

# FEASIBILITY STUDY OF ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> HYDRIDE

ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 水素化物燃料の特性に関する研究

中園 祥央

## 1. 序論

ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> は大きい水素吸蔵量を持ち水素保持力が強いアクチノイド水素化物研究[1-3]の一環として研究されており、水素吸蔵特性、熱物性が重要かつ主要な物性値として研究されている。これまで TRIGA 燃料である UZrH<sub>1.6</sub>、UTh<sub>4</sub>Zr<sub>10</sub>H<sub>x</sub> などがこれまで研究されてきたが、これらをさらに発展しアクチノイド密度を増加させるとともに大きな水素吸蔵量を持つ ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> が注目されているが、しかし、これまでの熱物性データは不十分であり信頼性に疑問が残る。

本研究では Sieverts 型水素吸蔵試験装置により ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の水素吸蔵特性を評価し、また熱重量示差熱分析、レーザーフラッシュ法、DSC により熱物性測定することで基礎物性データの確立を目指す。

## 2. 実験

### 2.1 (合金作製について)

Th-Zr 合金は Th:Zr=1:2 の組成でアーク溶解炉によって Ar 雰囲気中で作製された。使用した合金は Th の純度 99.9 at%、Zr が 99.8 at% であった。アーク溶解炉にて作製の際、均一な試料を得るため試料を数回上下反転させた。

### 2.2 (水素化について)

アーク溶解によって得られた試料を Sieverts 水素吸蔵試験装置(Fig.1)内で適当な圧力温度条件下で試料を水素化した。水素化物の合成法としては真空原点法により  $1.2 \times 10^{-5}$  [Pa] 以下で真空脱気した後、水素吸蔵時に水素圧力が平衡に達したのを確認し、Table1 に示すようにステップ上に水素を吸蔵させ水素組成は水素化前後での重量変化より求められた。また水素化により数%の膨張が見られ水素脆化によるクラックが試料に入らないように細心の注意を払い、酸化、クラックのない良好な試料を作製した。

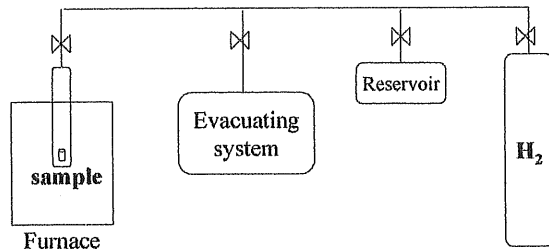


Fig.1 Sieverts 水素吸蔵試験装置

Table1. ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 作製に関する水素化条件

水素吸蔵前圧力	$1.2 \times 10^{-5}$ [Pa]
水素吸蔵圧力	最大 0.1 [MPa]
水素吸蔵温度	573-1173K
水素吸蔵時間	20h 以下

また、試料の状態を調べるために水素化後に走査型電子顕微鏡観察、X線回折試験を行った。Fig.2 に示すように試料は二相が観察され、グレーの領域である ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> をマトリックスとして、黒い相である ZrH<sub>x</sub> 相が観察された。また同領域の Th、Zr に関する EDS 像を Fig.4,5 に示す。Th は母相に分散し析出相では密度が低く、Zr は全体に分散しているが析出相で密度が高くなっていることがわかる。Fig.3 に示すように X線回折試験からは ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>、ε ZrH<sub>1.7</sub> のピークが見られた。

### 2.3 (TG-DTA 測定について)

水素化により得られた試料を TG-DTA 測定に使用するため、ダイヤモンドカッターを用いてホイールスピード 3000rpm にて  $2 \times 2 \times 1$  [mm<sup>3</sup>] のサイズに切断した。TG-DTA 測定は 300K から 1273K までの温度範囲で測定された。昇温速度は 10 [K/min]、高純度 Ar(99.9999%) 雰囲気中、フロー 200 [cm<sup>3</sup>/min]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> パンを使用した。

### 2.4 (熱拡散率測定について)

日本電子社製熱拡散率測定装置により熱拡散率の測定を行った。試料寸法は ThZr<sub>2</sub>H<sub>3.7</sub> が直径 10.012 [mm]、厚さ 1.688 [mm]、ThZr<sub>2</sub>H<sub>5.2</sub> が直径 10.012 [mm]、厚さ 1.719 [mm]、ThZr<sub>2</sub>H<sub>6.0</sub> が直径 10.009 [mm]、厚さ 1.788 [mm] のディスク状である。熱伝導率は  $\kappa = \alpha \times C_p \times \rho$  より求めた。

### 2.5 (比熱測定について)

比熱測定をマックサイエンス社製の DSC を用いて行った。測定条件は昇温速度 10 [K/min]、高純度 Ar 雰囲気中でフロー 200 [cm<sup>3</sup>/min] で測定を行った。

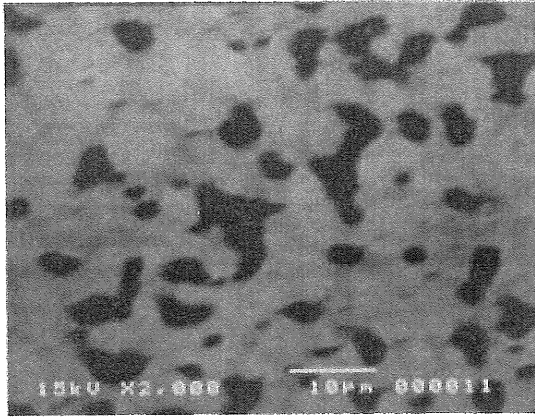


Fig.2 SEM 像( $\text{ThZr}_2\text{H}_{6.7}$ , 2000 倍)

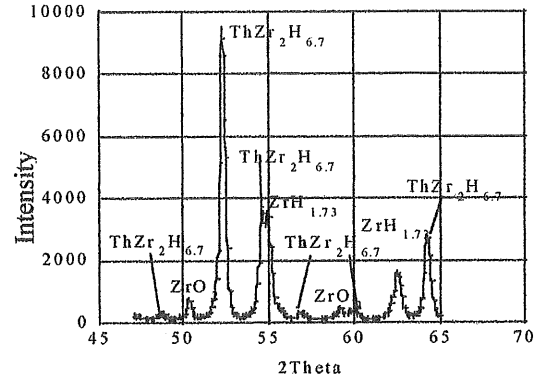


Fig.3 XRD データ( $\text{ThZr}_2\text{H}_{6.7}$ )

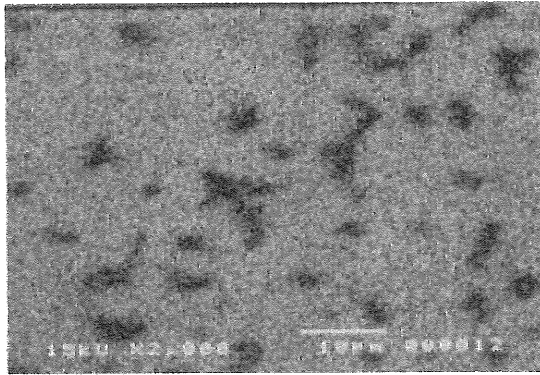


Fig.4 EDS 像( $\text{ThZr}_2\text{H}_{6.7}$ , Th scan, 2000 倍)

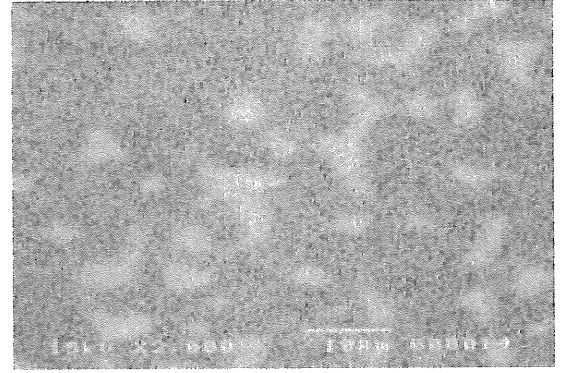


Fig.5 EDS 像( $\text{ThZr}_2\text{H}_{6.7}$ , Zr scan, 2000 倍)

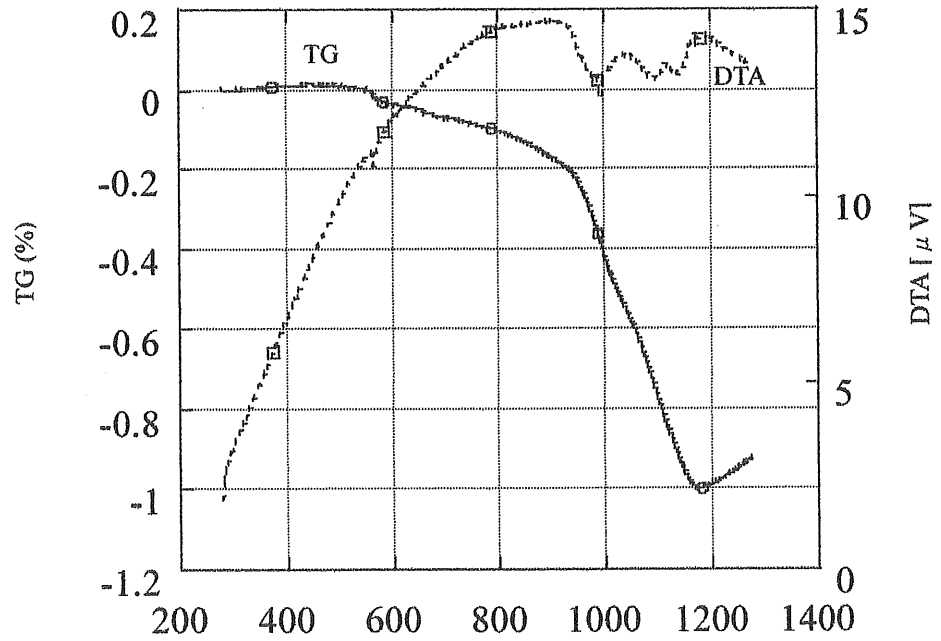


Fig.6 TG-DTA 測定結果( $\text{ThZr}_2\text{H}_{6.7}$ )

### 3. 結果と考察

#### 3.1 (TG-DTA 測定について)

Fig.6 に示すように 400K 付近から重量が約 0.02%増加し、580K から重量が減少しており、DTA の吸熱ピークが観察されている。水素放出による吸熱ピークであることがわかる。600-930K での温度範囲でなだらかな重量現象が見られる。930-1190K で急激に重量が減少しており、DTA で大きい吸熱ピークが観察されている。930K で相転移が起こっており、これに起因した水素放出と考えられる。

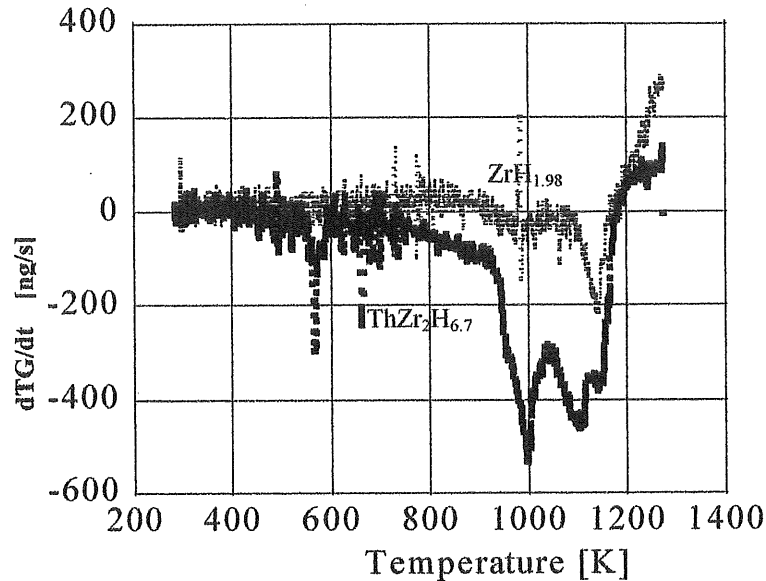


Fig. 7 水素放出率 (ThZr<sub>2</sub>H<sub>6.7</sub> と ZrH<sub>1.98</sub>)

さらに、Fig.7 に示すように  $\epsilon$ -ZrH<sub>1.98</sub> の TG-DTA 測定を行ったところ、1100-1170K で大きい吸熱ピークを観察した。これにより 900-1200K の大きい 3 つの吸熱ピークのうち、1100-1170K の吸熱ピークは  $\epsilon$ -ZrH<sub>2-x</sub> 相による水素放出であることがわかった。

#### 3.2 (dH に関する考察)

ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> は Fd3m の対称性を持つ bcc ラーベス構造をとるため 96g と 32e のサイトを持つ。Miedema の理論に基づく Jacob の理論[4,5]より 96g と 32e の両サイトのエンタルピー  $\Delta H$  を評価した。これによると、

$$\Delta H'(\text{ThZr}_2\text{H}_x) = \Delta H(\text{ThH}_{x/2}) + \Delta H(\text{ZrH}_{x/2}), \text{ for } 96\text{g site, (1)}$$

$$\Delta H'(\text{ThZr}_2\text{H}_x) = \Delta H(\text{ThH}_{x/4}) + \Delta H(\text{ZrH}_{3x/4}), \text{ for } 32\text{e site, (2)}$$

ここで、 $\Delta H'$ 、 $\Delta H(\text{ThH}_{x/2})$ 、 $\Delta H(\text{ZrH}_{x/2})$ 、 $\Delta H(\text{ThH}_{x/4})$ 、 $\Delta H(\text{ZrH}_{3x/4})$  は imaginary binary hydride の生成エンタルピーである。Table2 は[6, 7]の値を用いた。この結果より水素は両サイトに交互に入っていくことがわかった。この結果は Barcher[8]らの結果と一致している。

Table 2 水素原子のサイト内安定性の評価

Interstitial site Wyckoff notation	H/ThZr <sub>2</sub>	$\Delta H'$ (kcal/mol H <sub>2</sub> )
32e (1Th + 3Zr)	4	-56.3
	3	-66.6
	2	-76.2
	1	-88.7
96g (2Th + 2Zr)	5	-45.7
	4	-53.2
	3	-61.9
	2	-71.3
	1	-82.3

### 3.3 (幾何学的考察について)

さらにサイトの幾何学的考察を行った。C15 型の結晶構造で水素吸蔵サイトは四面体格子間隙に位置している。四面体格子間隙の大きさはサイト内での水素原子の安定性に影響する。Westlake[9-11]らはサイトの大きさが  $0.4 \text{ \AA}$  以上でないとは水素が占有できないとしている。次の関係[12]が格子定数  $a$  と非化学量論組成  $x$  との間に成り立つ。

$$a = 8.810 + 0.0558x \text{ (\AA)} \quad (3)$$

サイトの大きさは次のように計算される[13,14]。

$$r = 0.052662a, \quad \text{for 96g site,} \quad (4)$$

$$r = 0.048659a, \quad \text{for 32e site.} \quad (5)$$

計算された  $\text{ThZr}_2\text{H}_x$  の半径は水素組成  $x$  に対して Fig.8 のようになる。両サイトの半径は Westlake の幾何学基準より  $r > 0.4 \text{ \AA}$  となり、 $0.4 \text{ \AA}$  以下の大きさでは格子間に水素が入ることはできないという条件をクリアしている。したがって、幾何学的考察により、32e サイトより 96g サイトの方が占有しやすいことがわかった。

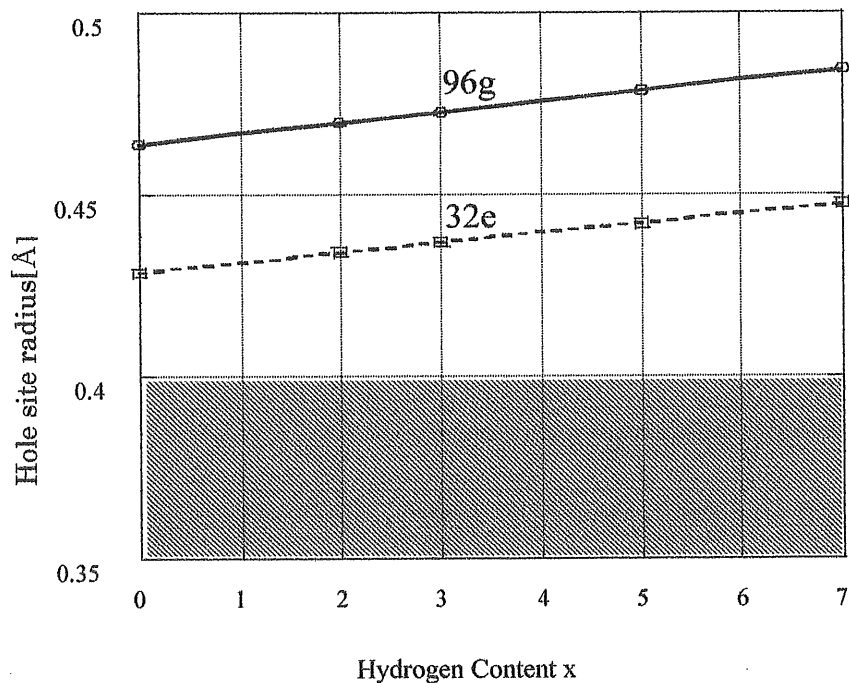


Fig. 8 サイトの幾何学的評価の水素濃度依存性(96g、32e、 $\text{ThZr}_2\text{H}_x$ )

### 3.4 (熱拡散率、密度について)

熱拡散率の温度依存性を Fig.9 に示す。水素濃度が高い試料で熱拡散率は温度上昇とともに減少する傾向が見られた。Fig.10 に密度の温度依存性を示す。

### 3.5 (比熱測定について)

比熱の温度依存性の測定結果を Fig.11 に示す。 $\text{ThH}_2$  や  $\text{ZrH}_2$  より高い比熱を示している。温度が上昇するにつれ比熱が上昇している。

### 3.6 (熱伝導率について)

熱拡散率と比熱、密度のデータより熱伝導率を計算し、 $\text{UO}_2$  の 2 倍程度の熱伝導率を持つことが明らかになりこの結果は燃料の物性値として好ましい結果であるといえる。

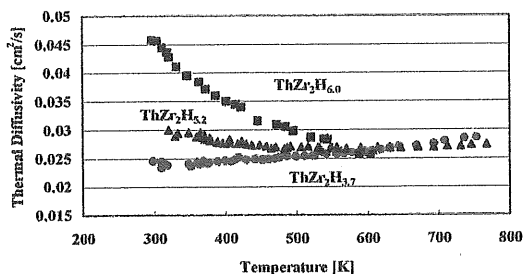


Fig. 9 ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>の熱拡散率測定

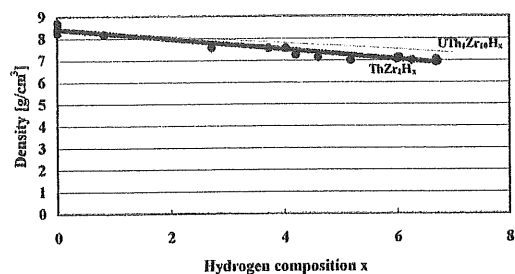


Fig. 10 ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>の密度評価

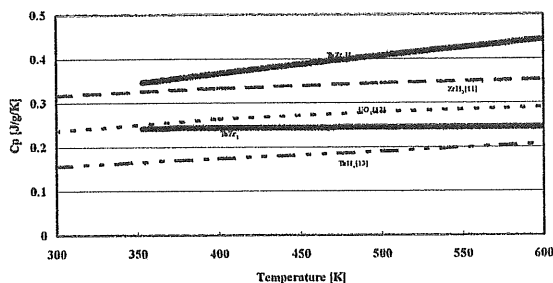


Fig. 11 ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>の比熱評価

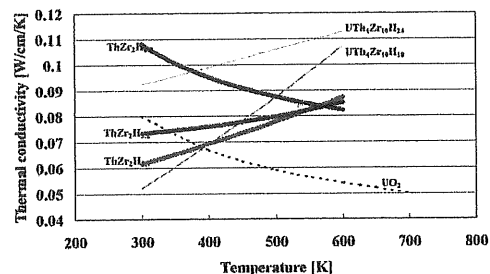


Fig. 12 ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>の熱伝導率評価

#### 4. 結論

TG-DTA と Miedema の理論に基づくサイトのエンタルピー評価、96g、32e 両サイトの幾何学的評価により、570K より水素放出が始まり 930K より大きい水素放出が開始、96g と 32e の両サイトは水素組成が大きくなるにつれスムーズに占有されることがわかった。水素放出挙動を考慮すると 930K 以下で比較的安定であると思われる。

また熱伝導率に関して 350-500K の温度範囲で水素濃度の非化学量論組成が影響を与えることがわかった。ThZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>は UO<sub>2</sub>の2倍程度の熱伝導率であり良好な物性値をもつことが初めて明らかになった。

#### 参考文献

- 1) M. Yamawaki, H. Suwarno, T. Yamamoto, T. Sanda, K. Fujimura, K. Kawashima and K. Konashi, J. Alloy. Comp., 271-273 (1998) 530.
- 2) T.Sanda, K.Fujimura, K.Kobayashi, M.Yamawaki, K.Konashi, J. Nucl. Sci. Technol., 37(4), 335-343, (2000).
- 3) K.Konashi, B.Tsuchiya, M.Yamawaki, K.Fujimura, T.Sanda, "Development of actinide-hydride target for transmutation of nuclear waste", Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems (GLOBAL 2001), Sep. 9-3 (2001), Paris, France.
- 4) I.Jacob, D.Shaltiel, J. Less Common Met. 65 (1979) 117-128.
- 5) I.Jacob, J.M.Bloch D.Shaltiel, D.Davidov, Solid State Communications 35(1980)155-158.
- 6) A.R. Miedema, J. Less Common Met. 32 (1973)117-136.
- 7) A.R. Miedema, J. Less Common Met. 41 (1975)283-298.
- 8) W.Bartscher, F.Rustichelli, J. Less-Common Met. 121(1986)455-460
- 9) D.G. Westlake, J. Less Common Met. 75 (1980) 177.
- 10) D.G. Westlake, J. Less Common Met. 90 (1983) 251.
- 11) D.G. Westlake, J. Less Common Met. 91 (1983) 275.
- 12) W. Bartscher, J. Rebizant and J. M. Haschke, J. Less-Common. Met., 136 (1988) 385.
- 13) C.B. Magee, J. Liu, C.E. Lundin, J. Less Common Met. 78 (1981)119.
- 14) Karl J. Gross, Andreas Zuttel, Louis Schlapbach, J. of Alloys and Compounds 274 (1998) 239-247.
- 15) Ihsan Barin Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition