

論 文

Zr-Ni 系合金の水素化物生成熱

田 中 公 利・宇佐美 四 郎・長谷川 淳

松 山 政 夫*・渡 辺 国 昭*

富山大学工学部

*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190

Heat of Hydride Formation of Zr-Ni Alloy.

Kouri TANAKA, Shiro USAMI, Kiyoshi HASEGAWA

Masao MATSUYAMA*, Kuniaki WATANABE*

Faculty of Engineering, Toyama University

*Tritium Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1989)

Abstract

Hydrogen absorption alloys are widely used for tritium handling, such as its storage, supply and recovery. For such application, it is of paramount importance that the equilibrium dissociation pressure (P_{eq}) of metal tritide be very low at room temperature and the temperature reaching P_{eq} of 1 atm, (T_{1atm}), not be too high.

Thus, the thermodynamical properties related to the heat of formation of Zr-Ni deuteride instead of tritide were studied so as to find the best material. The composition of the Zr-Ni alloy used in this study was Zr_9Ni_{11} , which was characterized by X-ray diffractometry. The Zr_9Ni_{11} , activated in advance, was exposed to a given amount of deuterium at room temperature, and then the deuteride was heated stepwise to 300°C. Each temperature was kept constant for adequate time till P_{eq} become constant. The data for both P_{eq} and temperature were arranged by the van't Hoff equation:

$$\ell n P_{eq} = (\Delta H^\circ / RT) - (\Delta S^\circ / R).$$

Values of $-\Delta H^\circ = 24 \sim 25 \text{ kcal/mol}[\text{D}_2]$ and $-\Delta S^\circ = 33 \sim 34 \text{ cal/mol}[\text{D}_2] \cdot \text{deg}$ were obtained when atomic composition of deuteride was in the range from $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}\text{D}_1$ to $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}\text{D}_3$. From these values, P_{eq} at 20°C and $T_{1\text{atm}}$ were obtained as $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ and ca. 450°C , respectively. The deuteride did not ignite even when exposed to the atmosphere at room temperature nor did it take on the form of a fine powder.

These results thus show $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ to be a preferable material for storage-supply-recovery of tritium gas.

1. 緒 言

大型プラズマ実験装置による臨界温度達成の報告が次々となされる中で、自己点火を目指す次期装置、即ち核反応プラズマ実験装置の開発計画が着々と進められている。この種のD-T核融合反応実験装置では、 $1 \sim 20 \text{ kg}$ ($10^{17} \sim 10^{18} \text{ Bq}$) もの大量のトリチウムの使用が計画されるので¹⁾、トリチウムを安全に貯蔵—供給—回収できる技術の確立が緊急かつ不可欠の課題となっている。水素吸蔵合金はこのための重要な材料であるが²⁾、その選択に際しては、以下のような性能を有していることが求められる³⁾⁴⁾。

- (1) 室温における極低解離圧と適当な高温における高解離圧
- (2) 活性化条件の容易さ
- (3) 大気接触下での非発火性
- (4) トリチウムおよびトリチウム化合物(水、メタンなど)に対する大排気速度

現在、トリチウムの貯蔵—供給材料としては金属ウランが用いられているが、ウランは核燃料物質としての法的規制を受け、厳重な管理が要求される。又、トリチウムをこれに吸蔵させたときの室温での平衡解離圧は、およそ 10^{-4} Pa である。加えてウランは、活性化及び貯蔵—供給操作を繰り返すと微粉化し、空気と触れた場合発火して⁵⁾、吸蔵していたトリチウムを放出する可能性もある。このようにウランには取り扱い上問題点が多いため、それに変わる材料を探索することが必要である。探索の際に選択基準とする上記の特性を有する材料の開発は、多くの場合試行錯誤的に行われているが、開発の効率化をはかるためにも、また現象の理解のためにも、開発指針となるべきなんらかの経験式あるいは理論式が望まれる。この点に関しての研究はまだ十分でないのが現状であるが、上記の特性(1)を持つ材料の探索指針については、渡辺らにより報告されている⁶⁾。本研究ではこの探索指針に基づき、表面反応の特性が比較的良好なZr-Ni系合金の一つである、 $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ における水素化物の平衡解離圧及び生成熱を測定し、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験

2-1. 装置

Fig. 1 は本実験で使用した装置の概略図である。金属水素化物の平衡解離圧を測定する際に使用するステンレスチャンバー(M)が接続されたアルミニウムチャンバー(D)には、二系統の真空ポンプが取り付けられている。一方はロータリーポンプ(H: LEYBOLD HERAEUS 社製, 排気速度200 l/s)とターボモレキュラーポンプ(G: LEYBOLD HERAEUS 社製, 排気速度50 l/s)が連結した系であり, 他方はスパッターイオンポンプ(C: ANELVA 社製, 排気速度20 l/s)に連結した系である。前者は装置内のあらびきのために使用し, 後者は前者の系だけでは十分に排気しきれない水などの排気に使用する。この二系統のポンプを使用することにより, 装置内の残留圧は通常 4×10^{-7} Pa 程度になる。また, 装置内の残留圧力及び各種気体の分圧を測定するためにB-Aゲージ(B: ANELVA 社製 NI-10D, 測定レンジ $10^{-2} \sim 10^{-8}$ Pa)及び四重極質量分析計(A: BALZERS 社製 QME064及び QMG064)がアルミニウムチャンバー(D)に取り付けられている。

水素吸蔵合金に接触させる重水素は重水素シリンダー(L)から供給し, その時の圧力は

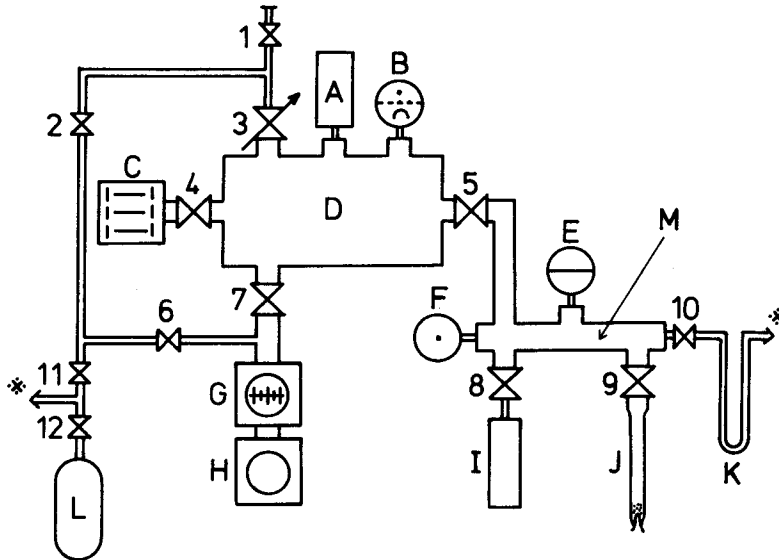


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| A. Quadrupole mass spectrometer | H. Rotary pump |
| B. Ionization gauge | I. Reservoir |
| C. Sputter ion pump | J. Sample tube |
| D. Aluminium chamber | K. Cold trap |
| E. Capacitance manometer | L. D ₂ cylinder |
| F. Spinning rotor gauge | M. Stainless steel chamber |
| G. Turbo molecular pump | |

隔膜型真空計(E：日本エム・ケー・エス(株)製 MKS バラトロン PDR-D-1 及び TYPE 222C, 測定レンジ $10^2\sim 10^5$ Pa)によって測定した。サンプル管(J)は高温(600°C)にも耐えられるように石英製とし、この管の中に一定量の水素吸蔵合金を導入した。平衡解離圧は粘性真空計の一つであるスピニングローターゲージ(F：日本エム・ケー・エス(株)製 TYPE SRG-2, 測定レンジ $10^{-4}\sim 10^{+1}$ Pa)により測定した。

2-2. 水素吸蔵合金と重水素

本実験で使用した水素吸蔵合金は、日本重化学工業(株)社製の Zr_9Ni_{11} である。サンプルとした Zr_9Ni_{11} は板状で、その大きさは約 $1\text{cm}\times 1\text{cm}\times 0.1\text{cm}$ であり、これを二枚用いた。又、その重量は 1.7002g である。この試料の組成及び結晶状態は、X線回折装置(理学電気(株)製 RAD-1C)を用いて測定した。一方、吸蔵ガスとして用いた重水素(純度約97%)は昭和電工(株)社製であり、この組成は、四重極質量分析計(A)で測定した。

2-3. 手順

実験の手順は(1) Zr_9Ni_{11} の活性化、(2)所定量の重水素による重水素化、(3)任意の温度における平衡解離圧の測定、の三つの操作に大別される。

(1)活性化処理：まず、板状の Zr_9Ni_{11} をアセトンで脱脂し、サンプル管に導入した。次いで室温にて、装置内の圧力が 2×10^{-6} Pa 程度になるまで約20時間排気を行った。続いて試料を1時間かけて500°Cまで昇温し、その温度で約65時間保持した。この後、排気をより完全に行うために、600°Cまで昇温し、装置内の圧力が 4×10^{-7} Pa 程度になるまで約28時間加熱排気を行なった。

Zr_9Ni_{11} は400~500°Cでの1時間程度の加熱で活性化できることが知られているが⁷⁾、今回、このような長時間の加熱排気を行った理由は、水素吸蔵合金中の水素を完全に排気するためである。この操作により、装置壁からのガス放出も少なくなり、水素吸蔵合金と重水素との原子比を正確に求めることが出来る。

(2)試料の重水素化：上記の操作の後、バルブ9を閉め、試料を室温まで冷却した。次いで、バルブ5を閉め、バルブ10を開けて所定量の重水素をステンレスチャンパー(M)内に導入した。続いてバルブ9を開け、試料に重水素を10分程度接触させた。この後、供給した重水素中に不純物として含まれていて、試料に吸収されなかった不活性気体(主としてAr, 約0.1Pa)を除くため、バルブ5を開けて数分間排気した。

(3)平衡解離圧測定：まず、バルブ9を閉じ、ステンレスチャンパー(M)及びアルミニウムチャンパー(D)を 4×10^{-7} Pa 程度まで排気した。その後、バルブ5を閉め、バルブ9を開け、試料を電気炉により加熱し、一定温度(設定温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)になったときの平衡解離圧を、スピニングローターゲージにて測定した。この測定は低温側から高温側へと段階的に245°Cまで行った。一連の測定が終了した後、試料を室温付近まで冷却し、再び昇温しながら

ら同様の測定を行った。この様な測定を数回繰り返して行い、平衡解離圧曲線が一致したところで測定を終了した。次いで、新たに一定量の重水素を先の手順で追加し、同様の測定を行った。

3. 結果及び考察

Fig. 2 は、導入した重水素の成分と平衡解離圧の測定を開始する直前の装置内の残留気体を、四重極質量分析計で測定したスペクトルの一例である。試料に導入した重水素中には D_2 ($m/e=4$) を主成分とする水素同位体以外に、 CO ($m/e=28$) 及び極微量の Ar ($m/e=40$) 等が不純物として見いだされた。この時、主たる不純物の CO の割合は約 0.5% であった。

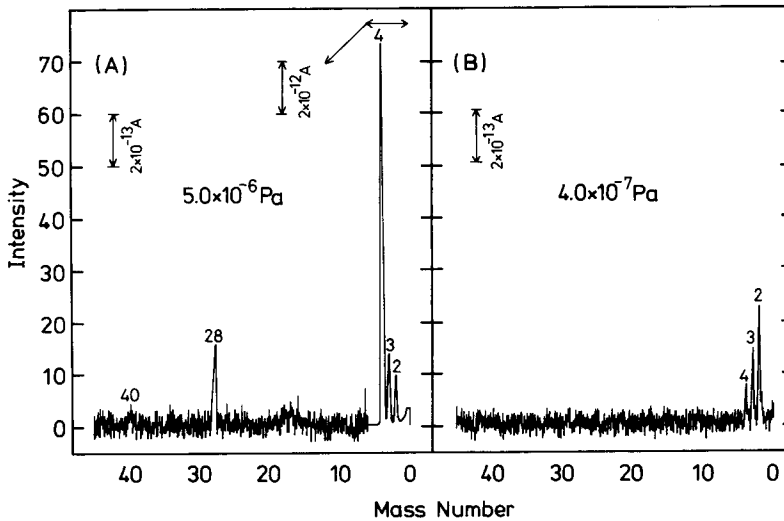


Fig. 2. Mass spectra of D_2 gas used (A) and residual gas in the experimental apparatus (B) measured with the quadrupole mass spectrometer.

平衡解離圧の測定は、上記のスペクトルで示されるように、 H_2O , CO , Ar がほとんど残留していない様な条件下で行った。Table 1 に、合金に吸蔵された重水素量及びその時の水素化物の量論組成等をまとめた。

Table 1. Sample deuteride prepared from Zr_9Ni_{11} .

Run number	Amount of absorption* (Pa · cm ³ /mg)	Atomic Ratio**	Charged Ratio*** (D_2 Gas)
Run 1	4.1×10^2	$Zr_9Ni_{11}D_{0.54}$	1.9%
Run 2	8.3×10^2	$Zr_9Ni_{11}D_{1.1}$	3.8%
Run 3	2.1×10^3	$Zr_9Ni_{11}D_{2.7}$	9.3%
Run 4	3.8×10^3	$Zr_9Ni_{11}D_{4.9}$	16.9%

*) Total amount of absorption of deuterium

**) Assuming that each of the constituents of the all of reacts with deuterium stoichiometrically

***) Maximum atomic ratio = $Zr_9Ni_{11}D_{29}$

Fig. 3 は各温度での重水素の平衡解離圧を測定し、温度の逆数に対して平衡解離圧の対数をプロットした結果である。図から分かるように、いずれの試料でも折れ曲がりが見られ、その温度は吸蔵量の増加と共に低下する傾向が見られるが、その前後では、よい直線関係を示した。尚、この折れ曲がりについては後に考察する。

Fig. 4 は、Fig. 3 の110°Cにおける平衡解離圧を重水素の吸蔵割合に対してプロットした結果である。尚、 D_{max} は Zr_9Ni_{11} に最大に重水素を吸蔵させたときの水素化物の組成を、 $Zr_9Ni_{11}D_{2.9}$ と仮定したときの値である。この仮定は、 $ZrNi$ の最大の水素化物が $ZrNiH_3$ となり、 Zr_2Ni の最大の水素化物が Zr_2NiH_5 となることから、 Zr には水素が2個入り Ni には水素が1個入ると考えて行った⁶⁾。図より明らかなように、2～10%の範囲でなだらかな平坦部分が見られる。水素吸蔵合金に水素を漸次追加(または除去)していくと、その圧力-組成等温線図には、プラトーと呼ばれる水素化物を形成する領域が見られることが知られている⁶⁾。即ち、上記の平坦部は、水素化物の存在を示唆している。

水素化物生成反応： $M+S/2 \cdot H_2 \rightleftharpoons MH_S$ に対して、その時水素の平衡解離圧と温度との間には以下の式が成立する。

$$\ell n P_{H_2} = (\Delta H^\circ / RT - \Delta S^\circ / R) \quad (1)$$

Table 2 は、Fig. 3 の高温側の各直線の傾きおよび切片より、 Zr_9Ni_{11} の水素化物生成に対する ΔH° と ΔS° を計算した結果である。 $-\Delta H^\circ$ は20～25kcal/mol[D_2]であり、 $-\Delta S^\circ$ は Run 1 を除いて33～34cal/mol[D_2]・degであった。この $-\Delta S^\circ$ は、重水素の絶対エントロピーである34.6cal/mol[D_2]・deg に非常に近く⁶⁾、生成物中では重水素の運動の自由度がほとんど失われることを示しており、本実験において測定した $-\Delta H^\circ$ と $-\Delta S^\circ$ が水素化物の生成に対応するものであると結論される。尚、Run 1 での $-\Delta S^\circ$ は上記の値と比較して10cal/mol[D_2]・deg程度小さい。これは、Run 1 付近の水素濃度では水素化物の形成が完結していないことを示している。

Table 3 は、さきに述べた水素吸蔵合金の選択条件の(1)を満足するか否かを調べるために、Table 2 の値を(1)式に代入し、20°Cでの平衡解離圧及び1気圧の平衡解離圧を得るために必要な温度の計算結果をまとめたものである。これから分かるように、 $Zr_9Ni_{11}D_{1.1}$ から $Zr_9Ni_{11}D_{2.7}$ の組成領域においては、20°Cでの平衡解離圧を約 10^{-7} ～ 10^{-6} Pa と見積ることが出来る。この値は、ウランのそれと比べると二桁程度小さい。又、1気圧の平衡解離圧を得るために必要な温度も約440～480°Cと見積られ、これは緒言で述べた条件を満足しているものといえる。このことより Zr_9Ni_{11} は $Zr_9Ni_{11}D_1$ ～ $Zr_9Ni_{11}D_3$ の濃度範囲で、トリチウムの貯蔵-供給用に使用可能であるといえる。

渡辺らは水素吸蔵合金の水素化物の生成エンタルピー変化を推定する経験式として以下の式を提唱している⁶⁾。

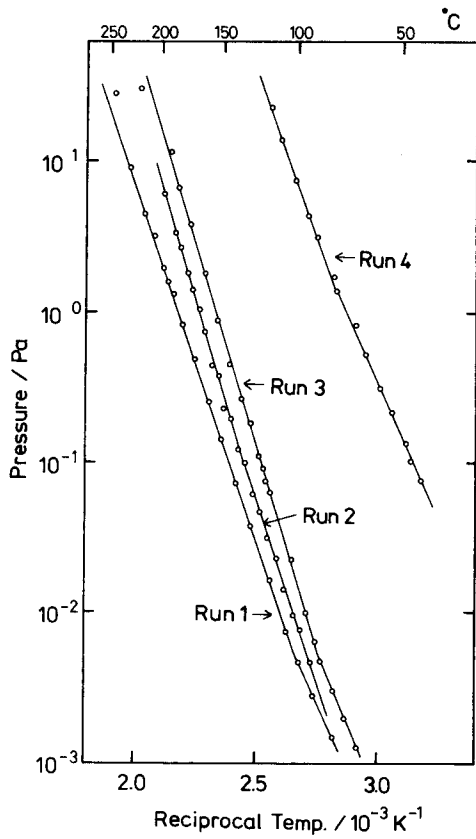


Fig. 3. Logarithmic plots of equilibrium pressures vs $1/T$.

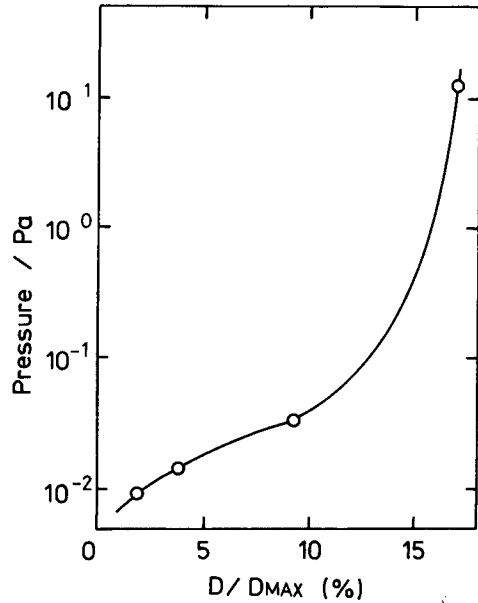


Fig. 4. P-C isotherm for the Zr_9Ni_{11} -D system at $110^\circ C$.

Table 2. Summary of observed ΔH° and ΔS°

Run number	Atomic Ratio	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol : D_2)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol : deuteride)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol · deg : D_2)
Run 1	$Zr_9Ni_{11}D_{0.54}$	21.6	15.7	24.3
Run 2	$Zr_9Ni_{11}D_{1.1}$	24.7	17.9	32.7
Run 3	$Zr_9Ni_{11}D_{2.7}$	24.3	17.6	33.9
Run 4	$Zr_9Ni_{11}D_{4.9}$	19.6	14.2	33.3

Table 3. Calculated equilibrium pressure at $20^\circ C$ and temperature at which equilibrium pressure become 1 atm.

Run number	Atomic Ratio	Equilibrium Pressure (at $20^\circ C$)	Temperature (reaching at 1 atm)
Run 1	$Zr_9Ni_{11}D_{0.54}$	$1.6 \times 10^{-6} Pa$	$616^\circ C$
Run 2	$Zr_9Ni_{11}D_{1.1}$	$5.3 \times 10^{-7} Pa$	$482^\circ C$
Run 3	$Zr_9Ni_{11}D_{2.7}$	$1.9 \times 10^{-6} Pa$	$443^\circ C$
Run 4	$Zr_9Ni_{11}D_{4.9}$	$4.6 \times 10^{-3} Pa$	$316^\circ C$

$$(-\Delta H^\circ)_{calc} = 23S(\chi_M - 2.20)^2 + 3.72S - 3.72 \quad (2)$$

ここで、 χ_M 及びSはそれぞれ水素吸蔵合金の電気陰性度と合金に捕獲されている水素の化学量論比を表わす。尚、 ΔH° の単位は kcal/mol[hydride]である。(2)式による ΔH° の推定精度は ± 4 kcal/mol[hydride]であるが、これによれば Zr_9Ni_{11} に対する $-\Delta H^\circ_{calc}$ は、11.8 kcal/mol[hydride]と推定される。この値は、今回得られた値と比較すると3~6 kcal/mol[hydride]ほど小さく、推定精度は必ずしも充分とは言えない。従って、(2)式をこの系に適

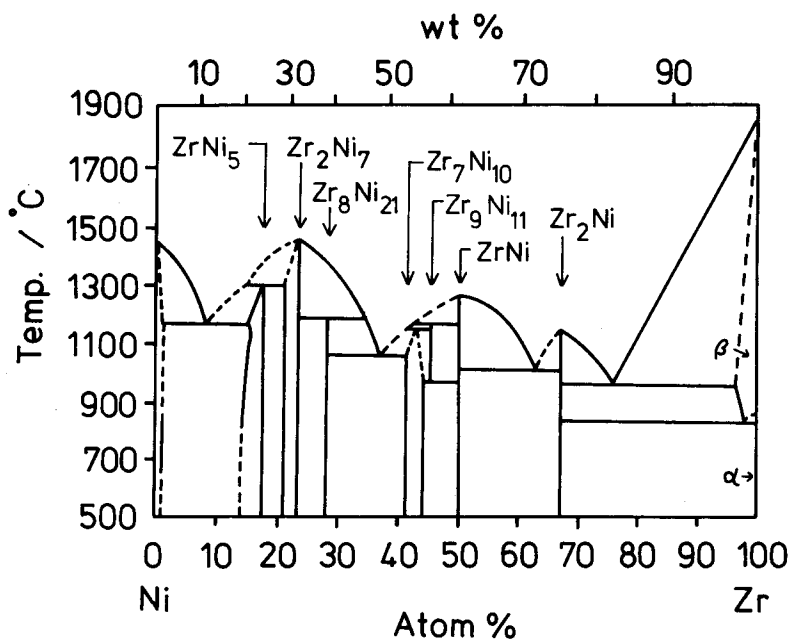


Fig. 5. Phase diagram of Zr-Ni system(Ref.10).

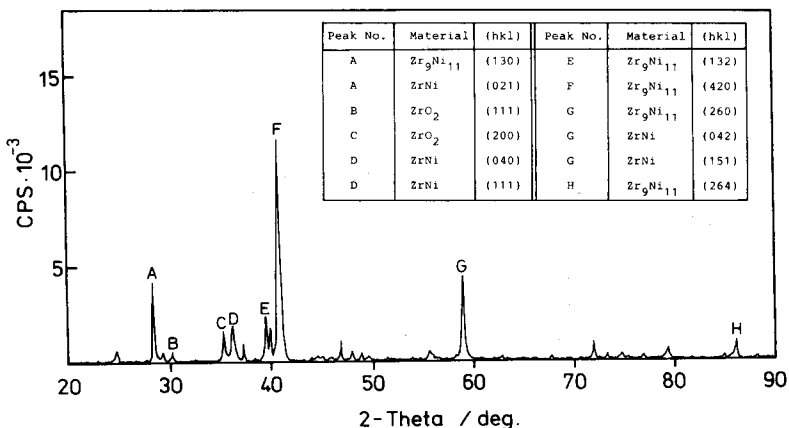


Fig. 6. X-ray diffraction spectrum of the alloy sample (Zr_9Ni_{11}).

用するためには、何か別のパラメーターを更に導入する必要がある。

Fig. 5 は Zr-Ni 系合金の相図である¹⁰⁾。図のように、 Zr_9Ni_{11} は約 1000~1200°C の範囲で安定に存在し得るが、室温では他の金属間化合物に分解する可能性がある。このことを確かめるために、X線回折法による試料の分析を行った。Fig. 6 は、今回使用した Zr_9Ni_{11} に重水素を吸蔵する前の X線回折パターンである。各ピークの同定は、ASTM カードにより行なった。本スペクトルより、明らかに Zr_9Ni_{11} が存在していることが分かるが、 ZrO_2 や $ZrNi$ などの存在を示すピークも見られた。しかし未同定のピークもいくつかある。Fig. 3 で認められた折れ曲がりにはこれらの Zr_9Ni_{11} 以外の合金に起因する可能性があり、以下の二つの理由が考えられる。Fig. 3 の低温側の $-\Delta H^\circ$ は 16~19 kcal/mol [D_2] であり、この値は高温側の直線の $-\Delta H^\circ$ と比較して、5 kcal/mol [D_2] 程小さい。渡辺らの式から、Zr-Ni 系金属間化合物の水素化物の生成エンタルピーを計算すると、Zr の割合が少なくなると、 $-\Delta H^\circ$ もまた小さくなる。従って、低温側の直線は Zr_7Ni_{10} のような Zr_9Ni_{11} よりも Zr の割合が少ない金属間化合物の存在による可能性がある。一方、 $ZrNi$ が $ZrNiH$ から $ZrNiH_3$ を形成するときの $-\Delta H^\circ$ として 18.4 kcal/mol [H_2] という値が報告されており¹¹⁾、Fig. 3 の低温側の直線の $-\Delta H^\circ$ は、 $ZrNi$ の存在による可能性もある。

最後に、緒言で示した(3)の条件を確かめるために、測定終了後に $Zr_9Ni_{11}D_{4.9}$ まで重水素を吸蔵した状態で試料を取り出し、1 気圧の大気にさらしたが、発火現象は認められなかった。Table 4 は平衡解離圧の測定のために約 50 回の加熱-冷却サイクルを行った後の Zr_9Ni_{11} の粉末の粒度を、ふるいにかけて測定した結果である。この表より、少なくとも、この程度の粒度であれば、 Zr_9Ni_{11} には発火の危険性がないと言える。即ち、この合金はトリチウムの吸蔵-脱離を繰り返しても、微粉化し難く、水素化物が偶発的に大気と接触しても、安全であると結論される。

以上より、 Zr_9Ni_{11} は緒言で述べた(1)から(3)までの条件をほぼ満足することが分かった。しかし、 Zr_9Ni_{11} をトリチウムの貯蔵-供給-回収材として実用化するに際しては、不純物気体に対する耐久性、選択排気特性及び微粉化阻止対策等の問題について検討することが重要である。特に、回収操作の点から考えると、緒言で述べた条件(4)の排気速度に関するデータを更に蓄積する必要がある。

4. ま と め

本研究により、以下のことが明らかとなった。

- (1) $Zr_9Ni_{11}D_1 \sim Zr_9Ni_{11}D_3$ の領域の組成の水素化物は、20°C での平衡解離圧が約 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Pa であり、又、1 気圧の平衡解離圧を得るために必要な温度は約 440~480°C と

Table 4. Distribution of particle size of Zr_9Ni_{11} after 50 absorption-desorption cycle.

Particle size (mm)	Weight (g)	Fraction (%)
>0.4	0.9702	58.1
0.4~0.2	0.4630	27.7
0.2~0.1	0.1778	10.7
<0.1	0.0582	3.5

見積られる。

- (2) Zr_9Ni_{11} は $Zr_9Ni_{11}D_5$ 程度まで水素同位体を吸蔵しても微粉化しない。
- (3) Zr_9Ni_{11} はトリチウムを吸蔵させた粉末状態で大気にさらしても発火せず、事故時の安全性に優れている。
- (4) Zr_9Ni_{11} 合金はウランに変わるトリチウムの貯蔵—供給—回収材料として有望な候補材料である。

謝 辞

本研究に対し、ご協力いただいた島倉将和氏に感謝致します。尚、本研究は一部、文部省科学研究費エネルギー特別研究(核融合)の補助を受けて行なわれたものである。

文 献

- 1) 例えば、井上義和、日本原子力学会誌, **31**(1989)791.
- 2) 例えば、“Handling of Tritium-Bearing Wastes” (Intern. Atomic Energy Agency, 1981).
- 3) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, K. Watanabe and T. Takeuchi, J. Nucl. Mater., **128/129**(1984)876.
- 4) K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A 5** (1987) 220.
- 5) 例えば、W. M. Mueller, J. P. Balckledge, G. G. Libowitz, “Metal Hydrides” (Academic Press, New York, 1968)123.
- 6) 渡辺国昭, 松山政夫, 芦田完, 三宅均, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **8** (1988) 1.
- 7) 松山政夫, 渡辺国昭, 原子力学会「1990年 春の大会」報告予定.
- 8) 例えば、W. M. Mueller, J. P. Balckledge, G. G. Libowitz, “Metal Hydrides” (Academic Press, New York, 1968)69.
- 9) 例えば、大角泰章, 「水素貯蔵合金データブック」(与野書房)504.
- 10) 日本金属学会編, 「金属データブック」(丸善)478.
- 11) G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, Jr., J. Phys. Chem., **62**(1958)76.