

論文

Cr-Cu合金によるメタンの分解挙動

原 正憲, 渡辺国昭, 松山政夫

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

Thermal decomposition of CH₄ by Cr-Cu alloy

Masanori Hara, Kuniaki Watanabe, Masao Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center,

University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received April 25, 2007; accepted June, 29, 2007.)

Abstract

To examine the applicability of Cr-Cu alloys for thermal decomposition of hydrocarbons, thermal decomposition of methane by Cr-Cu alloy were carried out. Cr-Cu alloys were prepared by the argon arc melting. The argon arc discharge was maintained until the copper only melted. The prepared alloy was constructed the mixture of chromium grains and the fused copper, because chromium is not miscible with copper and no intermetallic compounds are formed. The alloy ingots prepared were chipped to small needles to use for thermal decomposition of methane. The thermal decomposition of methane by Cr-Cu alloy needles was took place by means of the temperature-programmed method which the ramp rate was 2.28 K/min. By pure chromium, methane was decomposed to hydrogen gas and chromium carbides at 1060 K. On the other hand, the Cr-Cu alloy needles initiated the decomposition of methane at 900 K. The initiation temperature of the methane decomposition was reduced about 160 K on comparison pure chromium with the alloy. The alloying effect on the reduction of the initiation temperature of thermal decomposition was, however, appeared on the virgin alloy needles.

1. 緒言

1. 1 トリチウム除去法

国際熱核融合実験炉 (ITER) の建設サイトがフランスのカダラッシュ (Cadarache) に決定され、2016年の完成に向け建設が進められている。ITERでは燃料として重水素 (D) とトリチウム (T) の使用が予定されている。ITERでのDT燃焼実験中の定常状態における施設のトリチウムのインベントリは650g程度と設計されている¹⁾。このように大量かつ高濃度のトリチウムがITERでは使用されると想定されている。トリチウムシステムからの排気、室内の負圧維持に伴う排気等の施設より排出されるガスはスタックより環境中に放出する前に専用の設備によりトリチウム除去が行われ、濃度の低減化が図られる。

ここでトリチウム除去に使用される方式は触媒酸化・吸着方式¹⁾である。これはトリチウム化合物を触媒で燃焼させトリチウム水とした後、モレキュラーシーブ等の吸着剤で吸着除去する方法である。この方法を用いたトリチウム除去は高い信頼性と長い実績があり、主なトリチウム使用施設で現在も用いられている。実際、当センターにおいても実験室系トリチウム除去装置、グローブボックス用トリチウム除去装置と二つの大きな除去装置に触媒酸化・吸着法が用いられている。しかし、水の化学形を持つトリチウムは他の化学系のトリチウム化合物に比べ生態系への影響が大きい。日本では「放射線を放出する同位元素の数量等を定める件」として文部科学省告示としてトリチウムの規制値が示されており、管理区域内から環境へ排気される気体中のトリチウム濃度限度として元素状のトリチウムと蒸気状トリチウム水は 7×10^1 Bq/cm³と 5×10^{-3} Bq/cm³とそれぞれ定められている。即ち、蒸気状トリチウム水の規制は元素状トリチウムより14000倍厳しい値である。

トリチウム水は生態系への影響が大きいため、安全性向上を図る上ではトリチウム化合物をトリチウム水に変換することなく、トリチウムを除去する乾式法の開発研究が重要である。ここで乾式法とはトリチウムを含む化合物と活性化した金属を反応させ、化合物を分解する方法である。通常、乾式法にはZr系合金ベッドが使用される。Zr系合金はメタンの分解反応速度が十分に速く、特にZr₄Niでは673Kで105秒程度で99%のメタンを気相中から吸収・分解する²⁾。さらに、当センターの100Ciトリチウム取扱装置のトリチウム除去部である排ガス処理装置に導入されている乾式系統においてもZr系の合金を使用している³⁾。こ

の方法では、トリチウム化合物（例えば、HTO, CH₃T等）はZr合金と反応し化合物の構成元素である炭素、酸素及び窒素は金属炭化物、金属酸化物及び金属窒化物として捕獲される。また、Zr系合金は安定な水素化物を作ることが多く、化合物の分解により生成したトリチウムも同時に金属トリチウム化合物として合金中に捕獲される。Zr水素化物は安定な化合物であり、Zrトリチウム化合物として合金内に固定されたトリチウムの回収は困難である。このため、使用に伴いZr系合金中のトリチウムインベントリーが増加する問題がある。そこで、安定な水素化物を作らないトリチウム化合物の分解用の金属ベッドを使用すれば、装置中のトリチウムインベントリーを低く抑えることができ、放射性廃棄物の管理に大きなメリットが生まれる。

このような観点より安定な水素化物を作らない金属を用いて、乾式処理用のトリチウム化合物分解用合金の検討を行った。安定な酸化物、炭化物を作り、水素化物を作らない元素としてCrがあげられる。

1. 2 トリチウム化合物分解用合金

Crは安定な水素化物を作らないが、安定な炭化物を生成する。即ち、メタンの分解に伴い、炭素は固相に固定され、水素は気相に放出する



が期待できる。また、Cr-C系で生成する炭化物相は3相あり、クロム濃度が高い順位にCr₂₃C₆、Cr₇C₃及びCr₃C₂である⁴⁾。それぞれの炭化物相の生成自由エネルギーは1000-1600Kの温度範囲で、Cr₂₃C₆で

$$\Delta G = -13180 - 2.33T \text{ (J/mol of atom)} \quad (2)$$

である³⁾。Cr₇C₃では

$$\Delta G = -17240 - 3.68T \text{ (J/mol of atom)} \quad (3)$$

である³⁾。Cr₃C₂では

$$\Delta G = -17210 - 3.52T \text{ (J/mol of atom)} \quad (4)$$

である⁴⁾。いずれの炭化物も温度が高くなるに従い安定化する。一方、メタンは温度が高くなるに従い自由エネルギー変化は大きくなり不安定化する。このため、温度が高いほど(1)式の反応は右側によることになる。しかし、クロムは容易に酸素と反応し、表面に緻密な

酸化物層を形成し、バルクのクロムの反応性は乏しくなる。このため、クロムとメタンを反応させるためには酸化物層のない表面を作る必要がある。なお、1400 K以下ではクロム酸化物の生成はメタンからのクロム炭化物の生成反応より自由エネルギー変化が大きく、炭化物に比べ酸化物の生成が起こりやすいことを示している⁵⁾。このため、Crをメタンの分解に使用する際には系内の不純物ガスから使用時以外はCr表面を保護する方策を講じる必要がある。

以上のことより、メタン分解時の加熱時に清浄なCr表面が現れるような合金系を構想した。Cr表面を保護するために、Cr表面の保護金属としてCuを検討した。その理由はCrとCuは相互に溶解せず、そして金属間化合物を生成しないことがあげられる⁶⁾。また、CuとCrの線膨張率は273から373 Kの間で 17×10^{-6} と 6.5×10^{-6} と大きく異なることから⁷⁾、加熱に伴いCrとCuの界面に亀裂が生じ、加熱にともない清浄なCr表面が現れると考えられる。さらに、CrとCu合金（以下、Cr-Cu）の作製において、Cuの融点は1358 K、Crの融点は2133 Kであり、この差が800 K程度あることからCuのみを選択的に溶解しCrをCu中に分散でき、分散させるCrの粒径制御も行えると考えられる。

以上のことよりCr-Cu系合金はトリチウム化合物分解用合金として期待できる特徴を有する。Cr-Cu系合金の分解合金としての適用性を検討するため、所定の割合のCr-Cu合金を作製し、そのメタン分解挙動を測定した。

2. 実験

2. 1 試料調製

Cr-Cu合金の組成としてCr含有量が80at%、50at%、20at%の3つの組成の合金を作製した。合金の作製用の素材としてフルウチ化学株式会社より購入した塊状（1-3mm）のCrと粒状（1-3 mm）のCuを用いた。いずれの素材においても純度は99.99%の物を使用した。素材の溶解にはアルゴンアーク溶解炉を使用した。一回の溶解はCrとCuの素材の合計で15 gで行った。素材をアーク溶解炉に入れた後、炉内をターボ分子ポンプとローターリーポンプにより 1×10^{-3} Pa以下まで真空排気後、純アルゴンを炉内に導入した。炉内に残留する不純物ガスをさらに少なくするために、炉内の排気とアルゴンガスの導入を再度行った。最初に

Zrの溶解を行い炉内の酸素を除去した。その後、素材をアーク放電により溶解をした。CrをCuマトリックスに分散した合金を作るために、Cuが溶解したところで放電を終了し、凝固した合金を反転し、再度溶解を行った。合金が十分に冷却された後、アーク溶解炉から取り出した。

作製した合金をスライスしその断面のX線回折パターンを測定し、合金の評価を行った。1 mm程度の厚さにスライスした合金を針状に裁断し、メタンの分解挙動の測定に使用した。なお、メタンを試料ガスとしたのは、メタンはC-H結合のみで形成された分子であり、メタンの分解挙動の測定は直接C-H結合の壊裂を反映すると考えられるためである。この試料の表面積をクリプトンを用いて液体窒素温度でBET法により測定したところ $50 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度の表面積を持つことが分かった。

2. 2 実験操作

メタンの分解挙動の測定には高真空装置を使用した。この装置は排気系、分析系、反応系及びガス供給系より構成されている。

排気系としてターボ分子ポンプ、油回転ポンプ及びスパッターイオンポンプを装備しており、 1×10^{-6} Pa程度の真空度が得られる。メタンの分解挙動を測定する分析系として四重極質量分析計が装備されており、この質量分析計で反応系内の水素量を測定することによりメタンの分解挙動を追跡した。また、反応系には導入したガス圧力を測定する隔膜式圧力計が装備されている。試料とメタンガスを反応させる反応容器は石英製である。

メタン分解挙動の測定手順は以下の通りである。0.702 gの針状に裁断した

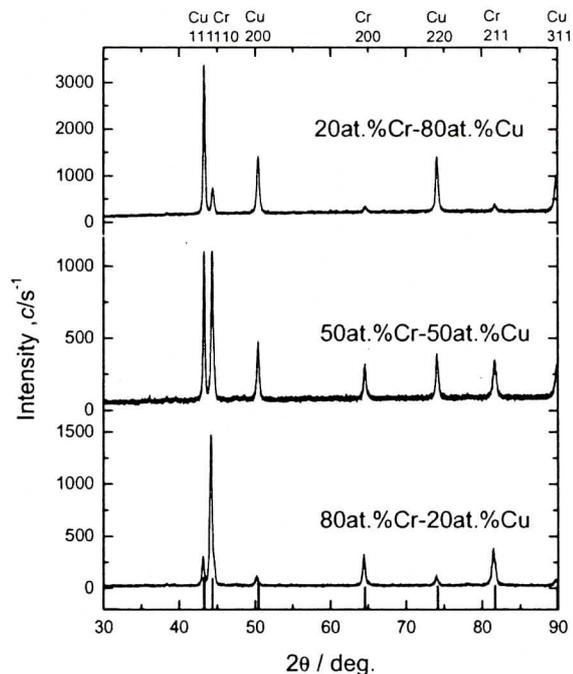


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of various Cr-Cu alloys.

試料を石英製の反応容器に入れ、真空装置に接続した。その後、反応系内を 1×10^{-5} Paまで真空排気を行った。次いで、メタンガスを反応系内に3.07 kPaまで導入した。系内のガスを連続的に分析するためバリアブルリークバルブを用いて反応系内のガスを分析系に 1.3×10^{-4} Paで連続的に導入を開始した。分析系へのガス導入及び質量分析計の出力が安定後、試料を2.28 K/minの昇温速度で1173 Kまで加熱した。この昇温過程の反応系内のガス組成を測定し、メタンガスの分解挙動を追跡した。1173 Kまで加熱後、室温まで冷却した。メタンガス分解の耐久性の測定では、冷却後、反応系内を再度真空排気し、連続的にメタンの分解挙動を測定した。

3. 結果と考察

アルゴンアーク溶解法により得られたCr-Cu合金をダイヤモンドカッターによりスライスした。その断面はいずれの組成においても、銀色のCr相が銅色のCu母相に分散している組織を持っていた。また、Cr相の粒径は溶解する前の大きさを保持していた。このスライスした板状の試料を用いて合金のX線回折パターンを測定した。その結果をFig. 1に示す。

上からCr含有量が20%、50%及び80%の試料のX線回折パターンとなっている。いずれの試料も $\text{Cr}^{(8)}$ と $\text{Cu}^{(9)}$ の回折ピークから構成されている。しかし、それぞれの回折パターンのピークの強度比は異なっている。44.4°のCrの110と43.3°のCuの111の回折ピークに着目すると、Cr含有量が20%の試料ではCuのピークはCrのピークより大きい。Cr含有量が80%の試料ではCrのピークが大きくなった。また、Crの格子定数は20%のCr含有量で288.8 pm、50%の含有量で288.6 pm、

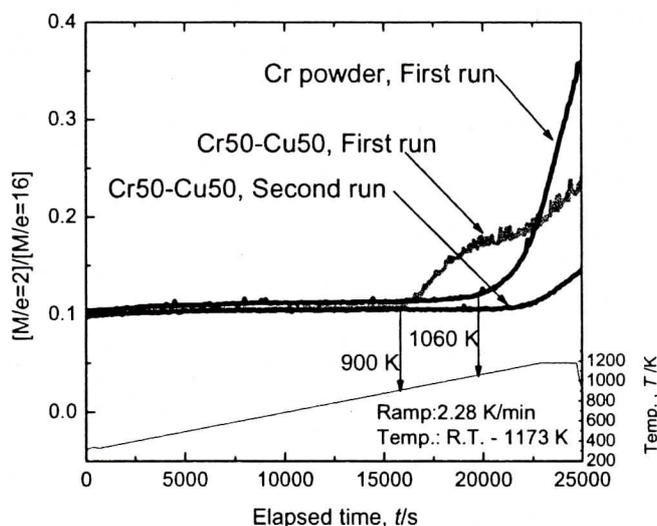


Fig. 2. Thermal decomposition of methane by pure Cr and Cr-Cu alloy.

80 %の含有量で288.6 pmでほぼ一定であった。同様にCuの格子定数も20 %のCr含有量で362.2 pm, 50 %の含有量で362.0 pm, 80 %の含有量で361.9 pmとほぼ一定であった。即ち、いずれの試料においてもCrとCuは相互に溶け合っておらず、CuのマトリックスにCrが分散している試料であることが確認された。

Crを50%含有する試料を用いて昇温過程で CH_4 の分解した結果、900 K以上で $M/e=2$ の増加が見られた。しかし、 $M/e=3$ から60の他の質量数ではピークの強度には変化は見られなかった。そこで、 $[M/e=2]/[M/e=16]$ の比をとりメタンの分解挙動を整理した。その結果をFig. 2に示す。左軸は $[M/e=2]/[M/e=16]$ 、右軸は試料温度、横軸は時間である。表面積が $287 \text{ cm}^2/\text{g}$ のCr試料を用いたメタンの分解では、 $[M/e=2]/[M/e=16]$ は1060 Kになるまでほぼ0.1であった。1060 K以上では急激にその値は上昇し1173 Kでは0.35以上の値を示した。表面積が $50 \text{ cm}^2/\text{g}$ のCr含有量が50 %のCr50-Cu50では900 Kで $[M/e=2]/[M/e=16]$ の値が上昇しており、さらに1060 Kでもう一段階の上昇が見られる。即ち、Cr50-Cu50では2段階で水素発生が起こっていた。最初の水素発生は900 Kで始まっており、Crに比べ160 Kほど低い温度で水素発生が起こった。Cr-Cuの合金とすることで CH_4 の分解温度が低下した。そこで、Cr-Cuによるメタン分解を連続して行い、この低減化の効果の持続性を検討した。その結果をFig. 2中のCr50-Cu50, second runとして示す。水素発生は1060 K以上で始まっており、当初見られたメタン分解温度の低減は見られなくなっていた。即ち、CrをCuと合金化することにより見られていた CH_4 の分解温度の低減は最初のメタン分解時のみ現れることが分かった。

Cr50-Cu50の1回目の CH_4 の分解は2段階で起こっていた。2段階目の CH_4 の分解温度はCrのメタン分解開始温度とほぼ同じ温度の1060 K程度である。2段階目のメタン分解は合金化によるもので

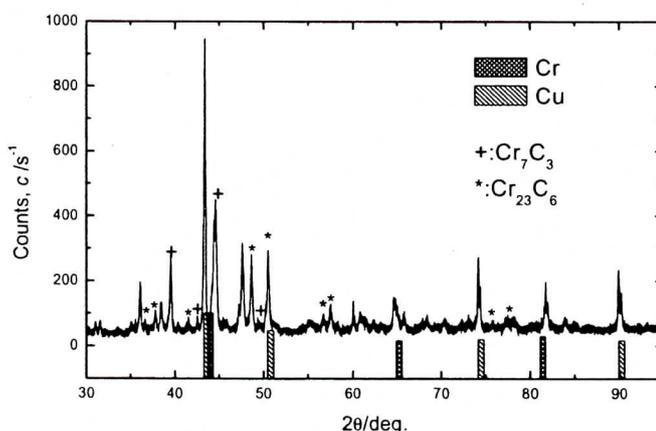


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Cr-Cu alloy after thermal decomposition of methane.

はなく、Crによるメタン分解であることが考えられる。つまり、1060 K以上ではCr表面の炭素は内部に十分拡散し、 CH_4 を分解できる。しかし、1060 K以下ではCr表面の酸素や炭素の内部への拡散が遅く CH_4 の分解が見られないと考えられる。一方、Cr50-Cu50の最初のメタン分解で見られた分解温度の低温化はCuによる合金化の効果と考えられる。つまり、CrとCuの界面の剥離による新たなCr表面の出現が900 K程度から起こり CH_4 を分解したと考えられる。しかし、この剥離による新たなCr表面の生成は有限であり、約1000 Kで $[\text{M}/e=2]/[\text{M}/e=16]$ の上昇が緩くなっていることがFig. 2よりわかる。これは、CrとCuの界面の剥離が終了し新たなCr表面の出現がなくなったためと説明できる。その後、1060 Kになり当初から表面にでていたCr上で CH_4 の分解が始まり再び水素発生が起こったと考えられる。CrとCuの界面の剥離は一度の1000 Kでの加熱により完了してしまい、2度目のメタン分解では分解温度の低減化が見られなかったと説明できる。

分解試験後のCr50-Cu50のX線回折パターンをFig. 3に示す。CrとCuの強い回折ピークとCr炭化物の回折ピークが観測された。観測された炭化物は Cr_{23}C_6 ¹⁰⁾と Cr_7C_3 ¹¹⁾の2相であった。即ち、試料中のCrは CH_4 と反応し炭化物を生成したことが示され、(1)式の反応が起こったことが分かった。

4. まとめ

Cr-Cu合金による CH_4 の分解挙動を検討した結果、以下のことが分かった。

Crは1060 K以上で CH_4 と反応し、水素を発生させる。Cr粒をCu母相に分散させた合金では CH_4 の分解に伴う水素発生は900 Kから起こり、Crによる CH_4 の分解温度を低減できることが分かった。しかし、この分解温度の低減の効果は、最初の加熱時のみ現れる。これは、CrとCuの界面の剥離に伴う新たなCr表面の生成が1000 K程度の一度の加熱により完了してしまうためと考えられる。測定後のCr-Cu合金のX線回折パターンより CH_4 の分解に伴う水素発生は、炭化クロムの生成によるものであることが分かった。

CrをCu母相で保護することにより、メタン分解温度の低減が図れることが明らかとなった。しかし、この低減効果は一度のものであり繰り返し現れない。 CH_4 の分解温度はCr-Cuの合金化により低下したが依然900 Kと高温が必要である。トリチウム化合物の分解合金として使用するためにはこれらの問題点を解決する必要がある。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金若手研究(B) (課題番号 17760664) による補助のもとで行われた。

参考文献

- 1) プラズマ・核融合学会誌, “特集 ITER 設計報告” 2.3 章 73 巻増刊 (1997) 105.
- 2) K. Watanabe, W. M. Shu, E. Motohashi and M. Matsuyama, *Fusion Eng.Design*, 39-40(1998)1055-1060.
- 3) 原 正憲、松山 政夫、芦田 完、波多野 雄治、舒 衛民、渡辺 国昭, 水素同位体機能研究センター研究報告, 18(1998)33-41.
- 4) M. Venkatraman and J. P. Neumann, *Bull. Alloy. Phase. Diagram.*, 11(1990)152-159.
- 5) M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman and J. Vereecken, *Appl. Surf. Sci.*, 120(1997)85-93.
- 6) D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, *Bull. Alloy. Phase. Diagram.*, 5(1984)59-69.
- 7) 日本金属学会編, “金属データブック”, 丸善 (1974 年)
- 8) JCPDS-International Center for Diffraction Data, 06-0694.
- 9) JCPDS-International Center for Diffraction Data, 04-0836.
- 10) JCPDS-International Center for Diffraction Data, 35-0783.
- 11) JCPDS-International Center for Diffraction Data, 36-1482.