

## 論文

# 水素雰囲気下での加熱保持による ZrCoの水素誘起不均化

原 正憲<sup>1</sup>・小林孝広<sup>2</sup>・渡辺国昭<sup>1</sup>・岡部俊夫<sup>2</sup>・兜森俊樹<sup>3</sup>

1 富山大学 水素同位体機能研究センター

2 富山大学 理学部  
〒930 富山市五福 3190

3 日本製鋼所(株) 室蘭研究所  
〒051 室蘭市茶津町 4

## Hydrogen Induced Disproportionation of ZrCo at Constant Temperatures in Hydrogen Atmosphere

Masanori HARA<sup>1</sup>, Takahiro KOBAYASHI<sup>2</sup>,  
Kuniaki WATANABE<sup>1</sup>, Toshio OKABE<sup>2</sup>, Toshiki KABUTOMORI<sup>3</sup>

1 Hydrogen Isotore Research Center, Toyama University

2 Faculty of Science, Toyama University  
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

3 The Japan Steel Works, Ltd  
Chatsu-cho 4, Muroran, Hokaido 051, Japan

(Received October 13, 1995 ; accepted December 22, 1995)

### Abstract

To understand hydrogen induced disproportionation of ZrCo, the kinetics of disproportionation was studied in the presence of an excess amount of deuterium in a closed system as a function of temperature in the range from 673 to 873 K. It was observed that the disproportionation occurred and produced ZrD<sub>2</sub> and ZrCo<sub>2</sub> after the given induction period. The reaction rate became faster the temperature increased upto 773 K, but slowed down at higher temperatures. A similar temperature dependence was observed in cyclic heating-cooling experiments. It appears very possible that the hydrogen soluted in ZrCo phase plays an important role regarding disproportionation.

## 1. 緒 言

今日、地球人口は急激に増大しており、これに伴いエネルギー使用量は今後飛躍的に伸びると想定される。しかし化石燃料資源は枯渇傾向にあり、加えて炭酸ガスを初めとする排ガスによる地球温暖化等の環境問題もあり、新エネルギー源の開発や、エネルギーの高効率利用技術が盛んに研究されている。核融合炉は新エネルギー源の一つとして注目されているが、燃料として重水素の他トリチウムが使用される<sup>1)</sup>。しかしトリチウムは放射性同位体であり、公共の安全、環境維持の観点から厳重な安全管理と効率の良い利用が不可欠である。そのためには貯蔵-供給-回収技術、トリチウム精製・分離技術及び除去・除染技術を確立する必要がある<sup>2)</sup>。トリチウムの貯蔵-供給-回収は多量かつ高濃度のトリチウムを扱う技術であり極めて高い安全性が要求されるが、従来はウランがそのための材料として使用されてきた。その理由はウランが水素と容易に反応し水素化物を生成し、この水素化物は室温で比較的安定でその平衡圧は $1 \times 10^{-3}$  Pa以下と極めて低く、また700 K程度の加熱により $10^5$  Pa (1気圧)の平衡圧を得ることができるためである<sup>3)</sup>。しかしウランは核燃料物質であり規制も多く、さらに空気暴露時の発火性が高く<sup>4)</sup>異常事態に際しての安全確保上に問題がある。従って耐発火性に優れ、ウランと同等な熱力学特性を持つZr系水素吸蔵合金がウランに代わる候補材として期待されている。しかしトリチウムハンドリング材料としては平衡圧や耐発火性の他にも、吸蔵・放出速度、同位体効果、<sup>3</sup>Heの影響、耐被毒性、不均化等の多くの検討課題がある。

この中で不均化とは、例えば、 $ZrCo + Q_2 \rightarrow ZrQ_2 + ZrCo_2$  (Q: 水素同位体)の様に元の合金が水素化により一層安定な水素化物と他の合金相に分解する現象で<sup>5-8)</sup>、このため当初の性能を維持できないばかりか、水素同位体を安定な水素化物として固相に保持してしまう。不均化は多くの水素吸蔵合金で見つかっており<sup>9-10)</sup>、水素吸蔵合金の一般的な性質であると考えられるが、その起こり易さは合金により大きく異なる。例えば、ZrCoとZrNiを比較するとZrNiの方がZrCoに比べ不均化しにくいことが分かっている<sup>6)</sup>。不均化は合金自身の分解であり、直接長期間耐用性に影響を与える。特に、トリチウムハンドリング材の不均化は安定なトリチウム化物を生成しトリチウムインベントリーの増大を引き起こし放射能管理上の新たな問題を引き起こす。不均化の進行過程及び機構の解明はトリチウムハンドリング材の問題にとどまらず、水素吸蔵合金を利用する際の重要な検討課題である。前報においては、実際の使用方法を模擬し、熱(あるいは吸蔵・放出)サイクルによる不均化反応の進行過程を報告した<sup>6)</sup>。本報では、試料としてZrCoを用いて不均化機構の解明を目的に吸蔵・放出サイクルに加えて加熱保持実験を行った結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2. 1. 装置と試料

加熱保持実験には前報で報告した吸蔵・放出サイクル実験で使用した装置を用いた<sup>6)</sup>。圧力測定にはキャパシタンスマンメーター (MKS Baratoron : type 122AA-0100BB及び1000BB) を用いた。これら2つの圧力計により1.3Pa~133.3kPaの圧力範囲を測定できる。温度調節器はチノー社製KP1000を使用し、熱電対にはクロメル-アルメルを使用した。試料として吸蔵・放出サイクル実験で使用したのと同じロッドのZrCoを用いた。用いた重水素ガスは日本酸素社製で、純度は99.6%である。ZrCoを軽水素を用いて水素化粉碎し、得られた粉末を1回の実験に約0.9g使用した。

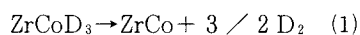
## 2. 2. 実験操作

ZrCo試料を石英製反応管にいれ  $1 \times 10^{-5}$  Pa程度まで真空脱気した後、活性化処理として873Kで、2時間の真空加熱を行った。次いで重水素ガスを  $D/ZrCo=3.1$  となるように反応系に添加後、反応系を閉鎖系とした。 $D/ZrCo=3.1$ の条件はZrCo水素化物 (ZrCoD<sub>3</sub>) の化学量論比に比べ過剰であるが、吸蔵・放出サイクル実験と同条件である<sup>6)</sup>。まず試料を室温に保ち重水素をZrCoへ吸蔵させ平衡圧を測定した後、12.7K/minの昇温速度で所定の温度まで加熱した。その後温度を一定に保ったときの圧力変化を追跡した。加熱保持中の圧力はキャパシタンスマンメーターにより測定した。なお、X線回折測定を実験前後あるいは途中でを行い、合金相の同定を行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 にZrCo-D系での773Kの加熱保持実験を行った際にみられた圧力変化を示す。縦軸は圧力、右縦軸は温度、横軸は時間である。先に述べた様に、試料は当初ZrCoD<sub>3</sub>形の重水素化物として存在するように調整されている。

事実X線回折によって、ZrCoD<sub>3</sub>であることが確認された。この試料を加熱すると、温度の上昇に伴い圧力上昇が起り、圧力は約42kPaで一定となった。しかし、その後、圧力減少が起り約15時間後には約33kPaで一定となった。即ち合金相に重水素が再び吸蔵された。加熱当初の圧力上昇と一定圧の保持は



の進行の結果である。ちなみに、約42kPaは本条件下でのZrCoの平衡圧として予想される値<sup>12)</sup>と一致し、また加熱に伴う重水素の放出量は(1)の反応で想定される放出量

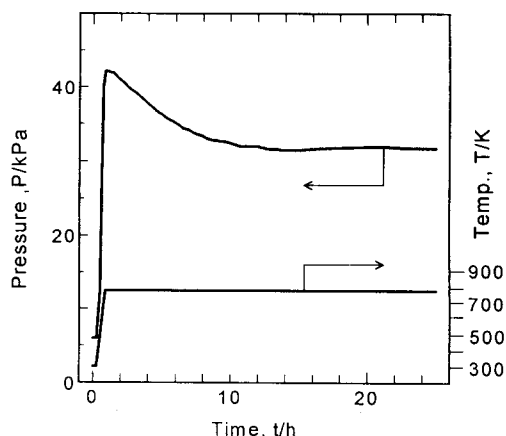
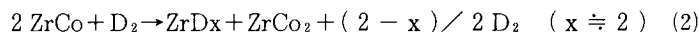


Fig. 1 Pressure changes with heating for ZrCo in deuterium atmosphere

に対応する。(1)以外の反応が起こらなければ、加熱中に圧力は一定に保たれるはずであるが、図のように圧力は減少し約33kPaで定常に達した。このことよりZrCo合金相に何らかの変化が生じていることが分かる。

Fig. 2 に加熱保持実験前後のX線回折パターンを示す。実験前の試料は軽水素により水素化粉碎した物で回折パターンには13本のピークが観測された。これら全てのピークは斜方晶形のZrCoH<sub>3</sub><sup>13)</sup>のものと一致し、それらから求めた格子定数は文献値と一致した。他方、実験後の回折パターンは実験前の回折パターンとは大きく異なる。即ち、

ZrCo重水素化物に同定される回折線はみられず、ZrD<sub>x</sub> (x≒2)<sup>3)</sup>ならびにZrCo<sub>2</sub><sup>14)</sup>に同定される回折線により構成されている。このことよりZrCoが加熱保持中に不均化を起こし二相に分解したことが明らかとなった。生成したZrD<sub>x</sub>相は水素化物としてはZrCoD<sub>3</sub>に比べ極めて安定であり、本条件下では加熱分解しない<sup>3)</sup>。このため一度気相に放出された重水素が固相中に保持されることとなり圧力減少を引き起こす。他方、ZrCo<sub>2</sub>はLaves相で安定な結晶構造をとり、Zr-Co系の金属間化合物の中で最も熱的安定性が高く<sup>15)</sup>、かつ水素吸収能力は極めて小さく<sup>16)</sup>、放出重水素の再吸蔵には関与しない。また、Fig. 1の圧力減少量はZrCoが完全に不均化したと想定した時の圧力減少量に一致する。これらのことから、Fig. 1に見られる圧力減少は



の反応に基づくものと結論される。反応(2)の進行は熱力学的にも支持される。以下にその平衡定数を求めた結果を示すが、温度は298Kを想定した。ZrCoの生成エンタルピーは-84kJ/mol<sup>15)</sup>、ZrCo<sub>2</sub>の生成エンタルピーは-123kJ/mol<sup>15)</sup>である、エントロピーは金属間化合物の場合は通常無視できる程度に小さい。ZrD<sub>2</sub>の生成エンタルピーは-126kJ/mol<sup>17)</sup>であり、エントロピーは-146.2J/Kmol<sup>17)</sup>である。これらの値から298Kにおけるエンタルピー及びエントロピー変化は

	$2 \text{ZrCo}$	$+ \text{D}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{ZrD}_2$	$+ \text{ZrCo}_2$
$\Delta H^\circ$ (kJ)	2(-84)	0		-126	-123
$\Delta S^\circ$ (J/K)	0	-145.0		-146.2	0
	$\Delta H^\circ = -81 \text{ kJ}, \quad \Delta S^\circ = -1.2 \text{ J/K}$				

となり、自由エネルギー変化は

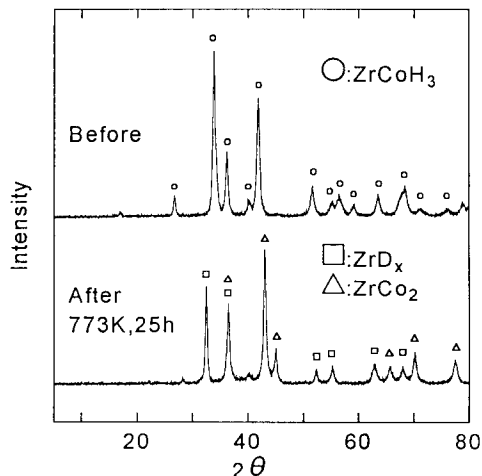


Fig. 2 X-ray diffraction patterns before and after heating during 25h at 773K

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -81 \text{ kJ}$$

となる。平衡定数,  $K = [\text{ZrD}_2][\text{ZrCo}_2] / [\text{ZrCo}]^2 [\text{D}_2]$ , は

$$K = \exp(-\Delta G / RT) = 1.6 \times 10^{14}$$

と求められる。この値は合金が不均化する傾向にあることを示している。また(2)式から反応系の重水素とZrCoの比が $D/ZrCo > 1$ である時、完全にZrCoが不均化した際には固相中の元素比が $D/ZrCo = \text{約}1$ となることが分かる。なお、上記と同様の計算によれば、水素が存在しない場合にはZrCoが熱的にZrとZrCo<sub>2</sub>に分解することはあり得ない。実際、系より水素を引き抜き、加熱を続けると不均化した試料が元のZrCoに戻る現象が観測されている。

Fig. 3 に加熱保持温度を変えた際の $D/ZrCo$ の変化を示す。反応系は閉鎖系であり実験中のZrCoと重水素の比は $D/ZrCo = 3.1$ に保たれており、Fig. 1で見られたような圧力の減少は合金相中の重水素濃度の上昇を意味する。この事より圧力変化から合金相の重水素濃度を求める事ができるので、縦軸は合金相内の重水素とZrCoの比として表した。横軸は時間である。加熱時間の増加とともに合金相中の重水素の割合が増加し、また合金相内の $D/ZrCo$ は約1、即ち不均化の完結に漸近する様子がみられる。

Fig. 4 は上記の条件に対応するZrCo-D系の吸蔵・放出サイクル実験の結果である。縦軸は圧力、横軸はサイクル数であり、○印は放出圧力、□印は吸蔵圧力である。吸蔵・放出サイクル実験は30分の加熱による水素同位体の放出、60分の冷却による吸蔵とし、この繰り返しにより吸蔵・放出サイクルを行った。いずれの温度においても放出圧力はサイクル数とともに減少し、吸蔵圧力は上昇した。また実験後の回折パターンはZrDx、ZrCo<sub>2</sub>により構成されていた。この結果は軽水素を用いた結果<sup>6)</sup>と同様であるが、重水素を用いた場合の方が不均化の進行は遅い。この同位体効果の詳細は別に報告する。放出圧力の変化は加熱時の圧力変化を示しており加熱保持実験の結果に対応する量と考えることができる。しかし加熱保持実験での加熱時間と吸蔵・放出サイクル実験の加熱時間を比較すると、773Kでの加熱保持実験では15時間で定常に達し、吸蔵・放出サイクルでは15サイクルで定常に達している、即ち7.5時間の加熱をおこなった事に対応する。故に、吸蔵・放出サイクル実験の方が速やかに進行していることを示している。ZrCo水素化物の生成・分解が不均化に何らかの寄与をしていると考えられるが詳細

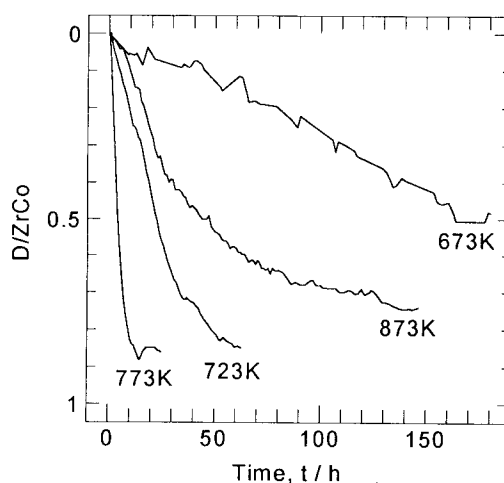


Fig. 3 Temperature dependence of disproportionation for ZrCo-D system

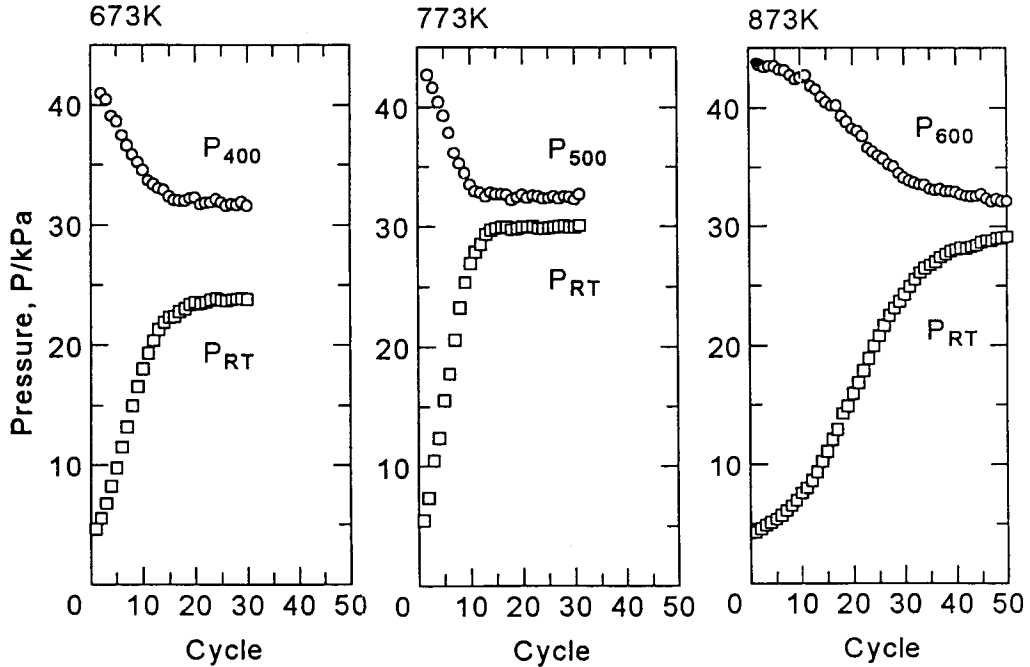


Fig. 4 Changes in absorption and desorption pressure for ZrCo-D system

は今後の検討課題である。また不均化は673Kに比べ773Kで僅かに速く、773Kに比べ873Kで遅いという結果が得られた。この結果は加熱保持実験の温度依存性と同様である。この温度依存性は溶解水素量の違いとして考えることができる。加熱保持実験条件下ではZrCo水素化物は分解しZrCoとD<sub>2</sub>になる。しかし不均化は水素同位体が合金相に存在しないと起こりえない。このことからZrCoに溶解した水素同位体が反応に寄与していると考えられる。ZrCoにおいて溶解水素量は低温ほど多く高温になるに従い減少する<sup>19)</sup>。これらのことから温度上昇に伴う溶解水素量の減少は不均化を遅くする要因となるものと考えられる。他方、化学反応は一般に温度が高いほど速くなる。即ち、不均化速度の温度依存性は温度の上昇とともに増加する因子（反応速度定数）と減少する因子（溶解水素濃度）のバランスによって決定され、低温域では速度定数項が高温域では濃度項が優先したと考えれば実験結果を説明できる。また他の考えとして、773Kで加熱保持を行い不均化させた後、898Kに加熱温度を上げると合金相から重水素が放出され不均化を回復する現象がみられた。このことは高温域では不均化を回復する反応が支配的になることを示している。即ち、不均化の温度依存性は不均化を起こす反応と不均化を回復する反応のバランスにより決まり、高温域では回復反応が支配的になり不均化を遅くすることになり、温度依存性は説明される。現在、不均化速度の温度依存性がどの因子により支配されているかは不明であるが、不均化は水素共存化の反応であり溶解水素は重要な役割を演じていると思われる。

不均化の反応機構を、既に報告されているいくつかの反応モデルを用いて検討した<sup>19), 20)</sup>。用いたモデルは一次反応、界面反応及びAvrami-Erofeveの式である。一次反応の式は

$$\ln(1 - \alpha) = -k t \quad (F1)$$

である。 $\alpha$ は反応進行度である。界面反応は反応物と生成物の界面が反応の進行にともない移動する固相反応である。今回は界面反応の例として二つのモデルを用いた。一つは反応物の円盤の外側から内側へと反応するモデルであり、その式は

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}] = (u/r) t \quad (R2)$$

であり、 $u$ は界面の移動速度、 $r$ は反応物の半径である。もう一つは反応物の球の外側から内側に向かって反応するモデルで、その式は

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = (u/r) t \quad (R3)$$

である。Avrami-Erofe'evの式は生成物の核生成が起こりその核が反応にともない成長するモデルである。このモデルにもとずいて板状試料、球状試料の式を用いた。板状の試料の式は

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = k t \quad (A2)$$

であり、球状試料の式は

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = k t \quad (A3)$$

である。Sharpらにより提案された方法により、半減期を利用し規格化した<sup>20)</sup>。規格化の方法をF1の式を例に説明する。ここで半減期とは反応物の量が半分になるまでの時間( $t_{0.5}$ )とした。

$$F1(\alpha) = \ln(1 - \alpha) = -k t \quad (F1-1)$$

$$F1(0.5) = \ln(0.5) = -k t_{0.5} \quad (F1-2)$$

$$0.6931/t_{0.5} = k$$

ここで求めた $k$ をF1に代入を行う。

$$F1(\alpha) = \ln(1 - \alpha) = -0.6931(t/t_{0.5}) \quad (F1-3)$$

が求められる。同様にそれぞれの式がSharp<sup>20)</sup>らにより誘導されており、その結果は

$$R2(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/2}] = 0.2929(t/t_{0.5}) \quad (R2-2)$$

$$R3(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = 0.2063(t/t_{0.5}) \quad (R3-2)$$

$$A2(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = 0.8326(t/t_{0.5}) \quad (A2-2)$$

$$A3(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = 0.8850(t/t_{0.5}) \quad (A3-2)$$

である。これらの式と測定データをFig.5に示す。定データとして723K、773K、873Kを用いた。673Kは定常に達しておらず、半減期が求められないため図示しなかった。低温域である773K、723KはR2に近い曲線であり、また高温域の873KはF1に近い曲線であった。この事実は低温域と高温域とは反応機構が異なることを示唆している。溶解水素の濃度項あるいは回復反応関与しているものと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

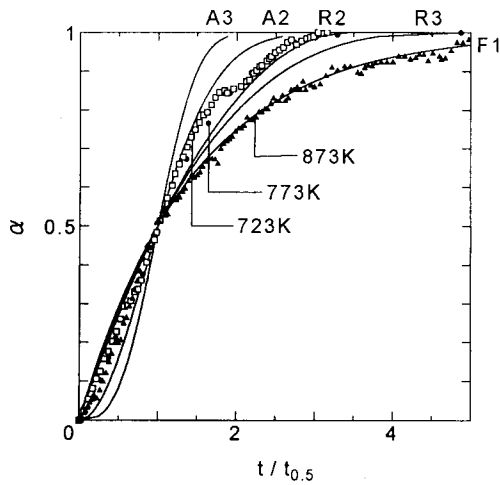


Fig. 5 Plot of fraction reacted,  $\alpha$ , versus  $t / t_{0.5}$  for various solid state reaction equations and disproportionation data

#### 4 結 論

ZrCoの不均化反応を吸蔵・放出サイクルに加え、加熱保持実験により検討した。その結果、不均化反応は一定温度においても比較的速やかに進行するが、一定の誘導期間を要することが知られた。この不均化反応は773K以下の低温域では温度の上昇とともに速くなるが、それ以上の温度では逆に低下するとともに反応機構が異なることが見いだされた。この温度依存性は温度上昇による溶解水素量の減少と速度定数の増加によるもの、または、回復反応の速度定数の増加によると考えられる。いずれにしても、不均化反応の進行には溶解水素が重要な役割をしていることを示唆している。不均化反応は合金系の水素化物生成材料では避けられない現象であるが、その機構を解明することにより、この現象の抑制または利用ができるものと期待される。

#### Reference

- 1) P. Clark. Souers : "Hydrogen Properties for Fusion Energy" (University of California Press, Barkeley, Los Angels, 1986)
- 2) M. S. Ortman, L. K. Heung, A. Nobile, L. Rabun, J. Vac. Sci. Technol., **A 8** (1990) 2881
- 3) W. M. Mueller, J. P. Blanckledge, G. G. Libowitz : "Metal Hydride" (Academic Press, New York, 1968)
- 4) G. R. Longhurst, Fusion Technol., **14** (1988) 750
- 5) M. Devillers, M. Sirch, P. -D. Penzhorn, Chem Mater., **4** (1992) 631
- 6) M. Hara, I. Kanesaka, K. Watanabe, T. Kabutomori, Ann. Rept of Hydrogen Isotope Reserch Center, **14** (1994) 85
- 7) K. Watanabe, M. Hara, M. Matsuyama, I. Kanesaka, T. Kabutomori, Fifth Topical



Meeting Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications (Ispra Italy) 1995

- 8) S. Konishi, T. Nagasaki, K. Okuno, J. Nucl. Mater., **223** (1995) 294
- 9) H. Ahn, J. Lee, Int. J. Hydrogen Energy, **16** (1991) 93
- 10) J. L. Cohen, K. W. West, J. H. Wernick, J. Less-Comm. Met., **73** (1980) 273
- 11) L. Schlapbach : " Hydrogen in intermetallic compound II" ed. L. Schlapbach (Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992)
- 12) T. Nagasaki, S. Konishi, H. Katsuta, Fusion Technol., **9** (1986) 506
- 13) A. V. Irodava, V. A. Somenkov, S. Sh. Shilshtein, L. N. Pandurets, A. A. Chertkov, Krystallografiya, **23** (1978) 1044
- 14) A. E. Dwight, Trans. Am. Soc. Met., **53** (1961) 479
- 15) J. C. Gachon, M. Dirand, J. Hertz, J. Less-Comm. Met., **53** (1961) 479
- 16) D. Shalitel, I. Jacob, D. Davidov, J. Less-Comm. Met., **53** (1977) 117
- 17) D. R. Fredrickson, R. L. Nuttall, H. E. Flotow, W. H. Hubbard, J. Phys. Chem., **67** (1963) 1506
- 18) M. Devillers, M. Sirch, R. -D. Penzhorn, J. Nucl. Mater., **207** (1993) 53
- 19) S. F. Hulbert, J. Br. Ceram. Soc., **6** (1969) 11
- 20) J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. Narahariachar, J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966) 379