

論文

Zr<sub>2</sub>Niの水素誘起不均化の動力学

-温度依存性-

原 正憲, 金子義信, 渡辺国昭

富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福3190

Hydrogen Induced Disproportionation of Zr<sub>2</sub>Ni

- Temperature Dependence -

Masanori HARA, Yoshinobu KANEKO, Kuniaki WATANABE

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

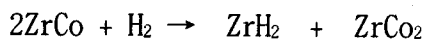
(Received February 1, 2001; Accepted March 15, 2002)

**Abstract**

The kinetics of hydrogen induced-disproportionation of Zr<sub>2</sub>Ni was measured in a hydrogen atmosphere in a temperature range from 723 to 898 K. The disproportionation process of Zr<sub>2</sub>Ni was found as  $Zr_2Ni + H_2 \rightarrow ZrH_2 + ZrNi$ . This reaction was completed within 100 s at all temperatures. The Avrami-Erofeev equation was used to analyze the reaction mechanism. It was found that the mechanism could be described by a nucleation and nuclei growth model. The activation energy for the disproportionation was determined to be -3 kJ/mol, which is slightly larger than that of Zr<sub>2</sub>Co (-15 kJ/mol). The negative temperature dependence was explained by the decrease in the number of product nuclei, owing to the reduction of hydrogen solubility in the reactant phase, with increase in temperature.

## 1 緒言

水素吸蔵合金はさまざまな分野で応用が期待されている。その応用に際して、水素吸蔵合金の耐久性評価が重要である。耐久性に及ぼす要因として水素ガス中に含まれる不純物ガスによる被毒と水素誘起不均化が挙げられる。被毒は外的要因で引き起こされるが、不均化は合金の本質的な性質であり、外的要因を取除いても避けることは出来ない。ここでいう不均化とは水素吸蔵合金が安定な水素化物相と他の合金相に分離する現象である。ZrCoを例として不均化を説明する。ZrCoの水素吸収と放出は、ZrCoH<sub>3</sub>水素化物の生成と分解である。しかし、ZrCoが不均化<sup>1-4)</sup>すると、



のように、ZrCoが安定な水素化物であるZrH<sub>2</sub>と水素を吸蔵しにくいZrCo<sub>2</sub>に分離する。ZrH<sub>2</sub>はZrCoH<sub>3</sub>に比べ安定なため捕獲された水素は、固相中に保持される。他方、ZrCo<sub>2</sub>は水素の吸蔵には寄与せず、吸蔵量が減少する。即ち、不均化した水素吸蔵合金は当初の吸蔵・放出特性を失う。この不均化は多くの水素吸蔵合金<sup>5-7)</sup>で見られており、耐久性の評価には欠かすことが出来ない。特に核融合炉の燃料であるトリチウムのプロセッシング材として期待されるZr系合金<sup>8)</sup>では、安定なトリチウム化物の生成がトリチウムの吸蔵量並びに平衡圧の変化を引き起こすのみならず、インベントリーを増大させる。これは、安全性と廃棄物管理等の観点から深刻な問題である。

与えられた使用条件下で優れた耐久性を有する合金を開発するためには、合金の組成・構造と不均化速度及びその機構との関係を明らかにする必要がある。また、不均化挙動に関する一般則を見出すことにより、不均化を積極的に利用し合金組織の制御等への応用が期待される<sup>7)</sup>。

これまでの研究によれば、トリチウムのプロセッシング材として期待される2種類のZr系合金（ZrCoとZrNi）の不均化に対する耐久性は大きく異なり、ZrCoはZrNiに比べて極めて不均化し易い<sup>2)</sup>。さらに、その機構は核成長により説明でき、823K以上では不均化の回復反応が現れることを見出した<sup>4)</sup>。また、Zr<sub>2</sub>Coの不均化はZrCoと同様に核成長で説明できるが、核成長の様式が違う<sup>9)</sup>ことが示唆された。今回、この様々な組成または結晶構造の相違による不均化機構の変化が、他の系でも同様に現れるか否かを調べるため、Zr<sub>2</sub>Coと結晶系が同じであるZr<sub>2</sub>Niを用いて、不均化の温度依存性を化学動力学の観点より検討し、Zr<sub>2</sub>Coと比較した。

## 2 実験

### 2.1 試料と装置

Zr<sub>2</sub>Niはアルゴンアーク溶解により作成した。使用したZrとNiの純度はそれぞれ99.8%及び99.9%である。作成されたZr<sub>2</sub>Niインゴットは機械的に粉碎し、100meshの粉末とした。その後、粉末を873Kで2時間の真空加熱を行い、均質化処理をした。

不均化実験には不純物ガスの影響を極力避けるために高真空装置を用いた。この装置は反応容器、水素供給部、真空計、圧力計並びに四重極質量分析計により構成され、ターボ分子ポンプと油回転ポンプまたはスツパターイオンポンプにより排気される。残留圧力は通常 $1 \times 10^{-6}$ Paであった。Zr<sub>2</sub>Niの不均化を行う反応系の容積は $494.8 \times 10^{-6}$ m<sup>3</sup>であり、加熱部は石英製である。なお、反応系には水素圧力の測定用にMKSパラトロン(122AA-1000BB)が装備されている。合金相の同定には、粉末X線回折装置(Philips社製PW1820)を用いた。使用したX線はCu-K $\alpha$ 線である。

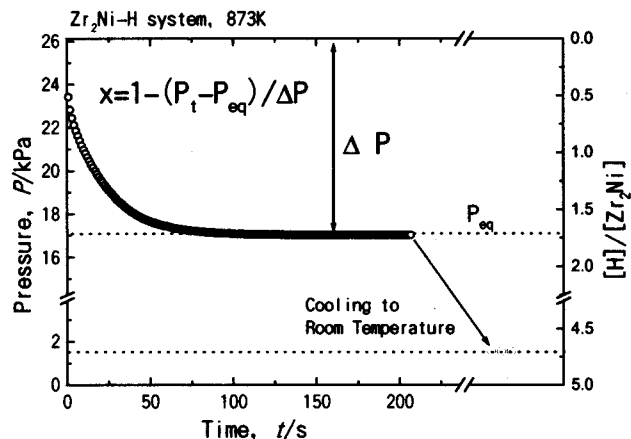
### 2.2 実験操作

Zr<sub>2</sub>Ni粉末を約0.5gを量りとり、反応容器に導入した。その後、反応容器内を $1 \times 10^{-5}$ Paまで真空排気し、試料の活性化処理として873Kで2時間の真空加熱を行い、1時間放冷した。次いで、測定温度まで加熱し、反応容器に5.2mmolの水素を導入した。この水素導入量は、先に報告したZr<sub>2</sub>Coの不均化測定<sup>9)</sup>とあわせるために、反応系内の原子比で $[H]/[Zr_2Ni]=5$ となるように調整した。導入後、合金に水素を吸蔵させ、その際の圧力変化を測定することにより不均化の進行を追跡した。また、この測定後には試料の合金相をX線回折により同定し

た。

## 3 結果

Fig.1にZr<sub>2</sub>Niの873Kでの不均化時の圧力変化を示す。左軸は圧力、右軸は合金中の水素量を示す。圧力は極めて速やかに減少し、150秒



後にはほぼ定常(約17kPa)に達した。 Fig.1 Changing hydrogen pressure over Zr<sub>2</sub>Ni at873 K.

この時の合金相中の[H]/[Zr<sub>2</sub>Ni]は約1.7であった。その後、室温まで冷却を行った。この際、再び合金は水素を吸蔵し、室温では[H]/[Zr<sub>2</sub>Ni]が約4.7に達した。その後、合金相の変化を知るために、反応容器より取り出し空气中でX線回折測定を行った。その結果をFig. 2に示す。実験前の回折パターンはZr<sub>2</sub>Niの文献<sup>10)</sup>と一致し単一相であった。実験後の回折パターンにはZr<sub>2</sub>Ni及びその水素化物に起因するピークは見られず、ZrH<sub>2</sub><sup>11)</sup>とZrNiH<sub>3</sub><sup>12)</sup>のピークにより構成されていた。ZrNiH<sub>3</sub>はZrNiの水素化物である。これまでの研究

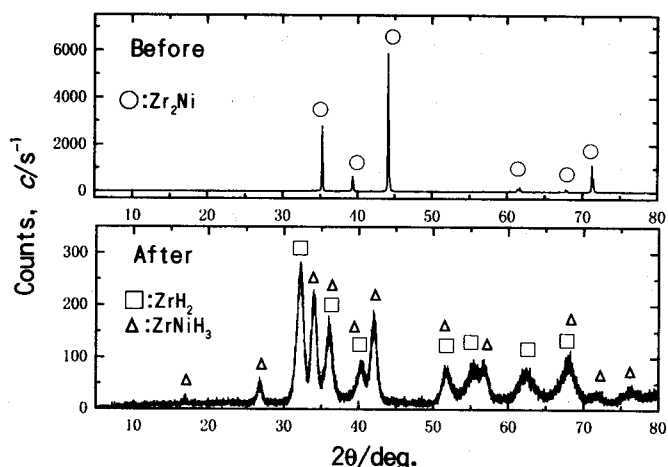
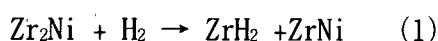
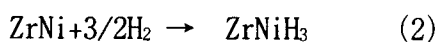


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of an as-prepare specimen and a disproportionated specimen.

によれば、ZrNiはZrNiHとZrNiH<sub>3</sub>の水素化物相<sup>13)</sup>を持つことが知られている。回折パターンに現れたZrNiH<sub>3</sub>の生成時のエンタルピー及びエントロピー変化は、それぞれ $\Delta H = -34.3 \text{ kJ/mol (H)}$ 及び $\Delta S = -62.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol (H)}$ であり<sup>13)</sup>、本条件下873Kでは安定な水素化物を生成しない。例えば、平衡圧力が17kPaになる温度は491Kである。この点を考慮するとFig. 1の圧力減少は



によるものと結論される。実測の水素濃度[H]/[Zr<sub>2</sub>Ni]=1.7はこの反応の量論比[H]/[Zr<sub>2</sub>Ni]=2にほぼ一致する。さらに、室温までの放冷時に見られた圧力変化は



の反応式に一致し、X線回折パターンに現れたZrNiH<sub>3</sub>は873Kから室温まで冷却した際の水素吸蔵により生成したものと結論される。即ち、測定温度ではZrNi水素化物は存在せず、Zr<sub>2</sub>Niの不均化は(1)式で表されることが分った。この結果は報告されている反応と一致する<sup>5)</sup>。

不均化が起こるためには合金を構成するZr及びNiが再配列し、Zr水素化物及びZrNiの結晶子を形成する必要がある。この際、生成物間で結晶子の大きさに差異が現れることが考えられる。実際、実験前後で回折ピークの半値幅は大きく異なっており、Zr<sub>2</sub>Niの(310)面の44°の回折ピークの半値幅は $2\theta$ で $0.064^\circ$ であり、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のピーク

が分離して現れていた。他方、ZrH<sub>2</sub>の(111)面(32.1°)及びZrNiH<sub>3</sub>の(040)面(34.0°)のピークの半値幅は、それぞれ1.17°及び0.82°であり、高角度側でもK $\alpha_1$ とK $\alpha_2$ のピークの分離は見られなかった。不均化に伴う結晶子の変化を知るために、次に示すScherrerの式を用いて解析した。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_b} \quad (3)$$

ここで、 $t$ は回折面に垂直な方向での結晶子の大きさ、 $\lambda$ はX線の波長、 $B$ はラジアン単位の半値幅、 $\theta_b$ は回折ピーク位置である。Zr<sub>2</sub>Niの(310)面では $t=1\mu\text{m}$ であったが、Zr<sub>2</sub>Niの(310)面の回折ピークの半値幅は十分に鋭いため、結晶粒径を小さく見積もっている可能性がある。他方、不均化後のZrH<sub>2</sub>の(111)面とZrNiH<sub>3</sub>の(040)面の解析結果はそれぞれ7nmと10nmであった。解析に使用したピークにおいて不均化生成物の結晶子径に差異は見られなかった。しかし、ZrNiH<sub>3</sub>の結晶子は不均化実験後に室温まで冷却した際に生じたものであることから、必ずしも加熱中のZrNiの結晶子の大きさではないことに注意する必要がある。他方、不均化に伴いその生成物の結晶子の大きさが元のZr<sub>2</sub>Niの100分の1以下と小さくなったことが明らかになった。なお、このような不均化に伴う微結晶化<sup>7)</sup>は多くの合金系で見られており、これを利用し永久磁石の組織制御<sup>7)</sup>にも利用されつつある。また、最近のGdFe<sub>2</sub>の研究<sup>14)</sup>では、この合金に423Kから523Kの温度領域で水素を吸収させるとアモルファス化し、それ以上の温度ではGdH<sub>2</sub>とFeに不均化することが知られている。さらに、他のいくつかの合金においても水素誘起アモルファス化が確認<sup>15)</sup>されている。

Zr<sub>2</sub>Niでも同様な水素誘起アモルファス化が起こり、その乱れた構造から結晶核が析出し微結晶化したことが考えられるが詳細は不明である。

Fig. 3に不均化の温度依存性を示す。縦軸は[H]/[Zr<sub>2</sub>Ni]で表した合金中の水素量であり、横軸は時間である。いずれの温度でも合金中の水素量は反応初期の数秒で急激

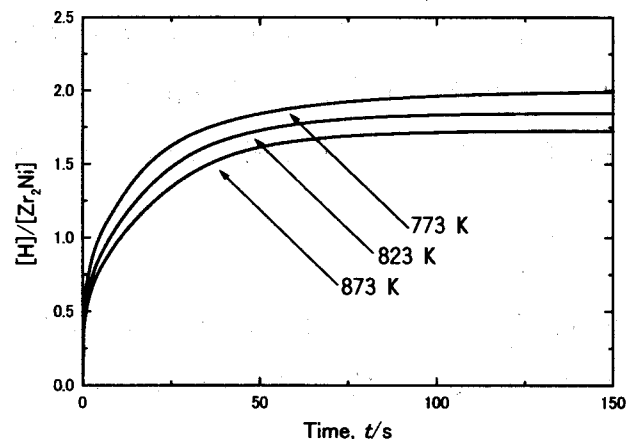


Fig. 3 Temperature dependence of disproportionation of Zr<sub>2</sub>Ni.

に増加し、次第に緩やかになり定常に達する傾向を示した。この反応はいずれの温度においても極めて速く約100秒で定常に達したが、その速さには顕著な温度依存性は見られなかった。また、定常値は773Kでは $[H]/[Zr_2Ni]=2.0$ であったが873Kでは1.7となり、温度が高くなるに従い小さくなった。この理由として、ZrやZr系合金などの水素化物生成時に発熱する合金では温度が高くなるに従い水素吸収量が減少することが挙げられる。しかし、773Kで観測された $[H]/[Zr_2Ni]=2.0$ は不均化により生成したZr水素化物のみでは説明できない。Zr水素化物は不定比化合物であり、本実験条件下では化学量論比である2になることはないため、 $[H]/[Zr_2Ni]=2.0$ にはZr水素化物の寄与以外に生成したZrNiへの水素の吸収が含まれている。実際、ZrNiの一重水素化物に対応するZrNiD<sub>0.5</sub>の773Kでの平衡重水素圧力は20kPa程度<sup>16)</sup>であり、本実験条件での不均化後の水素圧力とほぼ同程度である。即ち、不均化で生成したZrNiが水素を吸収したため、加熱中のZr水素化物のみでは説明できない $[H]/[Zr_2Ni]=2.0$ に達したと結論される。

#### 4 考察

Zr<sub>2</sub>Niの不均化挙動を解析するために、以下のように不均化時の圧力変化より反応進行度を求めた。まず、Fig. 1で、 $[H]/[Zr_2Ni]$ が0に対応する圧力と反応が定常になった時の圧力の差を $\Delta P$ 、定常時の圧力を $P_{eq}$ とする。反応進行度は

$$x = 1 - \frac{P_t - P_{eq}}{\Delta P} \quad (4)$$

で表される。なお、 $P_t$ は時間 $t$ の際の圧力を示す。この反応進行度を用いてそれぞれの温度での不均化を規格化し、反応曲線を求め、Avramiらにより提案された固相反応の核生成モデル<sup>17)</sup>を用いて反応機構を検討した。固相の反応進行度は

$$x = \frac{V_{pro}}{V_{rea,0}} \quad (5)$$

で表される。ここで $V_{pro}$ 、 $V_{rea,0}$ はそれぞれ生成物の体積と初期の反応物の体積である。 $V_{pro}$ は核の生成核の体積と発生核の個数により、

$$V_{pro} = \int I r_x(t) r_y(t) r_z(t) dt \quad (6)$$

で表される。ここで、 $I$ は核の個数を示し、 $r_x(t)$ 、 $r_y(t)$ 及び $r_z(t)$ は核のxyz方向の大きさである。(7)式は生成した核同士が接しあうと成り立たなくなる。Avramiはこの接

しあいを考慮し次の式を導いた。

$$-\ln(1-x) = \int_{t'=0}^{t'=t} I r_x(t') r_y(t') r_z(t') dt' \quad (7)$$

例えば、球状の核生成であり、その成長が拡散により支配される場合は

$$r_x(t) = r_y(t) = r_z(t) = D^{1/2} t^{1/2} \quad (8)$$

であり、ここで $D$ は核に物質が集まってくる際の拡散係数である。(8)式を(7)式に代入すると、

$$-\ln(1-x) = \frac{4\pi}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} I D^{3/2} (t-t')^{3/2} dt' \quad (9)$$

$$-\ln(1-x) = \frac{8\pi}{15} I D^{3/2} t^{5/2} \quad (10)$$

$$x = 1 - \exp\left(\frac{8\pi}{15} I D^{3/2} t^{5/2}\right) \quad (11)$$

となる。同様にして他の核成長過程を記述できる。円盤状の核成長では

$$x = 1 - \exp\left(\frac{\pi}{2} h I D t^2\right) \quad (12)$$

となる。ここで $h$ は円盤の厚みである。また針状の核成長では

$$x = 1 - \exp\left(\frac{2\pi}{3} r^2 I D^{1/2} t^{3/2}\right) \quad (13)$$

であり、 $r$ は針の半径である。さまざまな核成長過程のモデルがAvramiらにより検討され、導かれた一般式はAvrami-Erofeevの式として知られ

$$x = 1 - \exp(-kt^m) \quad (14)$$

である。(11)から(13)と(14)式の比較より、 $k$ は拡散係数及び核の個数を含む見かけの速度定数、 $m$ は反応機構に依存する係数である。本報では、(14)式を用いて不均化機構を検討した。

Avrami-Erofeevの式を用いて不均化挙動を解析した一例として、773Kでの反応曲線と計算値をFig.4に示す。縦

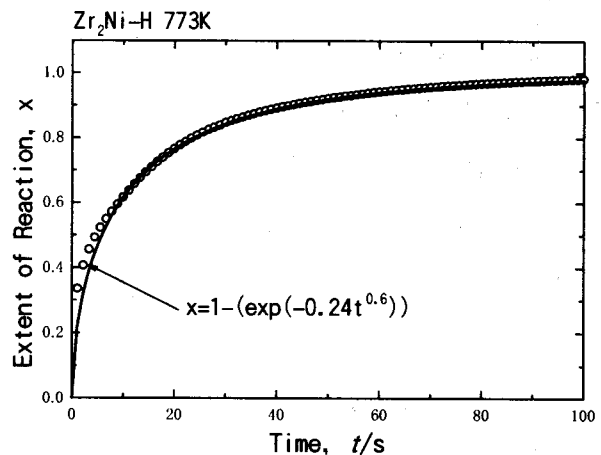


Fig. 4 Comparison of a calculated disproportionation profile with experimental data at 773 K.

軸は (4)式を用いて求めた反応進行度である。図中の白丸は実験値を、実線は計算値を表す。この時、 $k=0.24$ を用いた。また、 $m$ は反応機構に依存する係数であることから723Kから873Kの温度範囲では温度に依存しないと仮定し、いずれの温度でも反応曲線の形状とよく一致する値を試行錯誤法で求めた。その結果

$m=0.6$ で最もよく一致したので、この値を用いた。反応初期の10秒程度

は計算値に比べ実験値の方が大きな反応進行度を示しているが、その後は良く一致し、Avrami-Erofeevの式に $k=0.24$ 、 $m=0.6$ を用いることにより773Kでの $Zr_2Ni$ の不均化の反応曲線を良く再現できた。なお、 $Zr_2Co$ の不均化では $m=0.7$ でよい一致を示すことを前報<sup>9)</sup>で述べた。 $Zr_2Ni$ と $Zr_2Co$ の不均化反応における $m$ の値はほとんど同じであり、不均化生成物の核成長機構は似ていることが示唆される。

他の温度での結果も同様に解析を行い見かけの速度定数を求め、Arrheniusプロットした。その結果をFig. 5に示す。なお、前報で報告した $Zr_2Co$ の速度定数<sup>9)</sup>も合わせて図示する。 $Zr_2Ni$ の見かけの速度定数は測定温度範囲でほぼ一定であり、活性化エネルギーは $-3kJ/mol$ であった。負の活性化エネルギーは通常の化学反応の速度定数の温度依存性とは逆であるが、 $Zr_2Co$ の不均化の活性化エネルギーも同様に負の値であった。なお、 $Zr_2Ni$ と $Zr_2Co$ を比べると不均化の活性化エネルギーはそれぞれ $-3kJ/mol$ と $-15kJ/mol$ であり、 $Zr_2Ni$ に比べ $Zr_2Co$ の方が不均化の温度依存性が強いことを示した。しかし、両合金とも不均化の活性化エネルギーは小さく、測定温度範囲内では不均化速度には大きな変化は見られなかった。

不均化速度の負の温度依存性を明らかにするために、 $m$ の値より不均化機構を検討した。 $Zr_2Ni$ 及び $Zr_2Co$ の不均化機構を示す $m$ の値は0.6及び0.7であることから、核発生が反応初期に瞬時に起こり、その後は新たな核発生はなく核が円盤状( $m=1$ )及び針状( $m=0.5$ )に成長するモデルに近い。このモデルは以下のようなものである。円盤状では

$$x = 1 - \exp(\pi h I_0 D t) \quad (15)$$

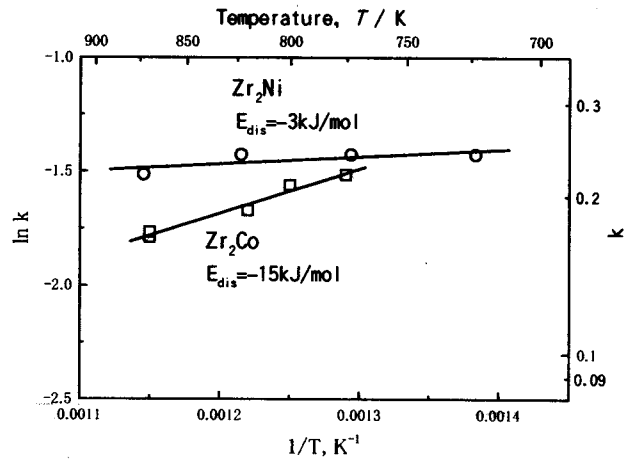


Fig. 5 Arrhenius plot of disproportionation rate constants.



であり、針状では

$$x = 1 - \exp(\pi r^2 I_0 D^{1/2} t^{1/2}) \quad (16)$$

である。ここで、 $I_0$ は反応初期に発生した核の個数を示す。なお、核の発生が時間とともに起こるモデルはそれぞれ(12), (13)式に示した。ここでは、 $m=0.6$ に最も近い0.5である(16)式を用い、その見かけの速度定数は

$$k = \pi r^2 I_0 D^{1/2} \quad (17)$$

である。拡散係数は温度が高くなるとともに大きくなる。他方、発生した核の個数は溶解水素量に依存すると考えられる。Zr合金への水素の溶解は発熱反応であるため、温度が高くなるに従い水素溶解量は減少し、不均化を開始させる核の発生数の減少を引き起こす。実際、Zr<sub>2</sub>Niを真空中で873Kに加熱しても不均化は起こらない。これは、溶解水素がないためである。核の発生個数は

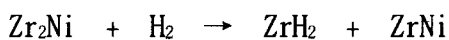
$$I_0 \propto N_H \quad (18)$$

$$N_H = K_s(T)P^{1/2} \quad (19)$$

となる。 $N_H$ は溶解水素量、 $K_s$ はZr<sub>2</sub>Niへの水素溶解のSieverts'定数である。即ち、 $I_0$ は温度上昇とともに小さくなる。即ち、拡散係数は温度の上昇とともに大きくなるが、発生した核の個数は温度の上昇とともに少なくなる。ここで、拡散係数に比べ発生した核の数の温度依存性が十分大きい場合、見かけの速度定数( $k$ )の活性化エネルギーは負になる。即ち、Zr<sub>2</sub>Ni及びZr<sub>2</sub>Coで見られた負の活性化エネルギーは溶解水素量の減少により引き起こされたと説明できる。しかし、詳細は不明であり、不均化の見かけの速度定数の圧力依存性及びより広い温度範囲の不均化測定を行うことが必要である。

## 5 結論

Zr<sub>2</sub>Niの水素誘起不均化の温度依存性について検討した。その結果、Zr<sub>2</sub>Niの不均化反応は



であることが確認された。この反応には大きな温度依存性は見られず、また極めて速い。本測定条件下では100秒程度で完了した。Avrami-Erofeevの式を用いて不均化機構

を解析した結果、 $Zr_2Ni$ の不均化機構は以前に報告した $Zr_2Co$ のそれと同様であることが示唆された。また、 $Zr_2Ni$ 及び $Zr_2Co$ の不均化の活性化エネルギーは負（それぞれ $-3kJ/mol$ 及び $-15kJ/mol$ ）であることが知られた。この理由として、温度上昇に伴い合金中への溶解水素量が減少し、不均化生成物の核の発生個数が減少したためと結論した。

## 参考文献

- 1) M.Devillers, M. Sirch and P. -D. Penzhorn, Chem. Mater., 4(1992)631.
- 2) K. Watanabe, M. Hara, M. Matsuyama, I. Kanesaka and T. Kabutomori, Fusion Technol., 28(1995)1437.
- 3) S. Konishi, T. Nagasaki and K. Okuno, J. Nucl. Mater., 223(1995)294.
- 4) M. Hara, T. Okabe, K. Mori and K. Watanabe, Fusion Eng. Design, 49-50(2000)831.
- 5) R. M. Van Essen and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met., 64(1979)277.
- 6) Z. Lu, T. Ohsuna, K. Hiraga and M. Tobise, Phil. Mag., 79(1999)729.
- 7) O. Gutfleisch, J. Phys. D, 33(2000)157.
- 8) R. -D. Penzhorn, M. Devillers and M. Sirch, J. Nucl. Mater. 170(1990)217.
- 9) M. Hara, R. Hayakawa and K. Watanabe, Mat. Trans. JIM, 41(2000)1146.
- 10) JCPDS-International Center for Diffraction Data. 38-1170.
- 11) JCPDS-International Center for Diffraction Data. 36-1340.
- 12) JCPDS-International Center for Diffraction Data. 17-0867.
- 13) P. Dantzer, P. Millet and T. B. Flanagan, Metallurgical Mat. Trans. A, 32(2001)29.
- 14) K. Aoki, M. Nagano, A. Yanagitani and T. Masumoto, J. Appl. Phys., 62(1987)3314.
- 15) K. Aoki, Mater. Sci. Eng., A304-306(2001)45.
- 16) K. Nakamura and T. Hoshi, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985)34.
- 17) S. F. Hulbert, J. Br. Ceram. Soc., 6(1969)11.