

電気化学インピーダンス法を用いた 液体金属環境下酸化被膜形成挙動の In-situ 観測

In-situ electrochemical impedance spectroscopy on self-healing behavior of oxide layer in liquid lead

* 瓦井 篤志¹, 近藤 正聡^{1,2}

¹ 東京工業大学工学院機械系, ² 東京工業大学科学技術創成研究院先端原子力研究所

液体金属鉛(Pb)中における酸化被膜の自己修復挙動を, 電気化学インピーダンス法を用いた In-situ 計測により明らかにした. 溶存酸素濃度が飽和条件に近い液体 Pb に金属ジルコニウム(Zr)を浸漬し酸化被膜を形成させた. この酸化被膜の一部を旋盤を用いて人工的に破壊し, 液体 Pb に再度浸漬した. 電気化学インピーダンス計測, レーザー顕微鏡(LSM), 電子顕微鏡(SEM/EDX)による分析により, 被膜の自己修復挙動を捉えた.

キーワード: 液体金属, 鉛, ジルコニウム, 酸化被膜, 鉛冷却炉

1. 緒言 液体金属鉛(Pb)は, 高速炉の冷却材として期待されている. しかし, 構造材料との化学的共存性が課題である. 材料共存性は, 保護性のある酸化被膜の形成により改善される事が分かっている. 本研究の目的は, 液体 Pb 中における酸化被膜の自己形成/修復挙動を, 電気化学インピーダンス法を用いて明らかにすることである.

2. 実験装置・実験方法 Fig. 1 に実験装置を示す. Ar 置換した加熱容器内に鉛を充填した坩堝を設置した. 容器上部より電極に接続した Zr 試験片 (基準極), 作用極, 固体電解質酸素センサー, 熱電対を挿入し, 直接浸漬した. 試験温度は 773K である. 浸漬直後より, 試験片, 作用極間に交流電圧を印加し, 100mHz~1MHz での, インピーダンスの周波数特性を測定し続けた. 途中で, 酸化被膜を形成した Zr ロッドを取り出し, その酸化被膜の一部を旋盤により人工的に破壊した. この Zr ロッドを液体 Pb 中に再度浸漬して被膜を自己修復させた. 浸漬終了後, 試験片の表面及び断面を電子顕微鏡(SEM/EDX)やレーザー顕微鏡(LSM)により観察した.

3. 結果 酸素センサーの出力から, 液体 Pb 中の溶存酸素濃度が飽和条件に近い事がわかった. Fig. 2 に各試験前後の試験片の写真及び, 再浸漬後の断面 SEM 像を示す. Fig. 3 に示すように, Zr ロッドの浸漬開始から 46 時間経過後に, 酸化被膜の電気的特性を模擬した RC 並列回路に特有のナイキストプロットが得られた. 一部の酸化被膜を破壊した後, 浸漬を再開した後, 同様のナイキストプロットが得られた. Fig. 4 は, LSM による酸化膜除去部の浸漬前後の分析の結果を示す. 切削による破損部が回復しており, 液体 Pb 中において破損した酸化膜が自己修復したと考える. こうした結果は, 酸化膜の形成, 自己修復の過程を in-situ で観察する事に成功したことを示唆する.

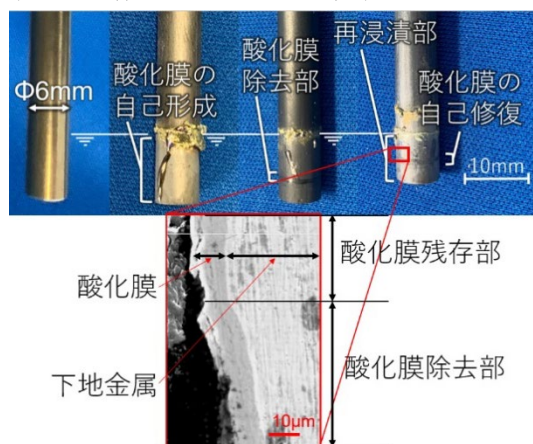


Fig. 2 各試験前後の試験片及び再浸漬後の酸化膜除去部/残存部境界の SEM 像

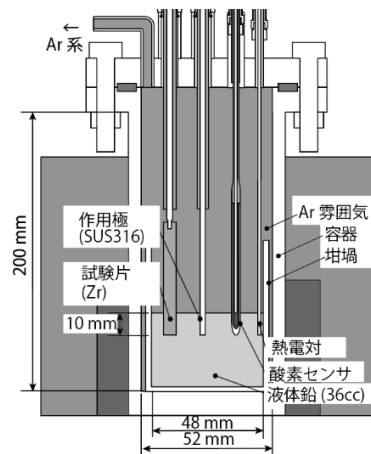


Fig. 1 試験装置の概略図

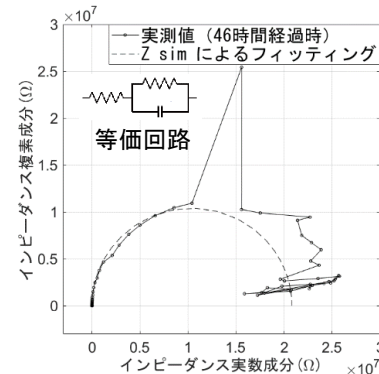


Fig. 3 インピーダンスのナイキストプロット

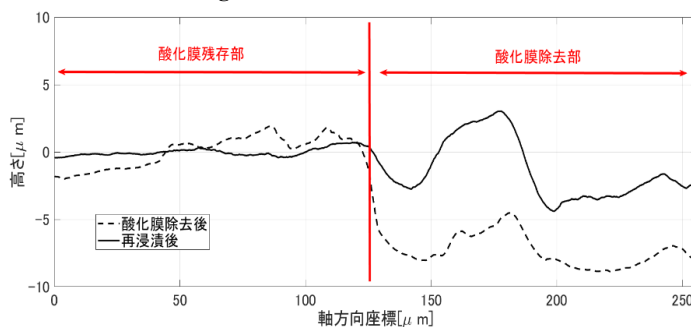


Fig. 4 酸化膜残存部/除去部における再浸漬前後の表面形状

*Atsushi Kawai¹, Masatoshi Kondo^{1,2}

¹Tokyo Institute of Technology, ² Laboratory for Nuclear Reactors.