

Li-Pb 共融合金における水素溶解と拡散の化学

Chemistry of H solution and diffusion in Li-Pb eutectic alloy

*深田智¹, 小田卓司², 片山一成¹, 金城真生¹, 西川央哲¹

¹九州大学大学院総合理工学研究院, ²ソウル大学

有望な液体ブランケット材のLi-Pb 共融合金からのトリチウム回収に関わる水素溶解と拡散現象をミクロスケールで考え、これまで独立に測定されていた諸結果を統一して整理し理解するとともに、Li-Pb 内部で起こる化学を考察した。

キーワード: Li-Pb 共融合金、核融合炉、ブランケット、トリチウム

Li₁₇Pb₈₃はLi 原子分率が0.16付近で共融組成を示す合金、融点が235℃, 300℃-600℃の温度域で液体ブランケットを構成できる有用な材料が共通認識で、ITER-TBMでもHeを冷却材にしたHCLLあるいは一部冷却材にも使用したDCLL設計が研究目標となっている。最近、Li-Pb研究も多角化し始めているが、各研究はいまだそれぞれの中で閉じており、今後液体ブランケットLi-Pbを増殖材として使用を目指すため、それと最も関係深いH同位体溶解と拡散に係る相互作用について過去の研究を調べ、ミクロスケールで再考察をした。

まず相図から判断して、LiPb金属間化合物とPbがほぼ1:2で共融した状態がLi₁₇Pb₈₃と考えられる。組成比を変えた場合のSieverts定数と蒸気圧から求めた活量係数をまとめて図1に整理した。純LiとPbの各Sieverts定数は、10⁵倍の違いがあるが、混合したものは、第1近似としてモル分率で重みをつけた両者のSieverts対数平均値に近い。これを蒸気圧から求めた活量係数で見ると、Liモル分率が0.5以下のとき、活量係数が10⁻³程度でほぼ一定になり、それよりLiモル分率が上がると、Liの活量係数が増加し、0.5以上で活量係数が急激に増加する。これは、共融状態では単独のLiH結合だったのが、Li濃度が増加するに従って、Liの多原子金属結合が飛躍的に増加する事が原因と考える。

これを別のミクロスケール視野から裏付ける。Li-Pb共融合金中の水素はいずれの組成でも原子状態で溶解する。第1原理MDの計算結果¹⁾より、Li-Pb中の水素原子Hが最初Liに近い位置にあるとき安定化し、LiH結合状態にある。Li-Pb原子中をHが拡散移動する時、途中Pb原子間で囲まれた擬4面体位置を経過し、原子状H⁰状態となり、次に再度隣接するLiとLiH結合して安定化する。LiH結合エネルギーと拡散移動の活性化エネルギーはMD計算より0.29eVと見積もられ、実験値と整合する。Liが0.5以下のとき、この遮蔽効果が十分に働き、LiH化学状態にはそれ程変化が無いが、0.5以上になると、再近接原子に隣接Liの影響が働き始め、溶解度と活量係数が増加する。

Li-Pbへの不活性ガス溶解が最近報告されている。液体金属原子間中の空隙層への溶解と考え、これを熱力学的にはOstwald溶解式を使って整理できるのではないかと考えた。想定される

関係式は、 $K_{Ostwald} = \exp \left[-\frac{E + 4\pi r_b^2 \gamma}{k_B T} \right]$ であり、溶解ガス原子(分子)

は溶液からの引力Eと表面張力 $4\pi r_b^2 \gamma$ を加えたエネルギー状態で溶解する。従って、原子(分子)半径 r_b の小さい水素溶解度が大きく、He, Arになるに従って小さくなる。Li-Pbへの不活性ガス溶解度にFlibeの値をまとめて右図に示す。両者とも同じ関係で理解できる。

1) D. Masuyama, et al., Chemical Phys. Letters, 483 (2009) 214-218.

2) S. Fukada, et al., J. Nucl. Mater., 358 (2006) 235-242.

¹Satoshi Fukada¹, Takuji Oda², Kazunari Katayama¹, Mao Kinjyo¹, Terunori Nishikawa¹

¹Kyushu University, ²Seoul National University

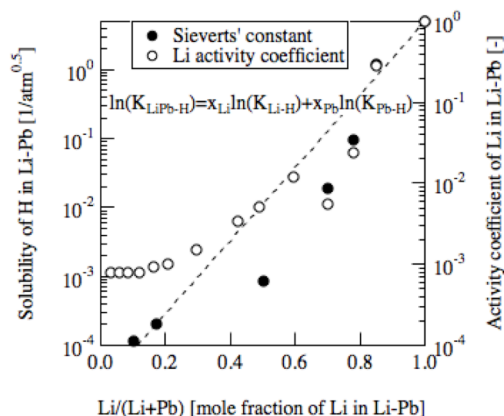


図1 Li-Pb 組成の異なる混合物の水素溶解度

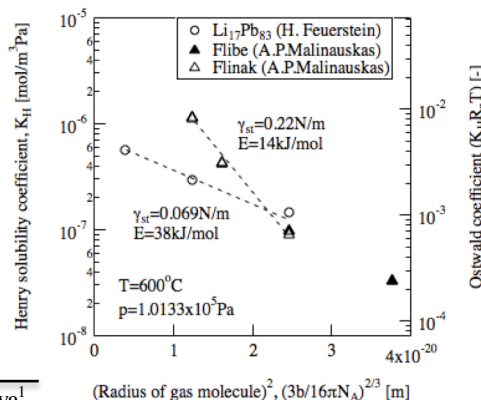


図2 Li₁₇Pb₈₃ ガス溶解度の分子径の違い