic steel F82H for high heat flux armor,” *Journal of Nuclear Materials*, 386–388 (C) (2009) 784–788, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.219>.
- [16] T. Nagasaka *et al.*, “Thermophysical properties and microstructure of plasma-sprayed tungsten coating on low activation materials,” *Fusion Science and Technology*, 56 (2) (2009) 1053–1057, <https://doi.org/10.13182/FST56-1053>.
- [17] L. Cai *et al.*, “Preliminary development of a conceptual first wall for DEMO,” *Nuclear Fusion*, 60 (9) (2020), <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab9f82>.
- [18] D. Mori *et al.*, “Underwater explosive welding of tungsten to reduced-activation ferritic steel F82H,” *Fusion Engineering and Design*, 89 (7–8) (2014) 1086–1090, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.12.038>.
- [19] N. Oono *et al.*, “Microstructures of brazed and solid-state diffusion bonded joints of tungsten with oxide dispersion strengthened steel,” *Journal of Nuclear Materials*, 417 (1–3) (2011) 253–256, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.004>.
- [20] T. Yamashita *et al.*, “Development of plasma-facing the Heat Removal Component with W and

- JLF-1 by the Advanced Brazing Technique,” *submitted to Fusion Engineering and Design*.
- [21] T. Tanaka *et al.*, “Tritium self-sufficiency and neutron shielding performance of self-cooled liquid blanket system for helical reactor,” *Fusion Science and Technology*, 47 (3) (2005) 530–534, <https://doi.org/10.13182/FST05-A738>.
  - [22] S. Sato and T. Nishitani, “Impact of armor materials on tritium breeding ratio in the fusion reactor blanket,” *Journal of Nuclear Materials*, 313–316 (SUPPL.) (2003) 690–695, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01587-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01587-8).
  - [23] H. O. Nam *et al.*, “First-principles molecular dynamics modeling of the molten fluoride salt with Cr solute,” *Journal of Nuclear Materials*, 449 (1–3) (2014) 148–157, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.014>.
  - [24] N. Umesaki *et al.*, “Self-diffusion of lithium, sodium, potassium and fluorine in a molten LiF + NaF + KF eutectic mixture,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77 (1) (1981) 169–175, <https://doi.org/10.1039/F19817700169>.
  - [25] 藤川重雄 *et al.*, 工学の基礎 流体力学. Kinokuniya company ltd., 2005.
  - [26] 加藤義夫 *et al.*, “溶融塩磁場化学効果 (II) (磁場中の溶融塩流における電位分布および分極特性) .pdf,” 1984.
  - [27] R. Serrano-López *et al.*, “Molten salts database for energy applications,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73 (2013) 87–102, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.07.008>.
  - [28] G. D. Robbins, “Electrical conductivity of molten fluorides A review,” (1968).
  - [29] The Electrochemical Society of Japan, *Handbook of Electrochemistry (in Japanese)*, 6th ed. Maruzen Publishing, 2013.

## 第 6 章 結論

この章では、第 5 章までに述べてきた内容を総括する。

核融合炉の溶融塩ブランケットの設計において、溶融塩中の不純物酸化剤（水分やフッ化トリチウム）による構造材料の腐食は、ブランケットの成立性に大きく影響する問題と認識されてきていた。本研究では、溶融 LiF-NaF-KF 中のフッ化水素による腐食について、腐食速度・形態・反応の解明と、その腐食抑制法の開発を目的とした。

溶融 LiF-NaF-KF とフッ化水素を使用できる電気化学測定装置を開発し、核融合炉構造材料の一つである低放射化フェライト鋼の JLF-1 鋼（組成：Fe-9Cr-2W）、低放射化バナジウム合金の NH2 合金（組成：V-4Cr-4Ti）を水分やフッ化水素を添加した溶融 LiF-NaF-KF 中で腐食させた。さらに、これらの腐食機構を詳細に調べるために、構成元素純金属である鉄、クロム、タングステン、バナジウム、およびチタンに加え、比較対象として純ニッケルや工業材料である SUS430（組成：Fe-17Cr）も腐食させた。

フッ化水素を添加していない溶融 LiF-NaF-KF 中における耐食性は、純タングステンが最高で純ニッケルに匹敵し、JLF-1 鋼、純鉄、純クロム、および純バナジウムが同程度で純ニッケルと比較すると低く、次いで NH2 で、さらに純チタンが最低であった（ $W \cong Ni > JLF-1 \cong Fe \cong Cr \cong V > NH2 > Ti$ ）。一般に溶融塩中での腐食は、材料表面へ到達した溶融塩内部の不純物酸化剤（ $H_2O$  や  $HF$  など）に起因するとされるので、耐食性の最も低かった純チタンについては、これら不純物酸化剤の除去元素としての適正が示唆された。

水分を添加した溶融 LiF-NaF-KF 中において、JLF-1 鋼の腐食原因の一つは、マルテンサイトラス境界におけるクロム富化  $M_{23}C_6$  析出物（ $M$  は Cr、Fe、W 等）の溶解であった。最表面に腐食生成物  $Fe_xO_y$ 、 $K_3[CrO_4]$ 、および  $K_2NaCrF_6$  が生成しており、これらの生成反応としては、 $xFe + yH_2O \rightarrow Fe_xO_y + yH_2$  と  $Cr + NaF + 5KF + 4H_2O \rightarrow K_3CrO_4 + K_2NaCrF_6 + 4H_2$  が考えられた。

フッ化水素含有溶融 LiF-NaF-KF 中において、純鉄、JLF-1 鋼、および SUS430 の浸漬初期の腐食電流密度（ $i_{cor}$ ）とフッ化水素濃度（ $C_{HF}$ ）との関係は、 $i_{cor} = 6\sqrt{C_{HF}}$  であった。これにより、溶融塩中の溶存フッ化水素濃度に対する材料の腐食速度の定量的な説明に世界で初めて成功した。フッ化水素腐食の律速過程には、固液界面におけるフッ化水素（または水素イオン）の拡散が関係しており、合金の組成は無関係であった。純タングステンや純ニッケルは純鉄の 10 分の 1 未満腐食速度を示した。純クロムの腐食速度は安定しなかったが、測定中に最大で純鉄の 1000 倍速い腐食速度を示した。JLF-1 鋼の腐食原因の一つは、旧オーステナイト粒界における  $M_{23}C_6$  析出物の溶解であった。最表面に腐食生成物  $K_2NaCrF_6$  が生成しており、この生成反応としては、 $2Cr + 2NaF + 4KF + 6HF \rightarrow 2K_2NaCrF_6 + 3H_2$  が考えられた。

水分による腐食形態は、NH2、純タングステン、純バナジウム、純チタン、および純ニッ

ケルは均一腐食、JLF-1 鋼はマルテンサイトラス境界の腐食、純鉄は粒界腐食、そして純クロムは孔食であった。JLF-1 鋼については、ラス境界（低傾角粒界）と旧オーステナイト粒界（高傾角粒界）の腐食は同程度であった。一方で、フッ化水素による腐食形態は、JLF-1 鋼、純鉄、SUS430、NH<sub>2</sub>、純鉄、純バナジウム、および純ニッケルの腐食形態は粒界または境界腐食、純タングステンのみが均一腐食であった。JLF-1 鋼については、旧オーステナイト粒界がラス境界よりも選択的に腐食した。以上より、フッ化水素は水分よりも局部腐食を引き起こしやすいと分かった。

腐食制御の観点からは、局部腐食よりも均一腐食の方が好ましい。本研究では、フッ化水素の方が水分よりも局部腐食が深刻であったことから、ブランケットで生成したフッ化水素のその場除去法の確立がより重要であると判断した。フッ化水素含有 LiF-NaF-KF 腐食実験の結果から、JLF-1 鋼の腐食速度を構造材料としての許容範囲である 0.1 mm/year 以下にするためには、LiF-NaF-KF 中のフッ化水素同位体濃度を  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  (0.03 ppm に相当) 未満にすれば良い。一方で、先行研究によれば、トリチウム透過抑制と燃料回収の両方が成り立つトリチウム濃度は 1 ppm 程度とされてきた。よって、生成されたほとんどのトリチウムがフッ化トリチウムの形態を取るようなフッ化トリチウム濃度が高い際にも、腐食速度が許容範囲を超えず、腐食形態が均一腐食に近づく腐食抑制法の開発が必要である。本研究では、不純物酸化剤の除去元素としての適正が示唆された純チタンと、フッ化水素への耐食性の高かった純タングステンに着目し、腐食抑制法として、チタン微粒子混合、チタン流電陽極、およびタングステン被覆を提言した。

チタンを使用する前者 2 つについては原理実証実験を行った。SUS430 のフッ化水素腐食速度は、LiF-NaF-KF への 0.50 wt% の純チタン粉末の混合により 10 分の 1 に低下した。純チタン添加量が多いほど、フッ化水素腐食は抑制された。また、LiF-NaF-KF 中へ純チタン板と SUS430 板とを同時に浸漬した場合は、単独で浸漬した場合に比べ、SUS430 の腐食速度は 3 分の 1 に低下した。さらに、SUS430 と純チタン板とを電氣的に接触した場合には、純チタン板の腐食速度が増加した一方で、SUS430 の粒界腐食が抑制され、腐食形態が均一腐食に変化した。

以上のように、フッ化水素含有溶融 LiF-NaF-KF 中という核融合炉ブランケットに特有の環境における構造材料の浸漬初期の腐食速度・形態・反応を解明した。さらに、チタンやタングステンを駆使した溶融塩ブランケットの腐食抑制に見通しを得た。今後は、浸漬時間に応じた腐食機構の違いについて調査が必要であり、本研究で開発した装置・手法の応用が期待される。また、これら腐食機構の一部は、流動場や磁場下では挙動が異なると推測した。したがって、溶融塩ブランケット成立のために、このような環境を模擬した実験による腐食機構の一層の調査が望まれる。

## 謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆に際し、多くの方々のご助言・ご協力を賜りました。以下に簡単ではございますが、感謝の意を示したく存じます。

相良明男名誉教授（総合研究大学院大学、核融合科学研究所）におかれましては、私を北海道から土岐へと導いてくださるとともに、十分な研究環境を準備してくださいました。また、世界に先駆けて熔融塩ブランケットのコンセプトを提唱し、国内外のプロジェクトを引率しておられました。その御姿は大変印象的で、今後は是非とも模倣したく存じます。

長坂琢也教授（総合研究大学院大学、核融合科学研究所）におかれましては、路頭に迷っていた私に主任指導教員となって機会を与えてくださいました。また、私が自分なりの研究の取り組み方を身に着ける際に、多くを寛大に許容してくださいました。材料に関する日々の深い議論からは、多くの学びを得ることができました。

八木重郎講師（京都大学）におかれましては、実験装置の工面や研究の方向性を決定づけてくださいました。度重なる無茶な議論にも快く応じてくださいました。

田中照也准教授（核融合科学研究所）におかれましては、5年間一貫してご指導賜りました。中性子計算に関する多くを学ばせていただきました。

申晶潔助教（総合研究大学院大学、核融合科学研究所）におかれましては、副指導教員として、実験の補助のみならず、構造材料に関する多くの議論をさせていただきました。

渡邊崇准教授（同志社大学）および熊谷公紀研究員（量子科学研究開発機構）におかれましては、実験やゼミを通して、熔融塩について深く議論させていただきましたとともに、公私ともに大変お世話になりました。

後藤琢也教授および鈴木祐太博士課程大学院生をはじめとした同志社大学の研究グループの皆様におかれましては、当初部外者でありました私を丁重に歓迎していただき、また、実験環境の整備・実験の補助につきまして多くのご配慮を頂戴しました。

能登裕之助教、浜地志憲助教、小林真助教、永田大介様、齋藤千貴博士大学院生をはじめとした核融合科学研究所の核融合システム研究系にご所属の皆様におかれましては、学術的内容のみならず、研究者という存在について、ことさらに議論させていただき、また、多くのご意見を賜りました。精神的な強さを身に着けることができたことと自負しております。

大学院連携系の皆様、カウンセラーの成田有子様、および図書室の皆様におかれましては、変わることなく日々優しく接していただきました。大変心の支えとなりました。

黄波准教授（中山大學）、Paul Barron 博士大学院生（マンチェスター大学）、Adam Fisher 博士大学院生（プリンストンプラズマ物理研究所）、馬冰博士大学院生（総合研究大学院大学）、および総合研究大学院大学や連携大学院のご所属の学生の皆様におかれましては、公私ともに大変お世話になりました。

最後に、私が辛く精神的に苦しかった際にも、常に励ましてくれた両親、各地から見守ってくれた親友と、絶やさず笑顔でいつも隣に居てくれた大親友の parchou に敬意を表します。

## 付録 A 準定常状態での電位の時間変化

本付録では、長時間浸漬における電位変化の解析のために使用した数式変形を説明する。純鉄、純タングステン、および JLF-1 鋼の浸漬電位は、時間に対し特徴的に推移した。このこととネルンストの式との関連付けを行う。ネルンストの式は、定常状態でのみ成り立つ式である。一方、腐食の進行は極めて緩やかで、ほとんど定常状態に近い（準定常状態）と考えられる。したがって、ネルンストの式が常に成立するものとして、以下では議論する。

いま、金属 M のイオンが  $M^{z_1+}$  と  $M^{z_2+}$  で安定であるとする。このとき、考えられる平衡反応は、式(A-1)または(A-2)のいずれかとする。



水素イオンと M の反応は、



この反応速度  $v$  [mol/m<sup>3</sup>/s] が、溶存水素イオン濃度  $C_{H^+}$  [mol/m<sup>3</sup>] に比例するなら、

$$v = \frac{dC_{M^{z_1+}}}{dt} = k C_{H^+}, \quad (A-4)$$

ただし、 $C_{M^{z_1+}}$  [mol/m<sup>3</sup>] は  $M^{z_1+}$  の濃度、 $t$  [s] は浸漬時間、 $k(>0)$  [s<sup>-1</sup>] は式(A-3)の反応速度定数である。 $C_{H^+}$  が一定なら、定数  $v_0(>0)$  を用いて、次の通りである。

$$v = v_0. \quad (A-5)$$

### A.1. 電位が時間に比例して増加する場合

本実験では、純鉄や JLF-1 鋼の結果が該当する。

電位  $E$  [V] の時間変化は、定数  $\delta$  を用いて、次のように書ける。

$$\frac{dE}{dt} = \delta. \quad (A-6)$$

まず、式(A-1)が律速過程であると仮定する。固体の活量を 1 としてネルンストの式は、

$$E = E^\phi + \frac{RT}{z_1 F} \ln C_{M^{z_1+}}, \quad (A-7)$$

ここで、 $E^\phi$  [V] は式量電位である（式量電位には具体的な物理的意味を付与可能である[1]が、ここでは「定数である」という性質のみで十分である）。式(A-7)を  $t$  で微分して、

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{z_1 F} \frac{1}{C_{M^{z_1+}}} \frac{dC_{M^{z_1+}}}{dt}. \quad (A-8)$$

式(A-5)と(A-6)を代入して、 $C_{M^{z_1+}}$  について解くと、

$$C_{M^{z_1+}} = \frac{RT}{z_1 F} \frac{\delta}{v_0}. \quad (\text{A- 9})$$

ところが、式(A- 9)を  $t$  で微分すると、次のようになる。

$$\frac{dC_{M^{z_1+}}}{dt} = 0. \quad (\text{A- 10})$$

これは、腐食が全く進行しなくなることを意味するが、実際には時間とともに腐食量が増加するため、現実には反する。

そこで、式(A- 2)が律速過程であると仮定する。 $M^{z_1+}$ の濃度の時間変化を考えると、

$$\frac{dC_{M^{z_1+}}}{dt} = kC_{H^+} - \frac{dC_{M^{z_2+}}}{dt} = v_0 - \frac{dC_{M^{z_2+}}}{dt}, \quad (\text{A- 11})$$

ただし、 $C_{M^{z_2+}}$  [mol/m<sup>3</sup>] は  $M^{z_2+}$ の濃度である。両辺を  $[0, t]$  で積分し、初期濃度を 0 [mol/m<sup>3</sup>]として移項すると、

$$C_{M^{z_1+}} + C_{M^{z_2+}} = v_0 t. \quad (\text{A- 12})$$

一方で、ネルンストの式は、

$$E = E^\phi + \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln \gamma(t), \quad (\text{A- 13})$$

ただし、変数  $\gamma(t)$  は次の通りである。

$$\gamma(t) = \frac{C_{M^{z_2+}}}{C_{M^{z_1+}}}. \quad (\text{A- 14})$$

式(A- 13)を  $t$  で微分して、式(A- 6)を代入すると、

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \frac{1}{\gamma(t)} \frac{d\gamma(t)}{dt} = \delta. \quad (\text{A- 15})$$

式(A- 15)を  $[0, t]$  で積分すると、

$$\gamma(t) = \gamma(0) + \exp \frac{(z_2 - z_1)F\delta t}{RT} - 1. \quad (\text{A- 16})$$

$\gamma(0)$ は、式(A- 14)の定義に従えば不定である。そこで、 $M^{z_2+}$ が初めに生成する前に少なくとも 1 つの  $M^{z_1+}$ が生成している必要があると仮定する。 $M^{z_1+}$ が初めて生成する時間を 0、 $M^{z_2+}$ が初めて生成する時間を  $t_1$ 、その時の  $M^{z_2+}$ の濃度を  $c (> 0)$  とすると、

$$0 < t < t_1, \quad (\text{A- 17})$$

ならば、

$$\frac{C_{M^{z_2+}}}{C_{M^{z_1+}}} = \frac{0}{v_0 t} = 0 < \frac{c}{v_0 t_1}. \quad (\text{A- 18})$$

すなわち、 $t = 0$  近傍では、 $C_{M^{z_2+}}$ の方が  $C_{M^{z_1+}}$ よりも収束が速いと考えられる。したがって、次を定義する。

$$\gamma(0) \equiv \lim_{t \rightarrow 0} \frac{C_{M^{z_2+}}}{C_{M^{z_1+}}} = 0. \quad (\text{A- 19})$$

また、式(A-12)と(A-14)から、

$$C_{M^{z_1+}} = \frac{v_0 t}{1 + \gamma(t)}, \quad (\text{A-20})$$

$$C_{M^{z_2+}} = \frac{v_0 t \gamma(t)}{1 + \gamma(t)}. \quad (\text{A-21})$$

式(A-16)と(A-19)とを代入して次式を得る。

$$C_{M^{z_1+}} = v_0 t \exp\left(-\frac{(z_2 - z_1)F\delta t}{RT}\right), \quad (\text{A-22})$$

$$C_{M^{z_2+}} = v_0 t \left(1 - \exp\left(-\frac{(z_2 - z_1)F\delta t}{RT}\right)\right). \quad (\text{A-23})$$

長時間経過後、すなわち  $t \rightarrow \infty$  とすると、式はそれぞれ、

$$C_{M^{z_1+}} = 0, \quad (\text{A-24})$$

$$C_{M^{z_2+}} = v_0 t, \quad (\text{A-25})$$

となる。このことは、反応が実質、



に一本化されることを意味する。

## A.2. 電位が時間に無関係に一定である場合

本実験では、純タングステンの結果が該当する。

電位  $E$  の時間変化は、次のように書ける。

$$\frac{dE}{dt} = 0. \quad (\text{A-27})$$

まず、式(A-1)が律速過程であると仮定すると、上記と全く同様に、

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{z_1 F} \frac{1}{C_{M^{z_1+}}} \frac{dC_{M^{z_1+}}}{dt}. \quad (\text{A-8})$$

よって、

$$\frac{RT}{z_1 F} \frac{v_0}{C_{M^{z_1+}}} = 0. \quad (\text{A-28})$$

左辺は0以上であるため、この式は不適である。ただし、 $v_0$ が非常に小さい、すなわち腐食がほとんど起こっていない場合には近似的に成立する。

次に、式(A-2)が律速過程であると仮定すると、式(A-15)より、

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \frac{1}{\gamma(t)} \frac{d\gamma(t)}{dt} = 0. \quad (\text{A-29})$$

すなわち、



$$\frac{C_{M^{z_2+}}}{C_{M^{z_1+}}} = \text{Const.} (\equiv \gamma_c). \quad (\text{A-30})$$

よって、次のようであれば成立する。

$$C_{M^{z_1+}} = \frac{v_0 t}{1 + \gamma_c}, \quad (\text{A-31})$$

$$C_{M^{z_2+}} = \frac{v_0 t \gamma_c}{1 + \gamma_c}. \quad (\text{A-32})$$

ところが、純タングステンの場合は、 $M^{z_2+}$ にあたる  $\text{WF}_6$  が気体であり、熔融  $\text{LiF-NaF-KF}$  中である溶解度を持つため、式(A-32)で規定される濃度には上限がある。一旦溶解度に達すると、 $M^{z_2+}$ の時間変化は、

$$\frac{dC_{M^{z_2+}}}{dt} = v_0 - \frac{dC_{M^{z_1+}}}{dt} - v_g = 0. \quad (\text{A-33})$$

ここで、 $v_g$  は  $\text{WF}_6$  が気体となって熔融  $\text{LiF-NaF-KF}$  外へ出ていく速度である。 $M^{z_2+}$ の濃度が上限に達した時間を 0 として、両辺を  $[0, t]$  で積分すると、

$$C_{M^{z_1+}} = C_1 + (v_0 - v_g)t. \quad (\text{A-34})$$

ここで、 $C_1$  は、 $M^{z_2+}$ が溶解度に達した際の  $M^{z_1+}$ の濃度で一定値である。式(A-30)を満たすためには、 $v_0 = v_g$  であればよい。この場合は実質的に式(A-1)の溶解のみが常に生じていることになる。

以上より、長時間経過後の律速過程は、式(A-1)であると考えられる。

### A.3. 電位が振動する場合

本実験では純クロムの結果が該当する。

式(A-1)と(A-2)の反応が交互に律速過程になったと考えられる。このときネルンストの式は2つ成立し、次の通りである。

$$E = E^\phi + \frac{RT}{z_1 F} \ln C_{M^{z_1+}}, \quad (\text{A-35})$$

$$E = E^\phi + \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln \frac{C_{M^{z_2+}}}{C_{M^{z_1+}}}. \quad (\text{A-36})$$

## 付録 B フッ化水素の溶融 LiF-NaF-KF 中でのヘンリー定数

溶融フッ化物塩中のヘンリー定数は、透過試験と組み合わせて行われてきた。本研究では、より簡便なスラリー滴定により、フッ化水素の溶融 LiF-NaF-KF 中での大まかなヘンリー定数の導出を試みた。

図 B-1 に実験体系の概略図を示す。実験手順は次の通りである。

01. フッ化水素（分圧  $p = 4.8 \text{ kPa}$ ）が添加されているアルゴンガスを  $500^\circ\text{C}$  の溶融 LiF-NaF-KF 中へ流動させた。

02. 流動後のガスをイオン交換水へバブリングさせた。

(ア) フッ化水素の水への溶解度は十分大きく、すべてイオン交換水へ溶解する。

03. 任意の時間、フッ化水素の溶解しているイオン交換水を  $0.1 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、単位時間当たりのフッ化水素の溶解量を求めた。

(ア) フッ化水素と水酸化ナトリウム水溶液の反応式は次式としている。



04. 単位時間当たりのフッ化水素溶解量が一定になったら、ガスの流動を終了し、LiF-NaF-KF を冷却した。

05. LiF-NaF-KF が室温になったら、LiF-NaF-KF を粉砕して、その破片の一部の重量を測定した。LiF-NaF-KF の密度からこの破片の体積を計算した。

06. この破片を  $70^\circ\text{C}$  のイオン交換水へ入れ、破片が観察できなくなるまで攪拌して、スラリー状に溶解させた。

07. このスラリーを含むイオン交換水をフッ化水素の溶解しているイオン交換水を  $0.1 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、LiF-NaF-KF 中のフッ化水素量を求めた。

08. このフッ化水素量を求めた体積で除した値を LiF-NaF-KF 中のフッ化水素濃度  $C$  とした。この濃度  $C [\text{mol/m}^3]$  とフッ化水素分圧  $p [\text{Pa}]$  から、ヘンリー定数  $k_H [\text{mol/m}^3/\text{Pa}]$  を求めた。

(ア) ヘンリーの法則は次の通りである。

$$C = k_H p. \quad (\text{B-2})$$

表 B-1 に得られた LiF-NaF-KF 中のフッ化水素濃度を示す。これらより、溶融 LiF-NaF-KF 中のフッ化水素濃度は、 $22 \sim 26 \text{ mol/m}^3$  と求めた。したがって、 $4.8 \text{ kPa}$  のフッ化水素分圧における  $500^\circ\text{C}$  のヘンリー定数は、次の通りである。

$$k_H = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^3\text{Pa}). \quad (\text{B-3})$$

この値については、第 1 章で述べたように、LiF-NaF-KF 中での TF や  $\text{H}_2$  のヘンリー定数の値と同程度であった。また、LiF-BeF<sub>2</sub> 中でのヘンリー定数よりも 1 桁大きかった。

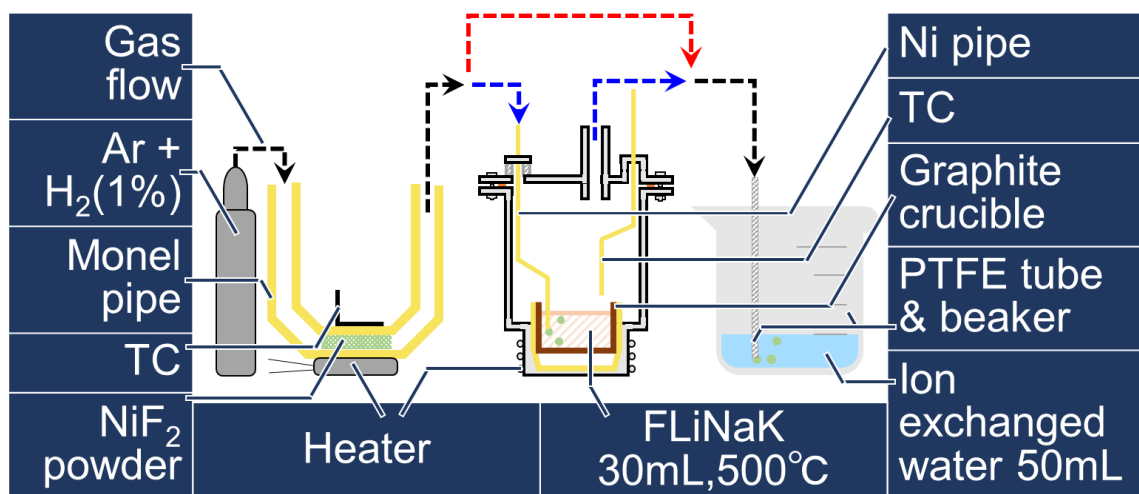


図 B-1. フッ化水素のヘンリー定数の測定体系。赤点線はガス分圧の測定に使用。青点線は溶解 LiF-NaF-KF へのフッ化水素の添加に使用。

表 B-1. LiF-NaF-KF 破片の重量と含有フッ化水素濃度。体積の算出には密度[2]を使用。

FLiNaK	重量	消費 NaOH =溶存 HF	体積	HF 濃度
	[g]	<sup>-6</sup> [10 mol]	<sup>-6 3</sup> [10 m ]	<sup>3</sup> [mol/m ]
測定 1	3.1859	34.8	1.56	22.0
測定 2	2.5836	32.6	1.28	25.5

## 付録 C 溶融塩ブランケットのトリチウム増殖率

本付録では、タングステンが中性子経済へ及ぼす影響を調査した。タングステン、燃料増殖材や中性子増倍材と本来衝突するはずだった中性子と相互作用するため、その存在がブランケットのトリチウム増殖率 (Tritium Breeding Ratio; TBR) に影響を及ぼす。タングstenは、最も生じやすい(n,2n)反応により TBR を増加させる[3]一方で、中性子の吸収により TBR を低下させる[3, 4]。

あるブランケット体系について、タングステンの存在が TBR に及ぼす影響を計算コード Monte Carlo N-Particle Transport Code (MCNP) 6.1 [5] と核データ Japanese Evaluated Nuclear Data Library 4.0 [6] により計算した。トラス型のプラズマ全体をブランケットが覆う仮定により、計算を単純化した。プラズマは、大半径 14.0 m、小半径 1.8 m、平均中性子壁負荷  $1.5 \text{ MW/m}^2$  と、核融合炉概念設計案の一つ FFHR シリーズをモデルにした[3]。図 C-1 に溶融塩の流路を含むプラズマ小半径方向の計算ジオメトリの詳細を示す。中性子増倍材として純ベリリウムを使用した場合と純鉛を使用した場合とでは、TBR を最大化する構造が異なるため、それぞれで TBR が最大になるよう 2 通りのジオメトリを使用した。第一壁は、計算条件に応じて、JLF-1 鋼 100%か、流路側の JLF-1 鋼の一部をタングステンに置き換えて、JLF-1 鋼 80%とタングステン 20%とした。増殖材 (溶融塩) 位置には、LiF-NaF-KF 80 wt%と支持のための JLF-1 鋼 20 wt%とした。遮蔽体には、JLF-1 鋼 70 wt%と  $\text{B}_4\text{C}$  30 wt%の組み合わせが 95%含まれ、他方で冷却材のヘリウムが 5%含まれるものとした。リチウムは濃縮により  $^6\text{Li}$  が 90%含まれ、 $^7\text{Li}$  が 10%含まれるものとした。超伝導コイルにおける中性子フラックスが、 $1.0 \times 10^{10}$  個/ $\text{cm}^2$  以下となることを境界条件とした。これは、30 年間運転した際に、中性子照射によって引き起こされる超伝導コイルの臨界電流の低下を 20%以内に収めるためである[7]。各材料の組成は次のように定義した。JLF-1 鋼: Fe 89 wt%, Cr 9 wt%, W 2 wt%。LiF-BeF<sub>2</sub>: LiF 57 mol%, BeF<sub>2</sub> 43 mol% (この組成は一般的な共晶塩 FLiBe と異なり、融点と粘度の関係から最適化された値である)。LiF-NaF-KF: LiF 46.5 mol%, NaF 11.5 mol %, KF 42.0 mol%。なお、溶融 LiF-NaF-KF や LiF-BeF<sub>2</sub> と金属ベリリウムとの接触は腐食低減の観点から好ましいため想定してもよいが、500°Cで液体であり取り扱いが難しくなる鉛との接触 (溶融塩と液体金属の二相流) は想定していない。溶融塩の位置における支持構造には、溶融塩と鉛を分断する隔壁が存在するものとする。

表 C-1 に計算結果を示す。広く設計で用いられてきた増殖材 LiF-BeF<sub>2</sub> と増倍材純ベリリウムの組み合わせでは、局所 TBR<sup>1</sup>が 1.30 に到達した。一般的な目標である 1.15 を超えたことから、溶融塩のブランケットシステムが成立しうることを改めて確認できた。一方で、

<sup>1</sup> 局所という表現は、プラズマとブランケットを同心円状の無限円筒として、その断面方向の輸送方程式を解いた旧来の解析方法に由来する。現代では、モジュール間ギャップや加熱・計測ポート、ダイバータ開口部等を考慮せずに、ブランケット層がプラズマ全体を完全に覆った場合のトリチウム生成量から算出した値を指す。もちろん、トリチウム回収系に至るまでのトリチウム透過等の影響も含まれていない。

増殖材 LiF-NaF-KF と増倍材純鉛の組み合わせでは、局所 TBR は 1.13 と目標値をやや下回った。TBR の向上には、JLF-1 鋼の使用量低下が有効（仮に、増殖材位置の JLF-1 鋼を 10 wt% すると TBR は 1.16 にまで向上した）と考えられ、今後の詳細構造設計における課題の一つである。なお、増倍材を使用しない場合は、局所 TBR は 0.86 と目標値を大幅に下回った。このことから、増殖剤 LiF-NaF-KF の使用においては増倍材が必須であり、また、増倍材により 30% も局所 TBR が向上したことがわかる。第一壁において 10 mm の JLF-1 鋼のうち、熔融塩側の 2 mm をタングステンに変更した場合の局所 TBR は 1.13 で、変更前と変わらない結果であった。このことから、増殖材 LiF-NaF-KF と増倍材純鉛の使用において、2 mm のタングステンの使用では、タングステンによる中性子の増倍効果と吸収効果が相殺し、局所 TBR へ影響しないことが示された。

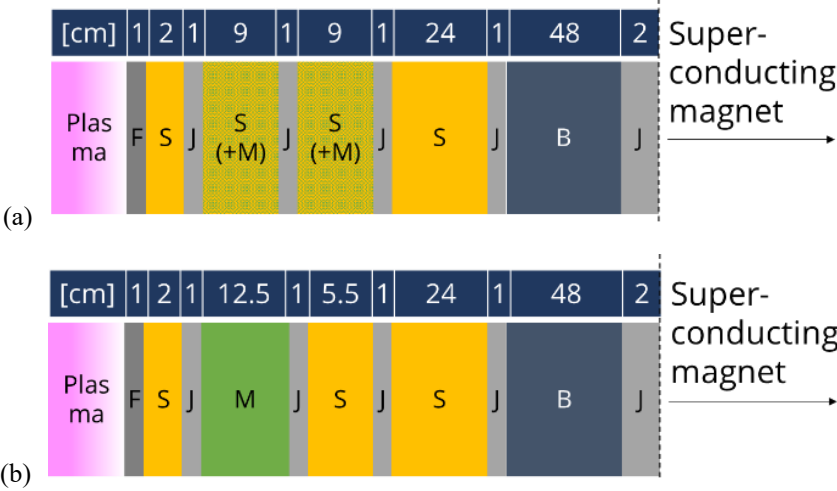


図 C-1. MCNP 6.1 で使用したプラズマ小半径方向の計算ジオメトリ。中性子増倍材を使用しなかった場合とベリリウムを使用した場合 (a) および鉛を使用した場合 (b)。F は第一壁で JLF-1 鋼または JLF-1 鋼とタングステン、S は熔融 LiF-BeF<sub>2</sub> または LiF-NaF-KF、J は JLF-1 鋼、M は中性子増倍剤（ベリリウムまたは鉛）、B は放射線の遮蔽体（JLF-1 鋼、炭化ホウ素、およびベリリウム）。

表 C-1. MCNP 6.1 により図 C-1 のジオメトリにて計算された熔融塩ブランケットの局所 TBR。

First wall	Coolant ( <sup>6</sup> Li 90%)	Neutron Multiplier	Local TBR
JLF-1	FLiBe	Be	1.30
JLF-1	FLiNaK	Pb	1.13
JLF-1/W	FLiNaK	Pb	1.13
JLF-1	FLiNaK	(None)	0.86

## 付録 D ブランケットの壁の厚さに関する議論

本論文では、ブランケット構造材料の腐食機構のみを取り扱った。第 5 章においては、腐食しろと溶存フッ化水素濃度との関係を述べた。しかしながら、壁の厚さは腐食の観点のみでは決定できない。ブランケットの成立を考えるためには、他に熱伝達、熱応力、TBR 等を絡めた議論が少なくとも必要である。とはいえ、この手の内容は学術研究というよりはケーススタディに近くなるため、本論中で述べるべきではないと判断した。以下に示す内容も、ブランケット設計の一例であり、筆者自身は様々な種類のブランケットが存在してよいと考えている。

核融合炉としては、発電所クラスの 3 GW 級を想定した。トーラス状のプラズマにおいて、大半径  $R = 14 \text{ m}$  および小半径  $a = 1.8 \text{ m}$  とする<sup>2</sup>と、プラズマの表面積は約  $1 \times 10^3 \text{ m}^2$  となった。プラズマ全体をブランケットが覆うものとする、平均中性子壁負荷は  $1.5 \text{ MW/m}^2$  程である。

### D.1. ブランケットに生じる熱

第一壁表面には、プラズマから生じた中性子が飛来し、制動放射による熱流束を受ける。中性子はこの時点では熱流束と考えず、材料と衝突した際に核発熱を生じさせて運動エネルギーを失うものとする。

核発熱については、中性子計算により求める。図 D-1 に想定したブランケットの小半径方向断面を示す。ブランケットの材料である LiF-NaF-KF は  $\text{LiF} : \text{NaF} : \text{KF} = 46.5 : 11.5 : 42.0 \text{ mol\%}$ 、JLF-1 は  $\text{Fe} : \text{Cr} : \text{W} = 89 : 9 : 2 \text{ wt\%}$  とした。第一壁は JLF-1 鋼 100vol% または  $\text{W} = 100\text{vol\%}$  とした。中性子増倍材は計算に含めていない。遮蔽体は、遮蔽構造 :  $\text{He} = 95 : 5 \text{ wt\%}$  とし、遮蔽構造は、JLF-1 鋼 :  $\text{B}_4\text{C} = 70 \text{ wt\%} : 30 \text{ wt\%}$  とした。このジオメトリ[3]について、計算コード MCNP 6.1 および核データ JENDL 4.0 を用いて中性子計算を行った。ここで、超伝導コイルにおける中性子フラックスが、 $1.0 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^2$  以下となることを境界条件とした。これは、30 年間運転した際に、中性子照射によって引き起こされる超伝導コイルの臨界電流の低下を 20% 以内に収める[7]ためである。

図 D-2 に、中性子計算を行って得た核発熱分布を示す。中性子や放射線による核発熱は、JLF-1 鋼第一壁の場合もタングステン第一壁の場合も距離に対して指数関数的に減少した。第一壁前面の核発熱は、JLF-1 鋼の方がタングステンよりも一桁大きかった。このことから、第一壁に生じる熱の発生を低減するために、プラズマ側へのタングステン被覆が有効であることがわかる。

制動放射については、理論的に推定する。放射源の単位体積から単位の間、立体角、振動数区間あたりに放射される光子のエネルギーである放射係数  $\varepsilon^{\text{ff}}$  [ $\text{W/m}^3$ ] を全振動数[8, 9]について積分すると、

---

<sup>2</sup> FFHR シリーズの値を参考としている。

$$P_{\text{Brem}} = \int_0^\infty \varepsilon^{ff}(\nu) d\nu = \frac{16\pi z^2 \left( e \sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}} \right)^6}{3\sqrt{3}c^3(2\pi m^3 k T_e)^{\frac{1}{2}}} N_e N_i \frac{k_B T_e}{h}. \quad (\text{D-1})$$

ここで、 $P_{\text{Brem}}$  [W/m<sup>3</sup>]はプラズマ全体から生じる制動放射、 $\nu$  [s<sup>-1</sup>]は振動数、 $z$ は価数、 $e$ は[C] 電荷素量、 $\varepsilon_0$  [C/V/m]は真空の誘電率、 $c$  [m/s]は光速、 $m$  [kg]は電子の重量、 $k_B$  [J/K]はボルツマン定数、 $T_e$  [K]は電子温度、 $N_e$  [m<sup>-3</sup>]は電子数密度、 $N_i$  [m<sup>-3</sup>]はイオン数密度、 $h$  [Js]はプランク定数である。

全制動放射を求めるためには、 $P_{\text{Brem}}$  をプラズマの体積で積分して、ブランケットの表面積で除せば良い。ただし、トーラス状のブランケットでは、各位置で受ける制動放射の量も異なってくるため、この量が最大になる場合を立体角に基づいて考えると、

$$q_{\text{Brem}} \leq 2 \times \frac{2\pi R \int_0^a 2\pi r P_{\text{Brem}} dr}{2\pi R \times 2\pi a}. \quad (\text{D-2})$$

ここで、 $r$  [m]は小半径方向の距離である。プラズマの電子温度・密度分布を次のように近似する[10]。

$$T_e = T_0 \left( 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right), \quad (\text{D-3})$$

$$N_e = N_{e,0} \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2}, \quad (\text{D-4})$$

$$N_i = N_{e,0} \frac{\int_0^a \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2} dr}{a} = \frac{\pi N_{e,0}}{4}. \quad (\text{D-5})$$

ここで、 $T_0$  [K]はプラズマ中心温度、 $N_{e,0}$  [m<sup>-3</sup>]はプラズマ中心の電子数密度である。式(D-1)、式(D-3)、式(D-4)、および式(D-5)を(D-2)へ代入して、各種値を使用すれば、

$$\text{Max}(q_{\text{Brem}}) = 2.16 \times 10^4 \text{ [W/m}^2\text{]}. \quad (\text{D-6})$$

以下では、制動放射による熱流束としてこの値を使用する。

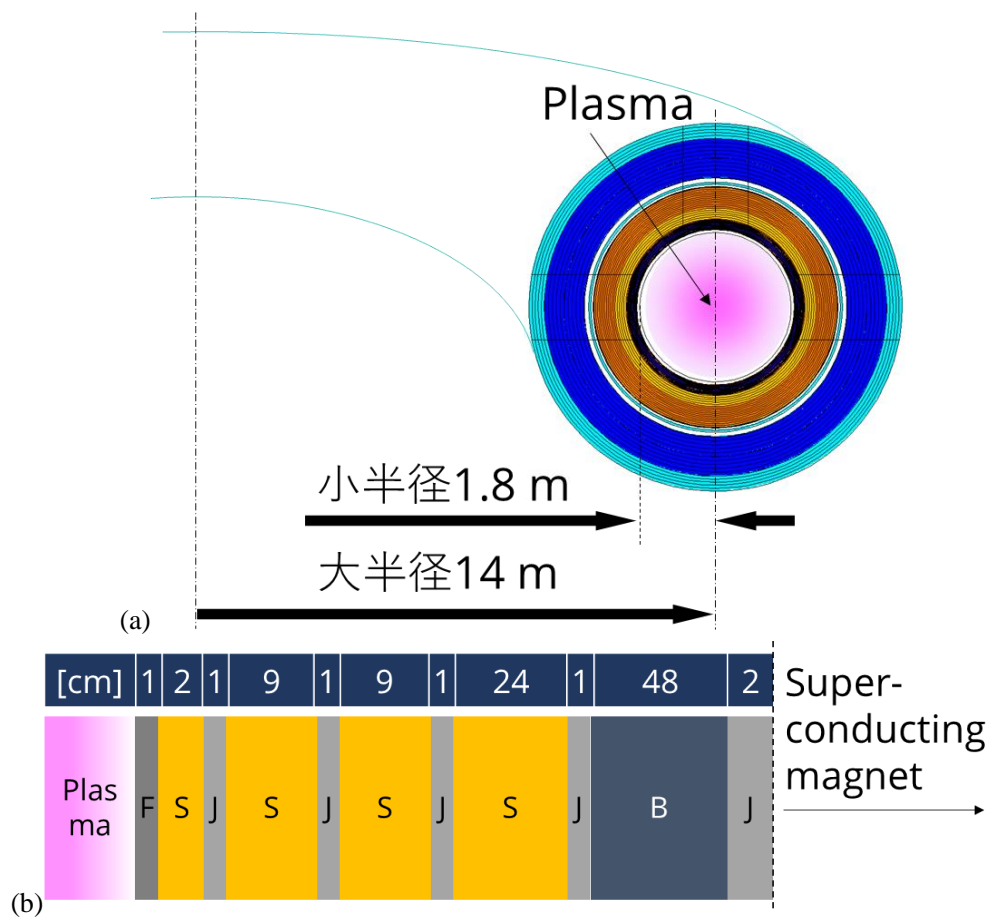
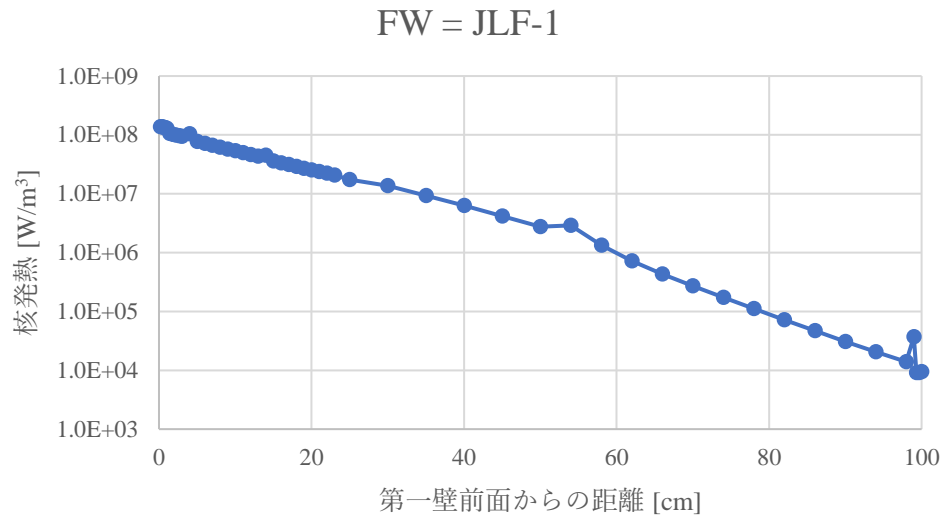
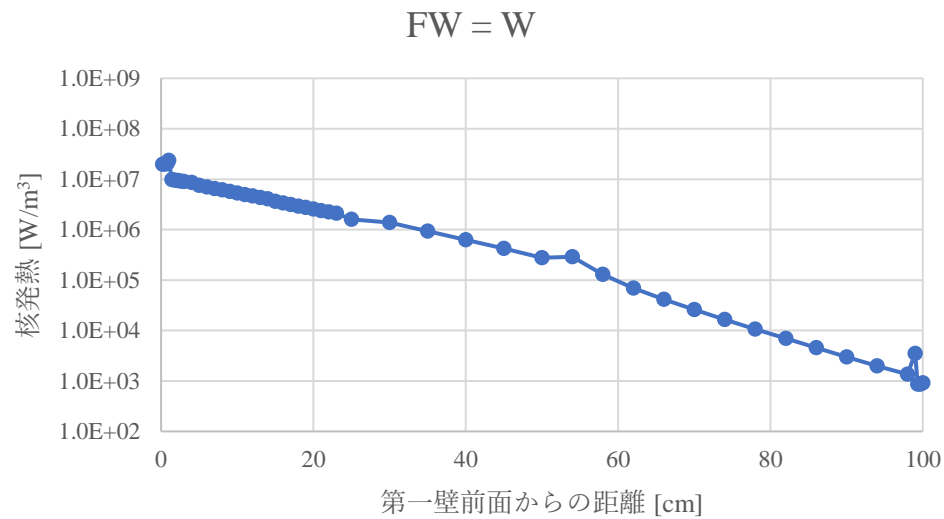


図 D- 1. 計算に使用した核融合プラズマの (a) 外観概略図 (b) 小半径方向断面概略図。F は第一壁、S は溶融塩、J は JLF-1 鋼、M は中性子増倍材、B は遮蔽体である。





(a)



(b)

図 D- 2. 計算に使用した核融合プラズマの (a) 外観概略図 (b) 小半径方向断面概略図。F は第一壁、S は溶融塩、J は JLF-1 鋼、M は中性子増倍材、B は遮蔽体である。

## D.2. ブランケット第一壁近傍における熱の移動

まず、図 D-3 に示す金属中の熱量の釣り合いから、

$$q(x, t)zdr - q(x + dx, t)zdr + s(x)zdxdr = \rho_M z dx dr C_{p, M} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}. \quad (D-7)$$

ここで、 $q(x, t)$  [W/m<sup>2</sup>]は位置  $x$ 、時間  $t$  における熱流束、 $z$  [m]は奥行方向厚さ、 $r$  [m]は第一壁流路方向の長さ、 $s(x)$  [W/m<sup>3</sup>]は位置  $x$  における核発熱、 $\rho_M$  [kg/m<sup>3</sup>]は金属の密度、 $C_{p, M}$  [J/mol/K]は金属の定圧比熱、 $T$  [K]は温度である。定常状態では温度変化がないものとして、整理すると、

$$\frac{\partial q(x)}{\partial x} = s(x). \quad (D-8)$$

よって、第一壁の任意の位置で、

$$q(x) = q_{\text{Brem}} + \int_0^x s(x') dx'. \quad (D-9)$$

また、第一壁中の熱伝導を小半径方向のみについて考えることにより、

$$q(x) = -k_M \frac{\partial T(x)}{\partial x}. \quad (D-10)$$

ここで、 $k_M$  [W/m/K]は金属の熱伝導率である。式(D-9)と式(D-10)を等しいとおいて  $x$  について積分すると、第一壁の前面と背面の温度について、

$$T_{W, H} = T_{W, L} + \frac{1}{k_M} \left( q_{\text{Brem}} a + \int_0^a \int_0^x s(x') dx' dx \right). \quad (D-11)$$

ここで、 $T_{W, H}$  はプラズマ側の第一壁の温度（高温）、 $T_{W, L}$  は溶融塩側の第一壁の温度（低温）である。

次に、図 D-4 に示す溶融 LiF-NaF-KF 中の熱量の釣り合いから、

$$\begin{aligned} q(x, t)zdr - q(x + dx, t)zdr + s(x)zdxdr + \rho_L v z dx C_p T_L - \rho_L v z dx C_p (T_L + dT_L) \\ = \rho_M z dx dr C_p \frac{dT}{dt}. \end{aligned} \quad (D-12)$$

ここで、 $\rho_L$  [kg/m<sup>3</sup>]は溶融塩の密度、 $C_p$  [J/mol/K]は溶融塩の定圧比熱、 $T_L$  [K]は溶融塩の温度、 $v$  [m/s]は流速である。

定常状態では温度変化がないものとして、整理すると、

$$\frac{\partial q(x)}{\partial x} = s(x) - \rho_L v C_p \frac{\partial T_L}{\partial r}. \quad (D-13)$$

式(D-13)を  $x$  について  $a$  から  $x$  まで積分すると、

$$q(x) = q(a) + \int_a^x s(x') dx' - \rho_L v C_p \frac{\partial T_L}{\partial r} (x - a). \quad (D-14)$$

溶融塩が熱を回収しきるには、 $b$  [m]を流路幅をとして、 $q(a + b) = 0$  なので、第一壁出口側端部の溶融 LiF-NaF-KF 中において、

$$T_{A,out} = T_{A,in} + \frac{L}{\rho_L v b C_p} \left( q_{Brem} + \int_0^{a+b} s(x') dx' \right). \quad (D-15)$$

ここで、 $L$  [m]は流路長である。

最後に、金属と熔融 LiF-NaF-KF との熱伝達は、

$$q(a) = h(T_{W,L} - T_A). \quad (D-16)$$

ここで、 $h$  [W/m<sup>2</sup>/K]は熱伝達率、 $T_A$  [K]は熔融塩の混合平均温度である。熱伝達率は、ヌセルト数  $Nu$  中に登場し、

$$Nu = \frac{hL}{k_L}. \quad (D-17)$$

ここで、 $k_L$  [W/m/K]は熔融塩の熱伝導率である。ヌセルト数は、ディタスーベルター式で与えられる[11]。今は冷却を考えているので、

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4}. \quad (D-18)$$

ここで、 $Re$  はレイノルズ数、 $Pr$  はプラントル数である。

式(D-17)および式(D-18)を式(D-16)へ代入すると、第一壁出口側端部において、

$$T_{W,L} = T_{A,out} + \frac{L}{0.023 k_L Re^{0.8} Pr^{0.4}} \left( q_{Brem} + \int_0^a s(x') dx' \right). \quad (D-19)$$

以上より、式(D-11)、式(D-15)、および式(D-19)が第一壁および熔融 LiF-NaF-KF の温度を決定する基礎式である。さらに、 $T_{W,H}$  は材料の最高使用温度に、 $T_{A,in}$  は LiF-NaF-KF の最低使用温度（融点）に影響を受ける。これらの式は、核発熱に関する積分項を含む。第一壁の計算であれば、第一壁部分の核発熱で十分であるが、今回はより安全側に立ち、第一壁後方を含めたすべての JLF-1 鋼で生じる核発熱  $q_{Metal}$  を考えて計算する。すなわち、

$$\int_0^a s(x') dx' < q_{Metal}, \quad (D-20)$$

$$\int_0^a \int_0^x s(x') dx' dx = \int_0^a (a - x') s(x') dx' < \frac{a^2}{2} q_{Metal}. \quad (D-21)$$

ブランケットの形状については、 $a = 0.01$  m,  $z = 0.1$  m,  $b = 0.01$  m, および  $L = 1$  m のカートリッジ型とする。流路は矩形を想定しており、代表長さとして、次の等価直径  $D$  [m]を使用した。

$$D = \frac{4az}{2(a+z)}. \quad (D-22)$$

第一壁が JLF-1 鋼の場合、第一壁中の核発熱が大きく、 $T_{W,L} = 573$  K となる。LiF-NaF-KF の融点は 727 K であるため、この設計では成立しない。一方で、第一壁が耐食性にも優れた純タングステンの場合、 $T_{W,L} = 811$  K となる。さらに、流速 3 m/s であれば、 $T_{A,out} = 759$  K および  $T_{A,in} = 746$  K となるため、流速 2.2 m/s 以上のとき冷却系としては成立することがわかる。しかし、 $T_{A,out} - T_{A,in} = 13$  K では発電することは困難である。

実炉においては、 $T_{A,out} - T_{A,in} = 80$  K 以上が目標とされている。そこで、ペブル充填によっ

てヌセルト数が 10 倍ほど向上[12]し、融点が 578 K である LiF-NaF-BeF<sub>2</sub> を使用することを考える。流速 0.25 m/s であれば、 $T_{A,out} = 755$  K および  $T_{A,in} = 618$  K となるため、十分実用化が見込める。

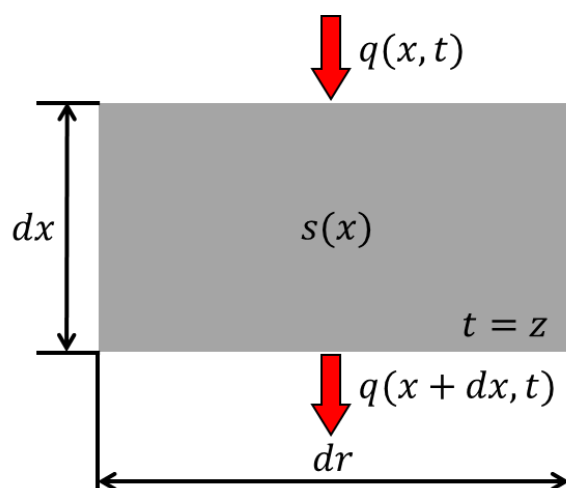


図 D-3. 金属中の熱量のつり合い。

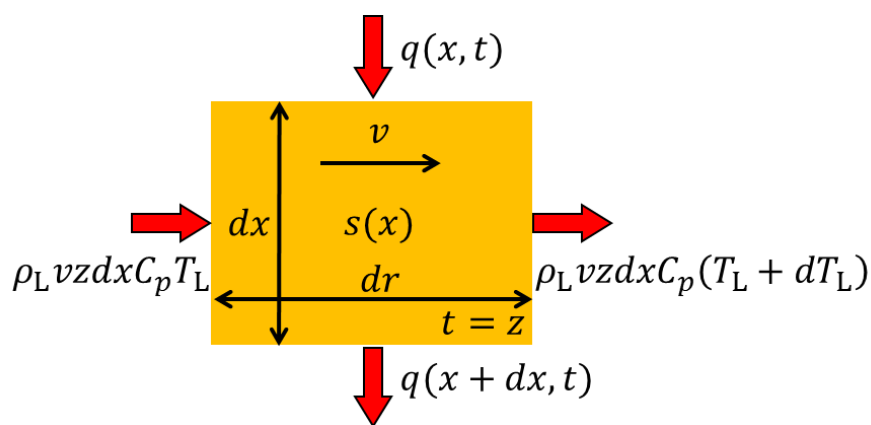


図 D-4. 溶融塩中の熱量のつり合い。

### D.3. ブランケット第一壁に働く応力と変形

これらの第一壁の前面と背面の温度を使用して、熱応力を計算する。第一壁は両端固定とし、熔融塩側である背面の温度  $T_{A,in}$  から最も膨張するプラズマ側である前面の熱応力  $\sigma_{Th}$  [Pa]を計算する。

$$\sigma_{Th} = E\alpha(T_{W,H} - T_{W,L}). \quad (D-23)$$

ここで、 $E$  [Pa]はヤング率、 $\alpha$  [K<sup>-1</sup>]は熱膨張率である。次に、直方体の座屈について考える。座屈荷重  $P_{Cr}$  [kg·m/s<sup>2</sup>]は、

$$P_{Cr} = C\pi^2 \frac{EI}{L^2}. \quad (D-24)$$

ここで、 $C$  は端末係数、 $I$  [m<sup>4</sup>]は断面二次モーメントである。第一壁は直方体を考えており、長方形断面を持つので、断面二次モーメントは、

$$I = \frac{za^3}{12}. \quad (D-25)$$

式(D-24)と式(D-25)を用いて、座屈応力  $\sigma_{Cr}$  は、

$$\sigma_{Cr} = \frac{P_{Cr}}{za}. \quad (D-26)$$

第一壁として純タングステン、熔融塩として LiF-NaF-KF あるいは LiF-NaF-BeF<sub>2</sub> を使用する場合、 $\sigma_{Th}=18$  MPa を得る。この値は、タングステンの最大引張強さの 1/3 (250 MPa) および座屈応力  $\sigma_{Cr}=28$  MPa よりも小さい。タングstenは脆性材料であるため、延性材料と同じこの方法による評価の妥当性は別途検証が必要であるが、このことは、純タングstenと LiF-NaF-BeF<sub>2</sub> との使用が熔融塩ブランケット成立に有効であることを意味する。

以上のことから、純タングsten第一壁と、10 倍の熱伝達の促進、LiF-NaF-BeF<sub>2</sub> の使用は熔融塩ブランケット成立に有効であり、今後の実証実験が課題といえる。

## References

- [1] 腐食防食協会, 金属の腐食防食Q&A[電気化学入門編]. 丸善, 2002.
- [2] M. S. Sohal *et al.*, “Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties,” *Idaho National Laboratory, Idaho Falls CrossRef*, (March) (2010) 1–70, <https://doi.org/ext-10-18297>.
- [3] T. Tanaka *et al.*, “Tritium self-sufficiency and neutron shielding performance of self-cooled liquid blanket system for helical reactor,” *Fusion Science and Technology*, 47 (3) (2005) 530–534, <https://doi.org/10.13182/FST05-A738>.
- [4] S. Sato and T. Nishitani, “Impact of armor materials on tritium breeding ratio in the fusion reactor blanket,” *Journal of Nuclear Materials*, 313–316 (SUPPL.) (2003) 690–695, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01587-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01587-8).
- [5] T. Goorley *et al.*, “Initial MCNP6 Release Overview,” *Nuclear Technology*, 180 (3) (2012) 298–315, <https://doi.org/10.13182/NT11-135>.
- [6] K. Shibata *et al.*, “JENDL-4.0: A new library for nuclear science and engineering,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48 (1) (2011) 1–30, <https://doi.org/10.1080/18811248.2011.9711675>.
- [7] T. Okada *et al.*, “Effects of neutron irradiation on the critical current of bronze processed multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconducting composites,” *Journal of Applied Physics*, 63 (9) (1988) 4580–4585, <https://doi.org/10.1063/1.340159>.
- [8] 木原太郎, “制動輻射の低エネルギー極限則の初等的証明,” 核融合研究, 5 (1) (1960) 16.
- [9] 小沼忠 *et al.*, “プラズマの連続スペクトル放射の理論,” 分光研究, 19 (1969) 119.
- [10] 山田弘司, “2. 閉じ込め時間 (0次元) と輸送 (1次元) の関わり,” 2003.
- [11] J. Ambrosek *et al.*, “Current status of knowledge of the fluoride salt (FLiNaK) heat transfer,” *Nuclear Technology*, 165 (2). 166–173, 2009, <https://doi.org/10.13182/NT165-166>.
- [12] H. Hashizume *et al.*, “Feasibility study for flibe tbm based on thermofludd analysis,” *Fusion Science and Technology*, 56 (2) (2009) 892–896, <https://doi.org/10.13182/FST09-A9023>.

# Nomenclature

Symbol	Description	Value	Unit
$A$	表面積		$\text{m}^2$
$a$	格子定数		m
	小半径		m
	縦方向長さ		m
$b$	流路幅		m
	横方向長さ		m
$C$	濃度		$\text{mol}/\text{m}^3$
	端末係数		-
	静電容量		F
$C_B$	ブロッキングの静電容量		F
$C_{\text{dl}}$	電気二重層容量		F
$C_{\text{H}^+}$	溶存水素イオン濃度		$\text{mol}/\text{m}^3$
$C_{\text{HF}}$	溶存フッ化水素濃度		$\text{mol}/\text{m}^3$
$C_{\text{M}^{z_1+}}$	$\text{M}^{z_1+}$ の濃度		$\text{mol}/\text{m}^3$
$C_{\text{M}^{z_2+}}$	$\text{M}^{z_2+}$ の濃度		$\text{mol}/\text{m}^3$
$C_{\text{ox}}$	酸化膜の電気二重層容量		F
$C_p$	定圧比熱		$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$
$C_{p,\text{M}}$	金属の定圧比熱		$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$
$c$	光速	$2.99792458 \times 10^8$	m/s
$D$	拡散係数		$\text{m}^2/\text{s}$
	等価直径		m
$D_{\text{HF}}$	溶融塩中の フッ化水素の拡散係数		$\text{m}^2/\text{s}$
$d$	結晶の大きさ		m
	半径		m
$E$	電位		V
	ヤング率		Pa
$E_{\text{eq}}$	平衡電位		V
$E^\phi, E^0$	式量電位		V
$e$	電荷素量	$1.602176634 \times 10^{-19}$	C
$F$	ファラデー定数	96485	C/mol
$f$	周波数		1/s

$G$	ギブズエネルギー		kJ/mol
$h$	プランク定数	$6.62607015 \times 10^{-34}$	Js
	熱伝達率		W/m <sup>2</sup> /K
$I$	断面二次モーメント		m <sup>4</sup>
$i$	電流密度		A/m <sup>2</sup>
$i_0$	交換電流密度		A/m <sup>2</sup>
$i_{LA}$	アノード限界電流密度		A/m <sup>2</sup>
$i_{LC}$	カソード限界電流密度		A/m <sup>2</sup>
$J$	熱流束		W/m <sup>2</sup>
$j$	虚数単位		-
$K_H$	ヘンリー定数		mol/m <sup>3</sup> /Pa
$K_s$	溶解度		wt%
$k$	反応速度定数		s <sup>-1</sup>
$k_B$	ボルツマン定数	$1.380649 \times 10^{-23}$	J/K
$k_H$	ヘンリー定数		mol/m <sup>3</sup> /Pa
$k_{HF}$	フッ化水素の反応速度定数		s <sup>-1</sup>
$k_L$	熔融塩の熱伝導率		W/m/K
$k_M$	金属の熱伝導率		W/m/K
	物質輸送係数		m/s
$L$	流路長		m
	代表長さ		m
$L_s, L_H$	リアクタンス		H
$M$	金属（を代表した表現）		-
	モル質量		g/mol
$m$	溶出価数		-
	質量		kg
$N_e$	電子数密度		m <sup>-3</sup>
$N_{e,0}$	プラズマ中心の電子数密度		m <sup>-3</sup>
$N_i$	イオン数密度		m <sup>-3</sup>
$Nu$	ヌセルト数		-
$n$	溶出価数		-
$p$	圧力		Pa
$P_{Brem}$	制動放射のエネルギー		W/m <sup>3</sup>
$P_{Cr}$	座屈荷重		kg·m/s <sup>2</sup>
$Pr$	プラントル数		-



$Q$	Constant Phase Element の アドミッタンス		
$q$	熱流束 係数		W/m <sup>2</sup> -
$R$	気体定数 大半径	8.31446261815324	J/K/mol m
$R_{ct}$	電荷移動抵抗		$\Omega$
$R_{ox}$	酸化膜の電荷移動抵抗		$\Omega$
$R_s$	溶液抵抗		$\Omega$
$R_t$	電荷移動抵抗		$\Omega$
$Re$	レイノルズ数		-
$r$	半径 小半径方向距離 第一壁流路方向の長さ		m m m
$s$	核発熱		W/m <sup>3</sup>
$T$	温度		K
$T_0$	プラズマ中心温度		K
$T_A$	混合平均温度		K
$T_e$	電子温度		K
$T_L$	溶融塩の温度		K
$T_w$	物体表面温度		K
$T_a$	流体温度		K
$T_{w,H}$	プラズマ側の第一壁の温度		K
$T_{w,L}$	溶融塩側の第一壁の温度		K
$t$	時間 浸漬時間		s s
$U$	流速		m/s
$U_c$	管内中心の流速		m/s
$U_m$	管断面内の平均速度		m/s
$U_\infty$	平板から十分離れた位置での 流速		m/s
$u_*$	摩擦速度		m/s
$V$	液体の体積		m <sup>3</sup>
$\nu$	反応速度 流速		mol/m <sup>3</sup> /s m/s

	腐食速度		kg/s, mm/year
$v_0$	定数		mol/m <sup>3</sup> /s
$W$	ワールブルグインピーダンス		-
$w$	腐食（減）量		kg/m <sup>2</sup>
$x$	モル分率 拡散距離		- m
$Y$	Constant Phase Element の アドミッタンス 一年間の秒数		- s
$y$	粘性底層厚さ		m
$Z_{CPE}$	Constant Phase Element		-
$z$	価数		-
$\alpha$	熱膨張率 電荷移動係数		K <sup>-1</sup> -
$\beta$	ターフェル勾配		V
$\Delta$	変化量（を表す）		-
$\delta$	結晶粒界の幅 比例定数		m V/s
$\delta_N$	ネルンスト拡散層厚さ		m
$\delta_L$	粘性底層厚さの最大値		m
$\varepsilon^{ff}$	放射係数		W/m <sup>3</sup>
$\varepsilon_0$	真空の誘電率	$8.8541878128(13) \times 10^{-12}$	C/V/m
$\eta$	粘度		kg/m/s
$\lambda$	管摩擦係数		-
$\mu$	移動度		s/kg
$\nu$	動粘性係数 振動数		m <sup>2</sup> /s s <sup>-1</sup>
$\rho$	密度		kg/m <sup>3</sup>
$\rho_L$	溶融塩の密度		kg/m <sup>3</sup>
$\rho_M$	金属の密度		kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	反応断面積	1 barn = $10^{-28}$ m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
$\sigma_{Th}$	熱応力		Pa
$\sigma_{Cr}$	座屈応力		Pa
[M]	M の濃度		mol/m <sup>3</sup>