

論文

核融合炉ブランケット In-situ 照射試験のための 金属ゲッタの開発

二村 嘉明*・土谷 邦彦**・今泉 秀樹**
河村 弘**・兜森 俊樹***・脇坂 祐一***

富山大学水素同位体機能研究センター*
〒930 富山県富山市五福3190
日本原子力研究所**
〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀3607
株式会社日本製鋼所***
〒051 北海道室蘭市茶津町4丁目

Development of Metal Getter for In-situ Irradiation Test of Fusion Blanket

Yoshiaki FURAMURA*, Kunihiko TSUCHIYA**,
Hideki IMAIZUMI**, Yuichi WAKISAKA***,
Toshiki KABUTOMORI***, Hiroshi KAWAMURA**

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University*
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
Japan Atomic Energy Research Institute**
3607 shinbori, Narita-cho, Oarai-machi
Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki-ken 311-13, Japan
The Japan Steel Works, Ltd.***
4 Chatsu-cho, Muroran-shi, Hokkaido 051, Japan
(Received September 21, 1994; accepted November 28, 1994)

Abstract

In-situ irradiation test of fusion blanket is planned in JMTR using lithium ceramics and beryllium as tritium breeders and neutron multipliers, and it is necessary for the recovery of tritium gas to develop metal getters. Characteristics of several materials were estimated and Zr_9Ni_{11} alloy, chosen in the report, was one candidate for a metal getter. It has a variety of advantages as compared to other metal getters:

- Good characteristics similar to uranium (U)
- Easy to handle
- Incombustible materials

Zr₉Ni₁₁ alloy was fabricated and the equilibrium dissociation pressure of hydrogen was measured and evaluated on amounts of hydrogen absorption (H/M) at 20, 100, 200 and 300°C. It was evident from this measurement that Zr₉Ni₁₁ alloy had broad and stable plateaus when H/M was more than 0.33 (50cm³/g). The equilibrium dissociation pressure of Zr₉Ni₁₁ alloy was less than 10⁻⁴Pa within H/M=0.13 (20cm³/g).

These results thus show Zr₉Ni₁₁ alloy to be a preferable material for recovery of tritium gas.

1. はじめに

日本原子力研究所（以下原研）のJMTR（Japan Material Testing Reactor）において、前報の研究報告⁽¹⁾で示したように、核融合炉ブランケットの増殖材の核・熱特性、トリチウム回収特性等の評価のためのIn-situ照射試験⁽²⁾及び照射後試験が計画されている。このため、スイープガス中のトリチウムを効率よく回収する金属ゲッタの開発が求められている。一方、水素同位体であるトリチウムは、β線を放出する放射性元素であり、トリチウムを格納する機器、配管等の接続部からの漏洩及び高温加熱操作する機器壁面から透過しやすい性質があり、被曝防止の観点から、トリチウムの漏洩・透過を防止することも重要である。以上のことから、JMTRで求められる金属ゲッタは、常温付近における良好なトリチウム回収性能を有することが必要である。さらに、運転条件が循環及びONCE-THROUGH運転であるため、トリチウムの除染係数（Decontamination Factor, DF=入口濃度／出口濃度）が大きく、且つ、長期間安定して得られることが望まれる。なお、金属ゲッタの再利用も考えられているので、トリチウム放出温度も低いことが要求されている。

この目的に沿った良好な特性を有する金属ゲッタを開発するために、金属ゲッタ材の調査を行った。そして、性能が優れ実績のあるUゲッタの代替えとして有望なZr₉Ni₁₁合金⁽³⁾に着目し、水素ガスを用いた吸蔵・放出特性等の基礎的特性実験を実施した。以下、これらの結果及びそれに基づく特性評価を報告する。

2. 金属ゲッタ材の特徴

2. 1. 候補ゲッタ材の要求性能

核融合炉ブランケット研究開発におけるトリチウムの回収－貯蔵－供給システムに使用される金属ゲッタには、次のような特性⁽⁴⁾⁽⁵⁾が求められる。

1. 室温における吸収の平衡解離圧が低く、高温における適度な放出の平衡解離圧を有すること。
2. 活性化処理が安易であること。
3. ゲッタ材の微粉化が少なく、耐久性に優れていること。

4. 水素吸蔵量が大きいこと。
5. 不純物に対する被毒に強いこと。
6. 室温での水素の吸収あるいは高温での放出に十分に大きな反応速度を有すること。
7. プラトー領域の幅が広く、その傾斜が小さいこと。

上記各試験設備等におけるトリチウムは、HeやArの不活性ガスの雰囲気中にある。そのトリチウムの回収方法は、循環もしくはONCE-THROUGH運転方式を採用している。このような条件下に対しても十分なトリチウム回収性能を維持できることが求められる。さらに将来、回収したトリチウムの再利用も考えており、トリチウムの供給・貯蔵用の金属ゲッタとしての性能も必要であると考えられる。

2. 2. 金属ゲッタ材の特性

現在、金属ゲッタとして使用可能と考えられているU, Ti, ZrCo, 70Zr25V5Fe, TiCrVFe及びZrNi合金の特性について、前節の観点から調査し、相互に比較検討した。この調査結果をTable 1に示す。Table 1以外の特性で金属ゲッタ材の選定に必要と考えられる事項を以下にまとめた。

(1) ウラン (U)

ウラン⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾は、最も古くからトリチウム貯蔵用金属ゲッタとして研究が行われてきた。ウランは室温にてUH₃までの水素を吸蔵する。室温における吸蔵時の平衡解離圧は、約 2×10^{-3} Pa程度であり、放出における1気圧の平衡解離圧は、約430℃程度である。吸蔵時と放出の平衡解離圧差すなわちヒステリシスは、測定者によって、ほとんど差の

Table 1 Comparison of hydriding properties between various metal hydrides.

	U	Ti (sponge)	ZrCo	70Zr25V5Fe	TiCr _{0.1} V _{0.1} Fe _{0.1}	Zr ₀ Ni ₁₁	ZrNi
Melting Point (°C)	1135	1670	1061	~1300	~1600	1170	1010
Density (g/cm ³)	19.05	4.51	7.64	~6.4	5.88	7.55	7.51
20°C Equilibrium Pressure (Pa)	2×10^{-1}	1.3×10^{-8} (H ₂)	1.7×10^{-1} (H/M=0.8H ₂)	10^{-9}	10^{-2} (H/M=0.1H ₂)	1.9×10^{-6} (H/M=27D ₂)	1.5×10^{-6} (H/M=25D ₂)
1atm Equilibrium Pressure Temp. (°C)	420~430	850	370	>900	~500	440~480	~500
Amount of H ₂ Absorption (H/M)	3.0	2.0	1.0	0.5	0.5	0.14	0.5
Activation Temperature (°C)	450 (inert gas)	1000 (vacuum)	400~450 (vacuum)	500 (vacuum)	200 (vacuum)	400~450 (vacuum)	500 (vacuum)
Performance Degradation	existence	—	—	existence	nonexistence	nonexistence	—
Poisoning Characteristics	existence	←	←	←	←	←	←
Hydrogen Isotopes Effect	existence	—	—	existence	existence	—	—
Hysteresis Characteristics ln (Pa/Pd)	0.07 (357°C)	—	1.4 (303°C)	—	~0	—	—
Plateaus Characteristics $\Delta \ln P_a / \Delta H/M$	~0	—	~0	nonexistence	nonexistence	—	~0
Firing Characteristics	existence	existence	nonexistence	—	nonexistence	nonexistence	—
Reaction Rate	large	—	large	—	large	—	—
Alloy Cost	dear	medium	expensive	expensive	medium	expensive	expensive

(Pa: Absorption plateaus pressure, Pd: Dissociation plateaus pressure, H/M: Hydrogen absorption)

認められないものから、2倍以上の圧力差を示すものまでまちまちな結果が得られている。同位体効果としては、平衡解離圧的には水素に比べ重水素の方がその圧力が高い。また、反応は室温においても非常に速やかに進み、水素は重水素に比べ反応速度が4倍ほど大きいことが示されている⁽⁶⁾。しかし一方で、ウランは水素吸蔵により著しい微粉化を生じ、大気開放させた時ただちに着火することが知られており、取扱いには十分配慮が必要であろう⁽⁹⁾。

(2) チタン (Ti)

チタン⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は、水素と反応し、TiH₂の水素化物を形成する。室温における吸蔵時の平衡解離圧は 1.3×10^{-8} Pa程度であり、1気圧の放出解離圧を示す温度は約850°C程度と、Uに比べ非常に安定な水素化物を形成する。各形態のTiに対して、反応速度、微粉化性および着火性が調べられ、いずれのTiにおいても水素化物の形成において微粉化性は認められない。また、スポンジTiでは、室温においても十分な反応速度を有しているが、破片状あるいは板状の金属Tiでは反応速度が低下する傾向にある。スポンジあるいは金属Tiの水素化物を大気中にて加熱処理を行なった結果、760°Cまでの温度まではいずれも着火は認められていない⁽¹⁰⁾。

(3) ZrCo合金

ZrCo合金⁽¹²⁾⁽¹³⁾は、水素と反応しZrCoH₃の水素化物を形成する。室温における吸蔵の平衡解離圧は、約 1.7×10^{-3} Paであり、1気圧の放出解離圧を示す温度は約370°C程度と、U水素化物の平衡解離圧特性に近い値を示す。しかし、U水素化物に比べヒステリシスが大きくなっているが、平衡解離圧には、同位体効果は認められない。ZrCo粉末⁽¹²⁾と水素との反応は、室温においても十分な反応速度を有している。ZrCoの水素化物は、大気中約300°Cの温度で着火した⁽¹³⁾。一方、重水素化物では着火温度が20~50°C低下することが観察されている。また、ZrCo合金は、400°C以下の温度において繰返し試験を行なうことにより、不均化反応によって劣化を生じるとの報告もなされている。

(4) 70Zr25V5Fe合金

70Zr25V5Fe合金⁽¹⁴⁾は、非蒸発型ゲッターポンプとして開発されたもので、その低い平衡解離圧特性から、ゲッター材としても適用が可能と考えられる。ただ、室温においてH/M=0.1 (~10 torr・1/g)までの吸収における平衡解離圧は、 10^{-9} Pa以下と非常に安定な水素化物を形成する合金である。また、放出温度も900°C以上と、トリチウム貯蔵用としてはかなり高い放出となっている。しかし、微粉化傾向はほとんどなく、粉末焼結体をシート状で使用しても粉末の飛散がほとんど認められない⁽¹⁴⁾。

(5) TiCrVFe合金

TiCrVFe合金⁽¹⁵⁾は、H/M=1程度までは、直線的に平衡圧力が上昇し、室温においてH/M=0.1までの呼吸平衡解離圧は、約 10^{-2} Pa程度であり、また1気圧の解離圧を示す放出温度は500°CとほぼUと同程度の解離圧特性を示す。しかし、500°C程度の放出温

度では、放出される水素量は小さい。平衡特性については同位体効果は認められなかったが、室温における反応は、重水素に比べ水素の方が早い結果を示した。また、微粉化もほとんど認められず、大気開放しても着火は生じていない。

(6) ZrNi合金

Zr-Niの2元系合金の中で、ZrNi及びZr₉Ni₁₁合金⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾は、比較的多量の水素を吸蔵し、またその室温における平衡解離圧も非常に低い合金である。ZrNi合金のP-C-T曲線には2つのプラトーが認められ、第1のプラトーはH/Mが0~0.5までの範囲にあり、室温における吸蔵平衡圧は 1.5×10^{-6} Paで、Uに比べて2桁程度圧力が低い。一方、第2のプラトーはM/M=0.5~1.5までの範囲にあり、吸蔵平衡圧は 6×10^{-2} Pa程度と、逆にUと比べて圧力が高い。U水素化物の平衡解離圧は、ちょうど1番目と2番目のプラトーの平衡解離圧の中間に位置している。

Zr₉Ni₁₁合金の水素化物は、H/M=0.25までの範囲においてプラトーが認められ、その室温における平衡解離圧は 1.9×10^{-6} Pa程度と考えられ、ZrNi合金より幾分U水素化物の平衡解離圧に近い。また、放出において1気圧の平衡解離圧を示す温度が500℃より低く、U水素化物の平衡解離圧特性に非常に近い特性を有している。ZrNi合金は、水素化により微粉化する傾向が認められたが、Zr₉Ni₁₁合金では、H/M=0.25までの吸蔵の繰返しでは微粉化は認められていない。

2. 3. 金属ゲッタの比較及び候補ゲッタ材の選定

Table 1にまとめた各合金材の水素吸蔵特性の結果から以下のことが云える。Uは、トリチウム貯蔵用金属ゲッタとして適度な平衡解離圧特性を持っており、古くから研究され多くの実績が示されてきた。しかし、Uは核燃料物質として法的規制を受け、その使用は著しく制限される。また、大気開放によって容易に着火することなど安全性の点でも問題がある。これらのことから、Uに代る新たな金属ゲッタを選定しなければならないが、その特性はUの平衡解離圧特性が設計基準となるであろう。

このような観点からTable 1を精査した場合、Tiあるいは70Zr25V5Fe合金は、その1気圧の放出圧力まで昇温する温度が800℃以上と高く、高温材料からのトリチウムの漏洩を防ぐために、材質を含めた反応容器設計およびその運転には十分な配慮が要求される。TiCrVFe合金においても同様と考えられる。ZrCo合金は、Uの平衡解離圧に最も近い特性を持っているが、その1気圧の平衡解離圧を示す温度(370℃)と室温での繰返しを行なうことにより、不均化反応によって直ちに劣化し、長期の使用に耐えれないものとする。これらの合金に対し、ZrNiあるいはZr₉Ni₁₁合金は、比較的Uの平衡解離圧に近い特性を持っており、常温における平衡解離圧特性が優れている。特に、Zr₉Ni₁₁合金は微粉化傾向が小さく、また性能劣化も認められず、金属ゲッタとして適当と考えられる。ただ、この合金については、詳細なデータが少なく、反応速度、同位体効果、あるいは耐久性等の

データを収集する必要がある。さらに、 Zr_9Ni_{11} 合金等をベースに改良を加えた三元系の金属ゲッタの開発が望まれる。

3. 金属ゲッタ材開発のための予備実験

3. 1. 実験概要及び実験装置

金属ゲッタを開発するための予備実験として、 Zr_9Ni_{11} 合金に着目し、水素ガスを用いた吸蔵・放出特性等の基礎的特性実験を実施した。本研究では、 Zr_9Ni_{11} 合金に関するデータのうち欠けている常温付近の領域における水素吸収量 H/M に対する平衡解離圧データの取得及び水素同位体効果を調べた。

本実験に使用した実験装置の系統図をFig. 1示す。本装置は、主に測定チャンバー、反応サンプラー、水素供給系、ターボ分子ポンプを持つ排気系及び圧力等を測定する測定系から構成される。測定チャンバーは約4Lのステンレス製で、180℃程度でベーキング可能である。測定チャンバーに設置したバラトロン、スピニングロータゲージ、電離真空計等の圧力計で、金属水素化物の水素平衡解離圧を精度良く測定 ($10^2 \sim 10^{-5}$ Pa) することができる。

Table 2 Experimental conditions.

Items	Experimental Condition
Alloys sample	Zr_9Ni_{11} alloy
Sample shape	210~297mm
Weight	20g
Gas	H_2
Classification	
Purity	99.99999%
Temperature (Absorption, Desorption)	20, 100, 200, 300℃
Amount of H_2 absorption	4~183cm ³ /g (H/M=0.026~1.198)

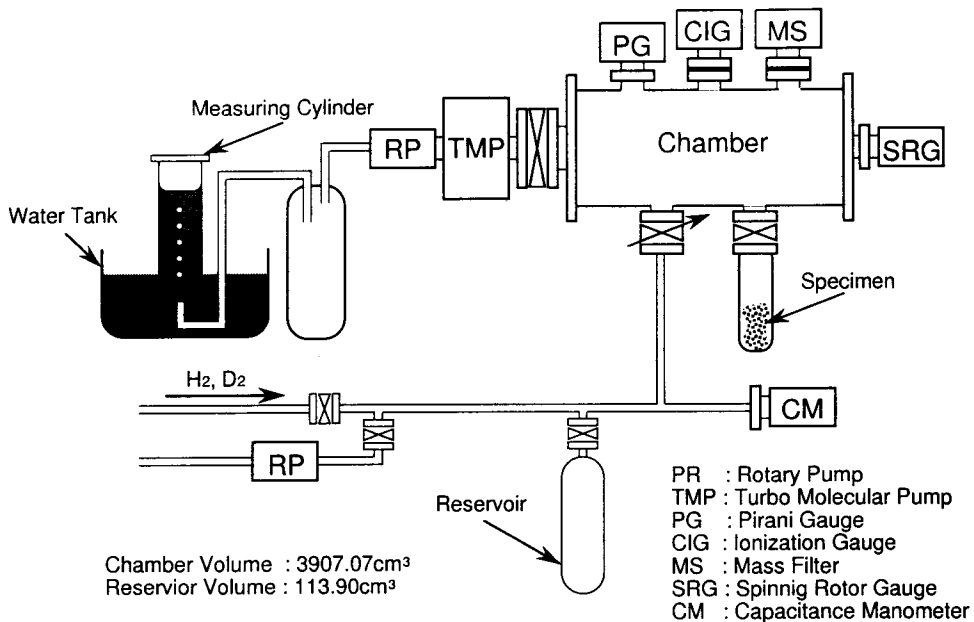


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

反応サンプラーは、500°Cの高温に耐えられるようステンレス製でバンドヒータを巻き付けており、ゲートバルブを介して測定チャンバーと接続してある。その中に水素吸蔵合金を重填し水素と反応させ水素金属化物にする。また、水素吸蔵合金への水素を供給し計量するためのリザーバ及びそれをガス置換するためのロータリーポンプ、金属水素化物の水素放出量を計量するメスシリンダー、測定チャンバーを含む装置全体を高真空に排気するターボ分子ポンプ等の排気ユニットを接続してある。なお、不純物ガス成分を分析するための四重極質量分析計を測定チャンバーに取り付けている。

本実験で行った条件をTable 2 に示す。

3. 2. 供試材合金の製造

(1) 原材料

実験に用いた Zr_9Ni_{11} 合金は（株）日本製鋼所で製造された。原材料のZr材は粒状（スポンジ）のトーホーテック（株）の純度99.95%，Ni材は志村化工（株）製の片状（1インチ角×7mm²）の99.99%の部材を用いた。

(2) 製造工程

合金試料の製造は、原材料200g（Zr: 111.96g, Ni: 88.04g）を秤量後、アセトンで洗浄し、アルゴンアーク溶解炉において減圧下の 4.0×10^4 Pa条件で4回（裏返し）繰り返し溶解を行った。製

造した合金は均熱化熱処理のため、さらにシリコニット炉においてアルゴン雰囲気 $1100^\circ\text{C} \times 24$ 時間（ $50\text{cm}^3/\text{min}$ ）の条件で熱処理を行った。次に、その合金塊の表面酸化被膜を除去するためにグラインダーで合金表面を研磨し、アセトン洗浄後、振動ミルで粉碎した。粉碎後の合金を金属メッシュ（48メッシュ～70メッシュ）で振るいにかけ、210

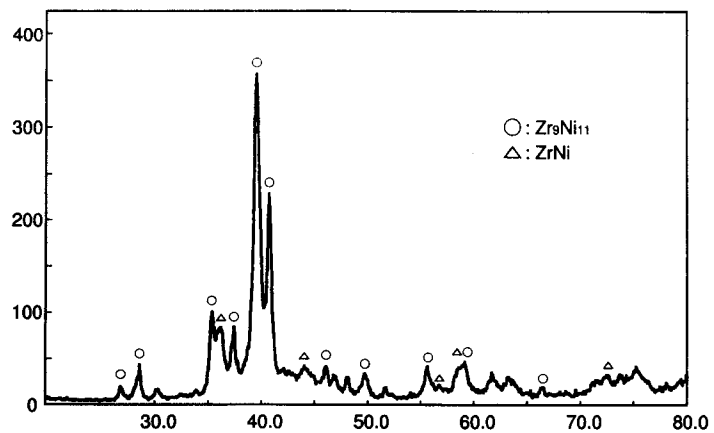


Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of Zr_9Ni_{11} alloy sample.

Table 3 Results of ICP analysis in Zr_9Ni_{11} alloy sample.

	Zr*	Ni	Cu	Fe	Co	Ta	Mg	O
Zr_9Ni_{11} alloy	57.0	Bal.	26	370	<10	<10	<10	734

(ppm)

* : W, %

μm ~ $297\mu\text{m}$ の粉末を得た。最後に、アセトンで超音波洗浄を行って、ドライヤーにより温風乾燥させ実験に供する $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ 合金を得た。

上記製法により製造した合金試料の組成及び結晶状態をX線回折装置により測定した。その結果をFig. 2に示す。また、その合金粉末のICP分析による成分及び不純物の分析結果をTable 3に示す。

(3) 合金の活性化処理

試料の $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ 合金は、先ず、アセトンで脱脂後、反応サンプラーに充填し室温にて約24時間真空排気を行った。次に、反応サンプラーを 500°C まで昇温すると同時に、装置を 180°C でベーキングをしながら約14時間真空排気を行った。装置の温度を室温までに下げることにより、装置内の圧力は $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ (室温)程度まで下がった。試料合金及び装置内壁からの水素を含む脱ガスがほぼ排気されたことを確認するべく、測定チャンパーの排気用ゲートバルブを閉めて装置内の圧力が安定するまで待つ。その平衡圧力が、 $6 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 程度まで達したのを見届けた後、測定チャンパーの装置内に水素を大気圧程度供給し、反応サンプラー内の $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ 合金の活性化処理を始めた。反応サンプラーを昇温し 450°C に制御しながら、水素を合金に大気圧程度の平衡状態になるまで吸収させた。そして同温度の条件で90分程真空排気して水素を放出させた。上記操作を5回繰り返すことで試料合金の活性化処理を行った。最後に、試料合金中の水素を完全に追い出すために 600°C まで昇温加熱し、20時間真空排気をした。

3. 3. 実験結果及び考察

水素の吸収・放出の実験は、先ず、水素供給配管及びリザーバを真空排気し、水素ガスを供給する操作を数回繰り返して完全にガス置換した。そして水素をリザーバで計量の後、測定チャンパーを介して反応サンプラーに充填された $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ 合金試料へ供給し実験を開始した。

Fig. 3に $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ 合金による温度($20, 100, 200, 300^\circ\text{C}$)における水素吸収量($\text{H}/\text{M}=0.03\sim 1.12$)と水

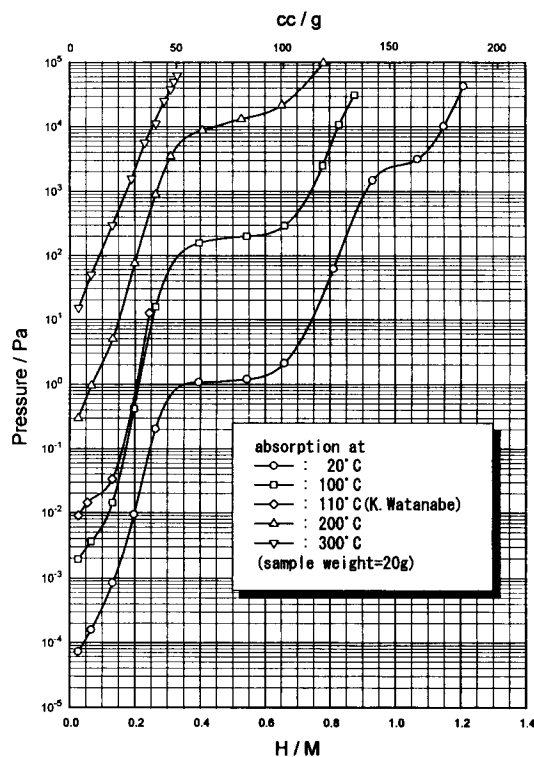


Fig. 3. Pressure-composition isotherms for $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}/\text{H}_2$ system.

素平衡解離圧との関係を、Fig. 4 に合金温度20~300°Cの範囲における水素の平衡解離圧（吸収・放出）との関係をアレニウスプロットで示す。なお、この結果は水素吸収量が20cm³/g (H/M=0.13)と70cm³/g (H/M=0.46)の条件下である。

各温度での水素吸収量と平衡解離圧の実験結果から、水素の平衡解離圧（対数表示）は水素吸収量の増加とともにほぼ直線的に上昇する傾向にある。しかし、水素吸収量が50cm³/g (H/M=0.33)を越える付近から、合金温度が20, 100, 200°Cの条件とも幅の広い安定したプラトーが存在することが明らかになった。そのプラトー領域は、各温度とも水素吸収量がほぼ50cm³/g (H/M=0.33)付近から100cm³/g (H/M=0.66)の範囲に収まっていることが図中から読み取れる。また、常温条件の20°Cでは2段目のプラトーであると思われる領域が認められた。

プラトー領域（50cm³/g）での水素平衡解離圧は、20°Cで 1.1×10^0 Pa, 100°Cで 1.9×10^2 Paの値を得た。また合金温度が20°Cで水素吸収量が4 cm³/g (H/M=0.03)の条件における水素平衡解離圧は 7×10^{-5} Paの値を得た。この値は、渡辺⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾らが重水素を用いた20°Cの平衡解離圧である 1.6×10^{-6} Pa（同水素吸収量）の値と比較して一桁高い結果を示した。その原因としては、平衡解離圧値が常温よりも高い条件でのプロットデータからの外挿による計算値であること。また、常温において取得した平衡解離圧は 10^{-5} Pa以上の高真空中における圧力測定なので、測定チャンバーからの脱ガス等の圧力上昇の影響を完全に無視できなかったものと推察される。さらに、本研究の場合、合金試料にX線回折パターンの結果から若干の相違が認められたこと等が考えられる。本実験の水素吸収量と水素の平衡解離圧との関係を示したFig. 4のグラフに富山大で取得した合金温度110°Cにおける重水素の平衡解離圧の実験データをプロットし、Zr₉Ni₁₁合金の水素同位体効果について比較してみた。図中からも明らかであるが、同温度の条件において平衡解離圧曲線は、ほぼ一致していることわかる。本実験結果から水素同位体効果⁽²⁰⁾は極めて小さいものと判断される。

一方、上記の実験結果からZr₉Ni₁₁合金は、平衡解離圧等の特性性能についての再現性

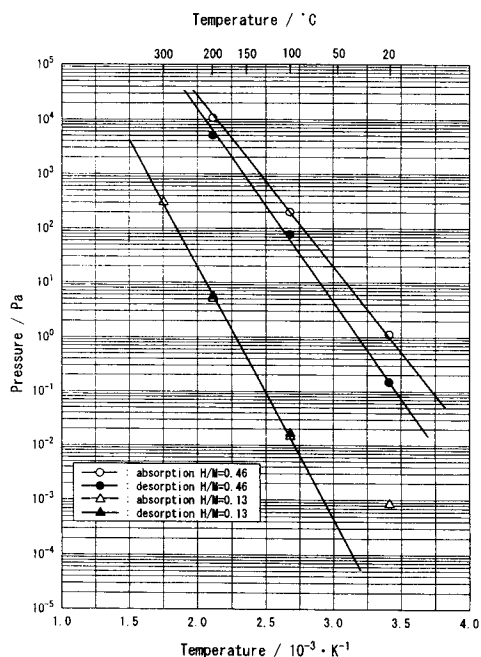


Fig. 4. Temperature dependence of equilibrium hydrogen pressure over Zr₉Ni₁₁ alloy

があるものと考える。

Fig. 4 に Zr_9Ni_{11} 合金の水素に対する吸収・放出のヒステリシスを示すが、本実験の結果ではそれ程大きな差はないものと推定される。ただし、合金温度が常温の $20^{\circ}C$ 付近ではある程度ヒステリシスが存在するものと思われる。金属水素化物の平衡解離圧は、その生成・分解反応に対して温度によりエンタルピー ΔH (Kcal/mol) 及びエントルピー ΔS (Kcal/mol) があまり変化しなければ Van't Hoff の等圧式で近似でき次式が得られる。

$$\ln(P_{H_2}) = \Delta H / RT - \Delta S / R$$

ここで、 P_{H_2} は水素化物の平衡解離圧 (Pa)、 T は合金温度 (K)、 R はガス定数である。また、実験データの平衡解離圧を温度逆数でプロットすれば、その直線の勾配からエンタルピー ΔH (Kcal/mol)、 y 切片からエントルピー ΔS (Kcal/mol) が求まる。ちなみに Fig. 4 に示す吸収・放出の直線の傾斜から本実験のエンタルピー ΔH (Kcal/mol) を計算した。水素吸収量 $20\text{cm}^3/\text{g}$ ($H/M=0.13$) においては、吸収・放出時が -21Kcal/mol の値があった。しかし、水素吸収量 $70\text{cm}^3/\text{g}$ ($H/M=0.46$) の条件では、吸収時が -14.1Kcal/mol 、放出時が -16.0Kcal/mol の値を示した。このことから、エンタルピー ΔH (Kcal/mol) は、水素吸収量の増加とともにほぼ直線的に減少する傾向がある。また、それに伴い Zr_9Ni_{11} 合金と水素との吸収の反応速度⁽¹⁸⁾ は、水素吸収量の増加とともに低下する傾向が本実験においても見受けられた。

最後に、金属ゲッターとしての性能安定性及び安全性(発火性)を確認するため、測定終了後の資料合金を、水素吸収・放出操作を16回繰り返し行った後、その合金試料を大気中に暴露し発火性及び粒度を調べた。その結果、 Zr_9Ni_{11} 合金は、大気中に曝しても発火しなかった。Fig. 5 に暴露後の試料合金のSEM写真を示すが、吸収-放出サイクル実験後の合金粒度は平均 $150\sim 200\mu\text{m}$ 程度であり、実験前(約 $250\mu\text{m}$) に比較して細かくなって

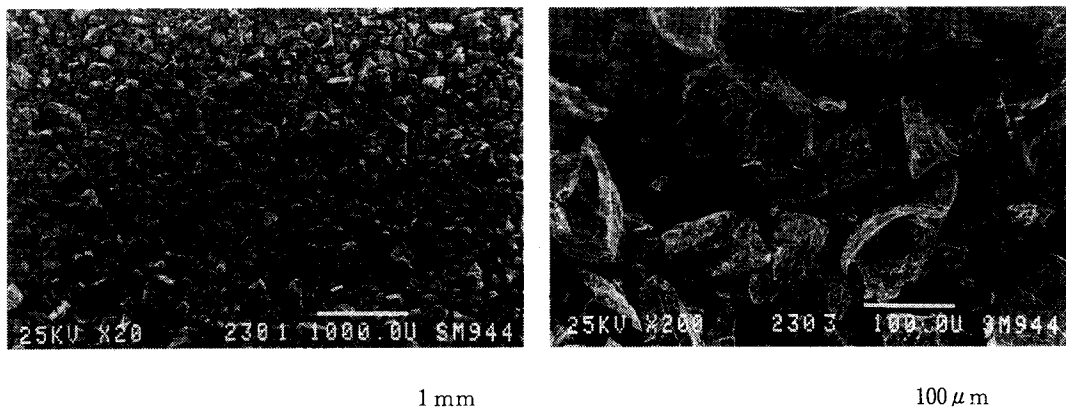


Fig. 5. SEM photographs of Zr_9Ni_{11} alloy sample.
(After 16 absorption-desorption cycles)

いるのが認められた。以上により、 Zr_9Ni_{11} 合金は微粒化傾向があるが発火性はなく、比較的安全性が高いことが再確認できた。

4. おわりに

JMTRにおける核融合炉ブランケット材のIn-situ試験及び照射後試験のトリチウム回収用金属ゲッタに関する文献調査と Zr_9Ni_{11} 合金の予備実験を実施し、以下のことが明らかとなった。

- (1) Zr_9Ni_{11} 合金は、水素吸収量が $50\text{cm}^3/\text{g}$ ($H/M=0.33$) を越える付近から、合金温度が20, 100, 200°Cの条件とも幅の広い安定したプラトーが存在することが明らかになった。また、20°Cにおいて、2段プラトーが存在すると思われる領域が認められた。
- (2) 合金温度が20°Cで水素吸収量が $4\text{cm}^3/\text{g}$ ($H/M=0.33$) の条件では、水素平衡解離圧の実験値は $7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ の値を得た。この値は、渡辺らが重水素を用いた20°Cの平衡解離圧である $1.6 \times 10^{-6}\text{Pa}$ (同水素吸収量・計算値) の値と比較して一桁強の高い結果を示した。
- (3) Zr_9Ni_{11} 合金は微粒化傾向があるが発火性はなく、比較的安全性が高いことが再確認できた。また、活性化処理条件としては、450°Cで水素を吸収・放出させることで可能であり、取り扱いが容易で安全性が高いことが明らかとなった。

さらに、上記実験結果から、トリチウムガスの供給・貯蔵用として使用する場合には、 Zr_9Ni_{11} 合金は、水素吸収量 (H/M) と水素平衡解離圧と特性から、Uゲッタとの比較で 10^{-4}Pa 程度までと仮定すると、水素吸収量が $20\text{cm}^3/\text{g}$ ($H/M=0.13$) までの範囲で使用可能であるものとする。

これらの予備検討の結果、 Zr_9Ni_{11} 合金の常温における基本的特性評価データが取得できたので、今後、 Zr_9Ni_{11} 合金のプラトー領域 ($H/M=0.4\sim 0.6$) における平衡解離圧をUゲッタ程度まで下げ、また耐性能劣化 (安定性) の向上を目的とし、この合金をベースにした三元系合金材を開発して行くことが必要であるとする。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、適切なお助言、ご助言をいただいた富山大学水素同位体機能研究センターの渡辺国昭教授及び日本原子力研究所・大洗研究所・材料試験炉部の小山田六郎部長に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 二村嘉明, 佐川尚司 他: 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告13, 1-25, 1993.
- 2) 河村 弘, 佐川尚司 他: 日本原子力学会「1991春の年会」予稿集, (1991) 136.

- 3) 芦田 完, 渡辺国昭 他: 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告13, 63-74, 1993.
- 4) 大角泰章: アグネ技術センター, 水素吸蔵合金-その物性と応用-
- 5) 渡辺国昭, 松山政夫 他: 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 9 (1989) 1-21.
- 6) F.H.Spedding, A.S.Newton, et. al., *Nucleonics*, **4** (1949) 4-15.
- 7) G.G.Libowitz and T.R.P.Gibb, J.R., *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 793-795.
- 8) E.Wicke and Kl. Otto, *Z.Phys. Chem. Neue Folge, Bd.* **31** (1962) S. 222-248.
- 9) W.M.Mueller, J.P.Blackledge and G.G.Libowitz, *Metal Hydrides*, (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1968).
- 10) W.J.Holtlander and J.M.Yaraskavitch, *At. Energy Can. Ltd.*, No. AECL-7151 (1981).
- 11) E.Willin, M.Sirch, et. al., *Fusion Technology*, **14** (1988) 756-763.
- 12) M.Devillers, M.Sirch, et. al., *Chem. Mater.* **2** (1990) 255-262.
- 13) R.-D.Penzhorn, M.Devillers and M.Sirch, *J. Nucl. Mater.*, **170** (1990) 217-231.
- 14) C.Boffito, F. Doni and L.Rosai, *J.Less-Com. Met.* **104** (1984) 149-157.
- 15) 佐久間洋一, 兜森俊樹 他: 日本原子力学会秋期大会予稿集, (1992) 520.
- 16) 田中公利, 宇佐美四郎 他: 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **9** (1989) 47-56.
- 17) K.Watanabe, K.Tanaka, et. al. : *Fusion Engineering and Design*, **18** (1991) 27-32.
- 18) 松山政夫, 渡辺国昭 他: 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, **10・11** (1991) 56-68.
- 19) 渡辺国昭, 宇佐美四郎 他: 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, **12** (1992) 1-12.
- 20) 三石信雄, 深田 智: 日本原子力学会, Vol. 29 (1987).