

氏 名 山崎 樂

学位(専攻分野) 博士(工学)

学位記番号 総研大甲第 2224 号

学位授与の日付 2021年3月 24日

学位授与の要件 物理科学研究科 核融合科学
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 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

論文審査委員 主 査 宮澤 順一
核融合科学専攻 教授
長坂 琢也
核融合科学専攻 教授
時谷 政行
核融合科学専攻 准教授
後藤 琢也
同志社大学 大学院理工学研究科 教授
近藤 正聡
東京工業大学 科学技術創成研究院 准教授

(様式3)

博士論文の要旨

氏 名 山崎 樂

論文題目 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

核融合炉中の熔融塩を使用したブランケットにおいては、中性子とフッ化リチウムの核変換で生成されるフッ化トリチウムによる構造材料の腐食が危惧される。この現象は、核融合ブランケットに特有であるため、熔融塩中でのフッ化水素同位体による腐食は十分調査されてこなかった。この腐食を調査するためには、熔融塩とフッ化水素の両方を取り扱うことのできる装置が必要である。本研究では、まずその装置を開発して、フッ化水素(HF)含有熔融 LiF-NaF-KF (FLiNaK)中の構造材料の腐食機構を解明すること、さらに HF 腐食に対する防食法を確立して、熔融塩ブランケットの成立に見通しを得ることを目指した。

核融合炉構造材料の候補である低放射化フェライト鋼の JLF-1 鋼 (Fe-9Cr-2W) と低放射化バナジウム合金の NH2 (V-4Cr-4Ti) を試験材料とした。これらの腐食を調べるために、合金元素である鉄 (Fe)、クロム (Cr)、タングステン (W)、バナジウム (V)、およびチタン (Ti) の純金属を用いた試験も行った。さらに比較のため、工業用ステンレス鋼の SUS430 (Fe-17Cr-0Ni) と、熔融塩腐食に優れた耐性を持つ純ニッケル (Ni) についても調べた。これらの材料をブランケットの運転温度域 (723K から 823K の間) で FLiNaK 中へ浸漬した。FLiNaK と HF を使用できる電気化学測定装置を開発した。腐食速度と耐食性は、電位ステップ法、重量変化、および電気化学インピーダンスで得た等価回路により評価した。腐食形態を解析するために、腐食試料表面の微細組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。腐食生成物は、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) と X 線回折 (XRD) により同定した。腐食反応は、熱力学計算により推定した。

HF を添加していない FLiNaK 中において、等価回路中で耐食性に相当する電荷移動抵抗の大きさは、純タングステンと純ニッケルが最大で、JLF-1 鋼、純鉄、純クロム、および純バナジウムが同程度でニッケルと比較すると小さく、次いで NH2 で、さらに純チタンが最小であった ($W \cong Ni > JLF-1 \cong Fe \cong Cr \cong V > NH2 > Ti$)。このことから、純タングステンは FLiNaK 中で純ニッケルと匹敵する高耐食性を有することが示された。一方で、一般に熔融塩中での腐食は、材料表面へ到達した熔融塩内部の不純物酸化剤 (H_2O や HF など) に起因するので、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ことになる。さらに、等価回路中にインダクタやキャパシタ成分があったことから、腐食中の最表面における腐食生成物の存在が示唆された。微細組織観察の結果によると、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、均一腐食を示した。一方で、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を示した。

H_2O 含有 FLiNaK 中の JLF-1 鋼においては、クロム富化 $M_{23}C_6$ 析出物 (M は Cr、Fe、W 等) がラス境界で溶解し、 Fe_xO_y 、 $K_3[CrO_4]$ 、および K_2NaCrF_6 が最表面に生成しているのが観察された。熱力学計算に基づくと、これらの生成反応としては、 $xFe + yH_2O \rightarrow Fe_xO_y$

$+ y\text{H}_2 + \text{Cr} + \text{NaF} + 5\text{KF} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{NaCrF}_6 + 4\text{H}_2$ が考えられる。さらに、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。

HF 含有 FLiNaK 中において、純鉄の腐食電流密度 (i_{cor}) とフッ化水素濃度 (C_{HF}) との関係は、 $i_{\text{cor}} = 6\sqrt{C_{\text{HF}}}$ であった。電流密度－電位曲線から得られたカソード限界電流密度は、アノード限界電流密度よりも小さく、FLiNaK 中の HF 濃度に比例した。JLF-1 鋼と SUS430 とは純鉄と同様の腐食速度を示した。これらのことから、純鉄、JLF-1 鋼、および SUS430 の HF 腐食の律速過程には、固液界面における HF (または H^+) の拡散が関係しており、合金の組成は無関係であることがわかった。純タングステンは純鉄の 10 倍遅い腐食速度を示した。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、純鉄、SUS430、NH₂、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であった。一方で、純タングステンは一腐食であった。JLF-1 鋼では、 M_{23}C_6 析出物が溶解し、 K_2NaCrF_6 が腐食後の最表面に生成した。 K_2NaCrF_6 の生成反応としては、 $2\text{Cr} + 2\text{NaF} + 4\text{KF} + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{K}_2\text{NaCrF}_6 + 3\text{H}_2$ が考えられる。さらに、HF はラス境界よりも旧オーステナイト粒界を選択的に腐食した。

HF 含有 FLiNaK 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、FLiNaK 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) 未満にすれば良いとわかった。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。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場合には、腐食速度が許容範囲を超えることになる。また、 H_2O と HF の腐食を比較すると、HF 腐食の方がより粒界腐食が顕著であった。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。そこで、フッ化トリチウム濃度が高い際にも腐食速度を低く抑え、腐食形態を均一腐食に近づけられるような腐食低減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、HF への耐食性の高かった純タングステンに着目し、構造材料腐食の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 2 つの手法について、原理実証実験と実現性の検討を行った。

第一に、フッ化水素同位体と反応してそれらを還元するための純チタン粉末を FLiNaK 中へ混合した。SUS430 のフッ化水素腐食速度は、FLiNaK 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、フッ化水素腐食は低減できた。

第二に、流電陽極として純チタン板を使用した。FLiNaK 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気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、フッ化水素含有熔融 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熔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、熔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。

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 山崎 樂

Title
論文題目 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

核融合炉ブランケットは、炉心プラズマを囲むように真空容器内壁に配置される機器であり、プラズマで発生する中性子を受けとめその運動エネルギーを熱にするエネルギー変換、中性子トリチウム (Li) 核反応によるトリチウム (T) 燃料増殖、放射線遮蔽の機能を持つ。燃料増殖材に固体の Li セラミクスを用いる場合には、核反応の進行で Li 濃度が小さくなるとブランケットごと炉外に取り出して増殖材を交換する必要がある。一方 Li を含む熔融塩を増殖材として用い、冷却材と兼ねて循環させる液体増殖ブランケットでは、炉外から Li を供給して一定濃度に保つことができるため増殖材の交換が不要である。これによりメンテナンスが軽減され、結果として炉の稼働率、すなわち経済性が向上する。

液体増殖ブランケットの寿命は、構造材料の高温強度、中性子照射脆化、そして腐食によって定まる。高強度かつ耐照射性に優れ、さらに核融合炉で使用後に再利用が可能な低放射化構造材料の開発がすすめられているが、その腐食挙動については未解明である。

出願者は、長寿命ブランケット成立の見通しを得るため、増殖材兼冷却材の候補である 46.5%LiF-11.5%NaF-42.0%KF (FLiNaK, 通称フリナック) 熔融塩による、低放射化構造材料 (JLF-1 鋼: Fe-9%Cr-2%W-0.1%C 及びバナジウム合金 NIFS-HEAT-2: V-4%Cr-4%Ti) の腐食研究に取り組んだ。FLiNaK 熔融塩は化学的に安定で、高純度であれば構造材との反応は小さく腐食は問題とならないが、熔融塩の製造時に混入する水分及び、熔融塩内の増殖核反応で定常的に生成するフッ化トリチウム (TF) は酸化力が強く、ブランケット構造材料の腐食速度を大きくしてその寿命を大幅に短縮すると懸念されている。そのため本研究では、TF と酸化力等の化学的性質が同様なフッ化水素 (HF) を熔融塩に添加して核融合炉環境を模擬し、腐食速度の定量的評価と、その低減に必要な材料課題の解決を目指した。

熔融塩中の腐食速度を推定し、腐食機構を探るための手法としては、熔融塩に浸漬した材料の電位と腐食電流を、その場計測する電気化学測定法が一般的である。高温熔融塩が使用できる電気化学測定装置は既にいくつかの大学、研究機関で整備されているものの、容器材料に用いられている石英等が HF で腐食されるため、HF 添加した熔融塩を用いる腐食実験はできなかった。そこで出願者はまず、HF 腐食に強いグラファイト、ニッケル (Ni)、白金 (Pt) を容器材料や電極材料に使用する等の工夫を重ね、熔融塩と HF を同時に取り扱える実験装置を独自に開発した。これを用い、HF ガスを FLiNaK 熔融塩に連続的に供給添加しながら、ブランケットで想定される運転温度 500°C において電気化学測定を実施することに成功した。そして、HF 濃度とともに腐食速度が大きくなる腐食促進効果を世界で初めて定量化するとともに、水分添加腐食実験との比較も行ったうえで、ブランケット条件では HF 腐食が支配過程となることを明らかにした。

出願者はさらに、低放射化材料を構成する元素の純金属 (Fe, Cr, W, V, Ti) 及び、放射化が大きい核融合炉で使用することはできないものの、耐食性は極めて高いことが既

に分かっている参照金属として Ni を用いた電気化学測定実験を行い、腐食の基礎機構を明らかにするとともに、腐食を左右する合金成分を特定した。電気化学測定の結果から、耐食性の高さに相当する電荷移動抵抗の大きさは、W と Ni が最大であり、JLF-1 鋼、Fe、Cr、V、及びバナジウム合金は Ni と比較すると小さく同程度で、さらに Ti が最小であった。特に W では Ni に匹敵する高耐食性を有することが示された。HF 添加条件でも W の耐食性は高く、腐食速度は Fe の 10 分の 1 であり、耐腐食性を改善する成分として優れていることを明らかにした。

腐食後の表面における微細組織観察から、JLF-1 鋼では FLiNaK 熔融塩と接する表面での腐食生成物 (K_2NaCrF_6) の形成と、結晶粒界における炭化物 (主に $Cr_{23}C_6$) の分解、溶出も腐食の基礎過程となっており、Cr は優先的に材料から溶出することが明らかとなった。一方、Fe における電気化学測定によると、電流密度-電位曲線から得られたカソード限界電流密度は、アノード限界電流密度よりも小さく、FLiNaK 中の HF 濃度に比例した。さらに、Fe と JLF-1 鋼に加えて、より Cr 濃度の高い SUS430 鋼 (Fe-17Cr-0.1C) でも同様の腐食速度を示した。これらのことから、Cr の優先溶出はあるものの、腐食の律速過程は合金組成に関わらず固液界面における HF、または分離した H^+ の拡散と、それが酸化剤となって引き起こされる Fe の溶出であることを明らかにした。

本研究で得られた腐食速度の HF 濃度依存性にもとづき、ブランケットにおける JLF-1 鋼の許容腐食率 0.1 mm/y に対する FLiNaK 熔融塩中の HF 濃度上限として 0.03 ppm を導出した。一方で先行研究によれば、T の透過抑制と燃料としての回収が両立する T 濃度は 1 ppm 程度とされており、生成されたほとんどのトリチウムが TF の形態を取る場合には、腐食速度が許容範囲を超え 30 倍程度になる。そこで申請者は、HF 濃度が高い場合でも腐食速度を低く抑える手法の開発にも取り組んでいる。まず、Fe よりも耐食性が低い Ti が、Fe を溶出させる酸化剤 HF と犠牲的に反応して除去する元素として適していると考えた。一方、耐食性の高かった W は防食膜として利用できることに着目した。これらを応用した次の三つの腐食抑制法を提案して、原理実証と実現性の検討を行っている。主な成果としては次のように述べられている。(1) HF 添加 FLiNaK 熔融塩中へ 0.5 wt% の Ti 粉末を分散させることで、SUS430 鋼の腐食速度を 10 分の 1 に低下させた。(2) Ti 板を流電陽極として使用し、SUS430 鋼と同時浸漬することで SUS430 鋼の腐食速度を 3 分の 1 に低減した。(3) 防食 W 被覆により SUS430 鋼の腐食速度を 10 分の 1 にできる。これらの防食法は、単独では上述の許容値の 30 倍程度の腐食を解決することはできないが、組み合わせることで腐食速度は許容範囲となる見込みがあり、低放射化材料を用いた長寿命ブランケットは、従来明らかにされていた高温強度と耐照射性に加え、腐食の観点からも成立しうると結論づけた。

最後に、実炉条件で想定される流動場、高磁場下での腐食挙動について、本研究の成果を適用することで推定できる範囲を議論するとともに、今後の課題と展望を述べている。

本研究は、核融合炉に特有かつ深刻な課題となっている熔融塩中のフッ化水素による構造材料腐食を、高度な実験で評価し、さらに独自のアイデアで制御するものであり、その成果は核融合炉システムの工学設計に大きく寄与する。また、電気化学測定法等を駆使し、材料理論にもとづいた精緻な腐食機構解析は学術的にも高く評価される。

以上の理由により、審査委員会は本論文が博士(工学)の学位授与に値すると判断した。