連載
講座核融合トリチウム研究最前線
—原型炉実現に向けて—

第4回 固体増殖材開発の最前線

量子科学技術研究開発機構 星野 毅

日本と欧州で核融合原型炉の早期実現をはかることを目的として行う研究開発である幅広いアプローチ(BA)活動の一環として、先進トリチウム増殖材料(リチウム含有セラミックス)の製造技術開発及び特性評価を行なっている。日本は微小球の大量製造法としてエマルジョン法を選定し、従来材よりリチウム原子密度が高く、且つ化学的安定性の高いリチウム添加型チタン酸リチウム($\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$)や、リチウム添加型チタン酸リチウムにジルコニウム酸リチウム(Li_2ZrO_3)を固溶した新材料(LTZO)開発の最新成果を報告する。

KEYWORDS: Fusion Reactor, Tritium Breeder, Broader Approach (BA), $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$, $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ with Li_2ZrO_3 (LTZO), Pebble Fabrication Technique, Emulsion Method, Tritium Release Property

I. はじめに

核融合炉は、重水素と三重水素(トリチウム)のほぼ無尽蔵な資源を利用した、次世代ベースロード電源として期待されており、現在、国際協力により、国際熱核融合実験炉(ITER)をフランスに建設中である。重水素は海水から回収可能だが、トリチウムは自然界にほとんど存在しないため、リチウムと中性子の核反応にて人工的に製造(増殖)する必要がある(図1)。

このトリチウム増殖材料としては、トリチウム放出特性等が優れている、チタン酸リチウム(Li_2TiO_3)が日本の第1候補材料であり、核融合炉ブランケットに、微小球形状で装荷される。しかし、 Li_2TiO_3 は、トリチウムを回収するために必要な水素を含むヘリウム雰囲気中、中性子照射環境下にて高温・長時間保持されることで、Liの蒸発及びLiの核的燃焼(トリチウムへの変換)により、

図1 トリチウム増殖材料による核融合燃料製造

Research frontier of tritium for fusion reactor- toward the DEMO reactor- (4); Recent Status of Solid Tritium Breeder : Tsuyoshi Hoshino.

(2018年4月17日 受理)

■前回タイトル

第3回 トリチウムの調達方法

トリチウム増殖材料中のLiが損失する。加えて、Tiの水素還元による酸素欠損も生じ、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及び LiTiO_2 の三相混合物に変化することによる各種特性への悪影響が懸念されていた。そこで、Li損失に伴う材料特性劣化を低減するため、 Li_2TiO_3 に予めLiを多く添加した先進トリチウム増殖材料として、Li添加型 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$)を開発した。また、更なる化学的安定性の高い材料として、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ にジルコニウム酸リチウム(Li_2ZrO_3)を固溶した新材料も発案した。

これらのトリチウム増殖材料は、核融合炉のプラズマの周りを覆う、ブランケットと呼ばれる箱の中に装荷され、トリチウム燃料製造を行う。ブランケット内には多くのトリチウム増殖材料を装荷したいが、生成したトリチウムを水素添加したヘリウムガスで回収するため、粉末状では充填できない。そこで、直径1mm程度の微小球状態にて、ブランケット内に装荷する(図2)。

核融合原型炉では、大量のトリチウム増殖材料微小球が必要となるが、その製造技術は確立されていない。本連載講座では、大量製造が見通せる微小球製造法としてエマルジョン法を選定し、微小球製造試験を行った結果を報告するとともに、製造した材料のトリチウム放出特性評価結果について紹介する。

II. エマルジョン法による微小球製造

1. Li添加型 Li_2TiO_3 微小球

Li添加型 Li_2TiO_3 の微小球の試作を行う上で、まずLi添加型 Li_2TiO_3 の原料粉末の合成法の探索を行った。従来の Li_2TiO_3 では、炭酸リチウムと二酸化チタンを始発原料とする固相法が用いられてきたが、本合成法でLi

図2 微小球として核融合炉ブランケットに装荷するトリチウム増殖材

図3 ゲル状に合成されたLi添加型 Li_2TiO_3

添加を試みた場合、未反応の炭酸リチウムが残るため、Li添加型 Li_2TiO_3 を合成できなかった。

そこで、始発原料や合成手法の選定など、一からプロセスを見直し、試行錯誤の結果、全く新たな合成手法を立案した。本法は、水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)とメタチタン酸(H_2TiO_3)を数日間混合させることにより、常温にて始発原料同士の固相反応が進行し、ゲル状とするものであり(図3)、目的とするLi添加型 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ 単一相)の原料粉末の合成技術を確認することに成功した¹⁾。

次に、微小球製造技術開発として、従来材である Li_2TiO_3 微小球製造法のゾルゲル法を試みた。しかしながら、本造粒法では、原料調整時における添加Liの減損、トリチウム放出特性に悪影響を及ぼす結晶粒径の肥大化が生じることが明らかとなった。

そこで、これらの課題を解決するため、新たな微小球製造法として様々な造粒法を試行した結果、ミクロンサイズ微粒子の大量製造法の一つであるエマルジョン法に着目し、世界で初めてミリサイズの微小球製造に成功した²⁾。本法は、まずシリンジ(注射器)の一方に油を、もう一方には原料となるスラリー(Li添加型 Li_2TiO_3 原料粉末を含む液体)を充填する。そして、スラリーの流速を油より遅くすることで、T字型流路でスラリーを油に

図4 エマルジョン法によるトリチウム増殖材料の微小球製造

より球状にせん断した後、焼結処理して微小球を得る手法である(図4)。スラリー粘度、流路、流速などをパラメータに、造粒条件の探索試験を行った結果、目標とする直径約1mmで、造粒前後でのLi/Ti比もほとんど変化しない試作球を得ることに成功した。

トリチウムを放出しやすくするため、トリチウム増殖材料微小球の結晶粒径は5ミクロン以下を目標値として設定したが(結晶粒内のトリチウム拡散が律速となるため)、この試作球の断面をSEM観察したところ、粒径は10ミクロン以上であった(図5(a))。そこで、結晶粒径が大きくなる原因を調べた結果、エマルジョン法では、スライム状のスラリー球を加熱してセラミックス球にする際、スラリー球の液体成分から発生する炭酸ガスが作用して結晶粒径が大きくなることを明らかにした。

次のステップとして、加熱時に発生する炭酸ガスを効率的に除去できるよう、様々な加熱雰囲気を探査した。その結果、真空及び水素雰囲気における加熱処理が最も適しており、目標とする粒径が5ミクロン以下の小さな結晶粒が集まった改良球の製造に成功した(図5(b))。

2. 新たな固溶体増殖材料(LTZO)

高温長時間使用時においても化学的安定性に優れたLi添加型 Li_2TiO_3 は、焼成時に添加したLiが大気中の CO_2 と反応し、トリチウム放出特性に影響を与える10ミクロン以上の大きな結晶粒を有する微小球となるため、簡易な大気中での製造が不可能であり、複雑な真空及び水素雰囲気中における焼成が必要であった。核融合原型炉では大量のトリチウム増殖材料が必要であり、大量製造にはより簡単な焼成プロセスにて製造可能な材料が求められる。

そこで、高いLi原子密度を維持しつつ、大気中でも目

図5 Li添加型 Li_2TiO_3 微小球の断面 SEM 写真

標とする5ミクロン以下の結晶粒径を有する新たなトリチウム増殖材料開発として、Li添加型 Li_2TiO_3 に20wt%のジルコニウム酸リチウム (Li_2ZrO_3) を固溶した材料 (LTZO) の微小球製造を、エマルジョン法にて試みた³⁾。

製作したLi添加型 Li_2TiO_3 (Li_2ZrO_3 添加なし) 及びLTZO微小球表面の電子顕微鏡観察結果を図6に示す。Li添加型 Li_2TiO_3 の場合は、10ミクロン以上の大きな結晶粒を有する微小球であるのに対し(図6(a))、LTZOの場合は、20wt% Li_2ZrO_3 を固溶するのみで、トリチウム放出特性に優れている5ミクロン以下の結晶粒を有する微小球製造に成功した(図6(b))。また、LTZOのエクス線回折測定では、20wt% Li_2ZrO_3 を添加したにもかかわらず、 Li_2ZrO_3 は第二相として観察されず、Li添加型 Li_2TiO_3 と同一の単一相の結晶構造を示した(図7)。これは、 Li_2ZrO_3 がLi添加型 Li_2TiO_3 に固溶した特殊な状態(固溶体)であることを示している。

また、Li添加型 Li_2TiO_3 中のLi/Ti比の限界は2.15であったが、核融合原型炉ではより高リチウム原子密度を有する増殖材料が求められるため、Li原子密度の更なる向上を狙ったLi/Ti比2.25及び2.35における微小球製造も試みた。製造した微小球表面の電子顕微鏡における観察結果を図8に示す。

Li添加型 Li_2TiO_3 中の始発原料調整時におけるLi/Ti比を2.15(図8(a))、2.25(図8(b))及び2.35(図8(c))と高めた結果、結晶粒径はLi/Ti比とともに大きくなったが、トリチウム放出に対する最大の阻害要因と考えられる表面炭酸リチウム層は全く観察されず、かつトリチウ

図6 大気焼成したトリチウム増殖材料微小球の断面 SEM 写真

図7 LTZO 微小球の XRD 測定による結晶構造解析結果

ム放出速度に関する因子の一つである微小球内の結晶粒界が明快な、従来よりもLi原子密度が高い微小球製造に成功した。

Ⅲ. トリチウム放出特性

1. 核融合中性子源における実験

高いLi原子密度を維持しつつ、トリチウム放出特性に優れた5ミクロン以下の結晶粒を有する新たなトリチウム増殖材料として開発したLTZO (Li/Ti=2.15) のトリチウム放出特性を評価するため、高温照射試験が可能な新たな照射容器を製作し、装荷した固溶体微小球541gを、ブランケット最高使用温度である900℃に加熱した

(a) Li/Ti=2.15

(b) Li/Ti=2.25

(c) Li/Ti=2.35

図8 LTZO中のLi含有量の増加に伴う結晶粒径の変化

がら、核融合中性子であるDT中性子を照射した(図9)。

トリチウムを回収するガスとして、1%水素-ヘリウムの混合ガスを、照射容器内の微小球充填部に通気した。回収されたトリチウムの化学形としては、HTガス成分とHTO水成分の2種類が存在する。そこで、HTO水成分は1番目の水バブラーにより回収し、残ったHTガス成分は水バブラーでは回収不可能なため、白金系の酸化触媒にてHTガスをHTOに酸化した後、2番目の水バブラーにて回収した。回収したトリチウム量は、液体シンチレーションカウンターにより測定した⁴⁾。

2. トリチウム放出特性の評価

核融合原型炉ブランケットにおいて、トリチウム増殖

図9 DT中性子照射によるLTZO微小球のトリチウム放出特性評価

材料は300～900℃の温度範囲にて用いることが検討されている。そこで、LTZO微小球を装荷した照射容器を、300、450、600及び900℃に加熱し、これらの温度におけるトリチウム放出特性を評価した。DT中性子の照射時間は5時間であり、照射後は評価温度に照射容器を加熱維持し、トリチウム放出量の経時変化を観察した結果を図10に示す。

トリチウムの放出速度は照射試験温度に依存し、生成トリチウムのほぼ全量回収には、300℃では照射後5時間要するのに対し、450℃では4時間、600℃以上では3時間と、高温ほどトリチウム放出速度が速くなることを明らかにした。低温領域におけるトリチウム放出速度が遅い理由としては、増殖材料微小球中のトリチウム拡散速度が遅いためと考えられる。しかしながら、その速度はやや遅い程度であり、且つ優れたトリチウム放出特性を有すると言われる従来材の Li_2TiO_3 と同等の結果であったことから、新たな固溶体微小球は、核融合原型炉ブランケットにおいて利用可能な、有力な候補材料であることを明らかにした。

また、放出トリチウムの化学形としては、HTガス成分とHTO水成分の2種類が存在するが、新たな固溶体微小球は、全温度範囲(300～900℃)において、トリチウム回収処理が容易なHTガス成分が99%であることも明らかにした。従来材 Li_2TiO_3 の600℃における結果では、HTO水成分が約30%であったことから、LTZO固溶体微小球を核融合原型炉ブランケットで用いる際の、新たな優位性を示す結果を得た。

(a) 300°C

(d) 900°C

(b) 450°C

(c) 600°C

図 10 DT 中性子 5 時間照射試験における LTZO 微小球のトリチウム放出量の経時変化

IV. 固体増殖材開発の展望

トリチウム増殖比(TBR)の向上が期待できる高い Li 原子密度を有し、且つトリチウム放出特性に優れた新たなトリチウム増殖材料として、LTZO 微小球の開発に成功した。本研究成果は、核融合原型炉使用環境下においても、従来材より化学的安定性の高い先進トリチウム増殖材料を開発することを目標とした、約 10 年間における BA 活動の集大成であり、固体トリチウム増殖材料の特性は、飛躍的な進展を遂げた。

いよいよ、国際熱核融合実験炉(ITER)にて、固体トリチウム増殖材料をテストブランケットモジュール(TBM)に充填し、評価するフェーズが迫ってきた。ブランケット開発や原型炉設計との研究連携をより強化することで、核融合炉を実現に導けると確信している。

— 参考資料 —

- 1) Hoshino, F. Oikawa, Fusion Engineering and Design, 86, 2172-2175, (2011).
- 2) T. Hoshino, M. Nakamichi, Fusion Engineering and Design, 87, 486-492, (2012).
- 3) T. Hoshino, Nuclear Materials and Energy, 9, 221- 226, (2016).
- 4) T. Hoshino, K. Ochiai, Y. Edao, Y. Kawamura Fusion Science and Technology, 67, 146-149, (2015).

著者紹介

星野 毅 (ほしの・つよし)

量子科学技術研究開発機構 核融合エネルギー研究開発部門
(専門分野/関心分野) 東京大学大学院工学系研究科博士課程を修了。核融合炉用材料や発電する海水リチウム回収技術の研究に従事。