



研究ノート

水素と金属，酸化物セラミックス

山中伸介*

Hydrogen-Metals and Oxide Ceramics

Key Words : Hydrogen solubility, Hydrogen diffusivity, Thermochemistry, Hydride, Oxide

1. はじめに

グラハムがパラジウム金属に大量に水素が溶けることを発見したのは130年以上も前のことであり¹⁾，金属中への水素溶解量の定量的測定はジーベルツによって90年前に初めて行われた²⁾。それ以来，水素と材料の研究は，鉄合金を始めとする工業材料への水素の溶解の研究に始まり，水素吸蔵合金などの水素エネルギー材料の研究については現在でも盛んである。

原子力分野でも，核融合炉で水素同位体が燃料として用いられるため材料と水素の研究は非常に多く行われてきた。残念ながら，原子力分野，特に核分裂炉においては，水素と材料の関わりという材料の腐食，脆化などのネガティブな側面として取り上げられることが多かった。近年，原子炉システムの高度化，安全性及び経済性の向上という観点から，原子炉から出る現在ゴミとして扱われている多種多様の物質を安全にしかも有効に再利用していこうという動きがある。例えば，ウランやジルコニウムを水素吸蔵合金などの機能性材料としてリサイクルしようという試みがある。パソコン用の水素化物

電池のあるものは，ジルカロイ(ジルコニウムの合金)被覆管を製造する際に出る切りくずを用いて作成した水素吸蔵合金を使用している(原子炉で使う前のものですから，ご心配なく)。

著者は，これまでチタン，ジルコニウム，ハフニウム，バナジウム，ニオブ，モリブデンなどの金属やグラファイト，シリコンカーバイド，ジルコニア， SrCeO_3 などのセラミックスと水素の相互作用について熱化学的研究を行ってきた³⁾⁻⁶⁾。ここでは，材料としてジルコニウムを中心に引き上げ水素に関連する研究を紹介させていただく。ご承知のとおりジルコニウムは軽水冷却原子炉の被覆管材料であり，被覆管は長時間使用すると冷却水による腐食に伴って水素が侵入し脆化する危険性があり基礎データの収集が望まれている。ジルコニウムと水素の研究は，この被覆管の腐食機構を明らかにしていくための研究として出発したが，現在ではリサイクル物質の有効利用という目的も加味して研究を行っている。

2. 金属へどれくらい水素が溶けるのか？ (ジルコニウムの水素溶解度)

金属中へ水素がどの程度溶けるのかを評価するためには，種々の水素圧力の下で金属中に溶ける水素量を正確に測定する必要がある。著者は，超高真下で水素溶解度の高精度の測定が可能な装置を開発した。ジルコニウムの水素溶解度については，かなり多くの測定データが報告されているにもかかわらず，報告値の間の一致は良くない。報告値のばらつきの原因は，低圧の測定の種々の困難さに加えて，試料の純度や

*Shinsuke YAMANAKA
1955年12月21日生
1981年大阪大学大学院工学研究科
修士課程修了
現在，大阪大学大学院工学研究科
原子力工学専攻，助教授，工学博
士，原子力材料工学
TEL 06-879-7887
FAX 06-875-5696
E-Mail yamanaka@uncl.eng.
osaka-u.ac.jp



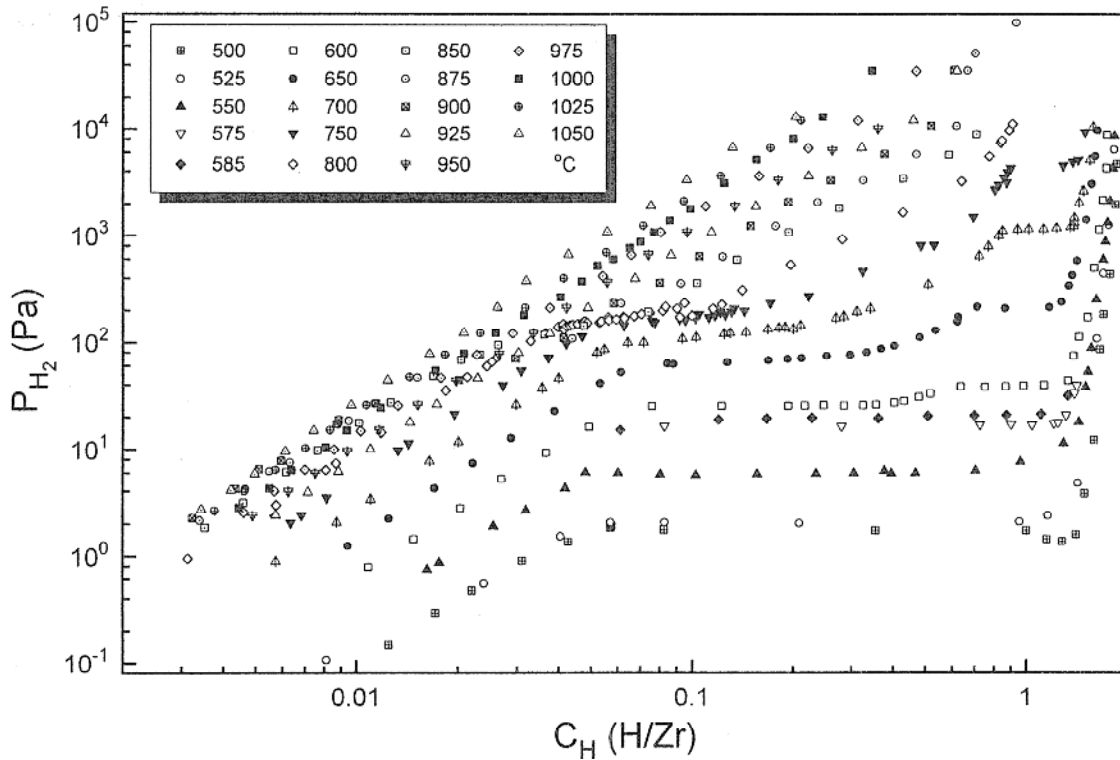


図1 ジルコニウムの水素溶解度 C_H と水素圧 P_{H_2} の関係

汚染の度合いが異なることによると考えられる。

著者は高純度のジルコニウムについて超高真空水素溶解度測定装置を用い溶解度の測定を行った。ジルコニウム中への水素の溶解度の測定結果を図1に示す。図のように、水素溶解度と水素圧力のデータはある1つの温度でなめらかな曲線にならず、曲線の形状も温度により大きく変化することが分かる。このような水素溶解度—水素圧力の曲線の折れ曲がり、結晶構造の異なったいくつもの相が存在していることを示している。

ジルコニウム—水素2元系では、 α 固溶体相 (最密充填構造)、 β 固溶体相 (体心立方構造) δ ZrH_{2-x} 水素化物相 (面心立方構造) が存在することが知られている。水素は、ジルコニウムの β 相を安定化する元素として知られており、ジルコニウム—水素2元系は、典型的な共析系であると報告されている。この2元系状態図については、多くの測定がなされているにも拘らずまだ不明な点が多く、相境界を水素圧力と溶解度の曲線の折れ曲がりから推定するため常に不正確さがつきまどってきた。ジルコニウム—

水素2元系における溶解度と圧力の関係、状態図、熱力学諸量についての詳しい情報を得るため、 α 、 β 、 δ の3つの単相領域についてすべての水素溶解度—水素圧力の実験データが表現できる統計熱力学に基づいた溶解度式を考案し、解析した。この解析により得られた溶解度式に基づき、図2に示すようなジルコニウム—水素2元系の状態図を計算により作成した。今回計算得られた状態図の特徴は、共析点の温度がこ

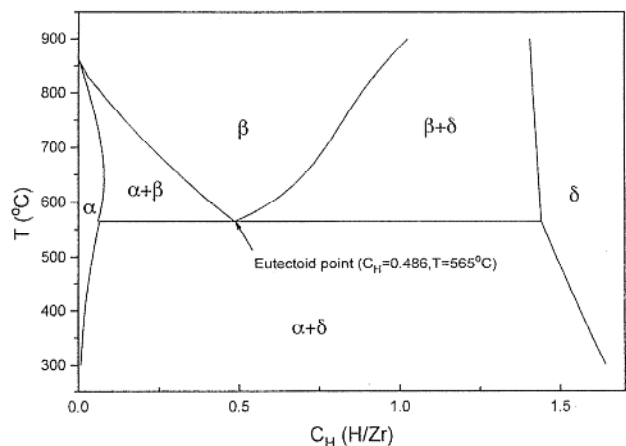


図2 ジルコニウム—水素2元系の状態図

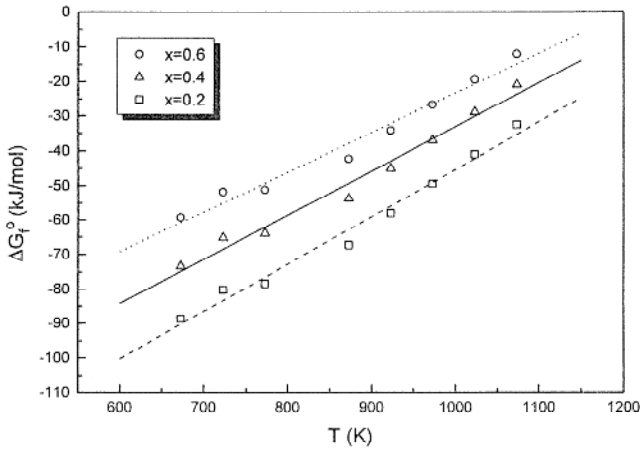


図3 ジルコニウム水素化物 ZrH_{2-x} ($x=0.2-0.6$) の標準生成自由エネルギー ΔG_f°

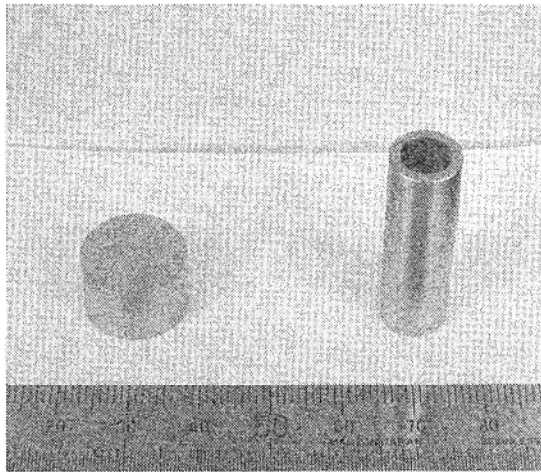


図4 ジルコニウム水素化物のペレット(水素濃度: 1.51H/Zr)とパイプ(水素濃度: 1.73H/Zr)

れまで報告値約 550℃より僅かに高く 565℃である点、 α 相領域と $\alpha + \beta$ 2相共存相領域との境界に逆行溶解度の傾向が現れている点、 δ 相の存在領域がこれまでに報告されている状態図よりも小さくなる傾向が見られる点などである。

更に、溶解度式を用いればジルコニウム-水素2元系溶体についての水素の部分モルエンタルピーや水素化物の生成自由エネルギーなどの熱力学的諸量が導出できる。水素化物相である δ 相の生成の自由エネルギーを導出した結果を図3に示す。これまで δ 相の生成の自由エネルギーについての文献値はほとんどなく、その組成依存性を明らかに示した例はない。この解析手法は、他の金属-水素系についても応用でき、金属水素化物の安定性評価に必要な熱力学諸量の導出に有用なものであると考えられる。

3. 金属水素化物のかたまりを創る (ジルコニウム水素化物の合成)

読者は、金属の水素化物というと脆い、堅い、すぐ粉になる、燃えやすいなど、のイメージをもっておられると思う。勿論、このイメージはほぼ正しくて、金属を水素化するとぼろぼろになって粉になりやすいものが多い、また、生じた粉末の金属水素化物は燃えやすいものが多い。ジルコニウムもご多分に漏れず、高温で水素化し室温にそのまま冷却すると粉々に、あるいは、ひび割れだらけの状態になってしまう。

もし、熱的に安定な金属水素化物のかたまりを容易に作成できれば原子力工学分野でその利用価値があがる。金属水素化物が非常に不安定であるというイメージを払拭するために、ジルコニウムの水素化物のかたまりの作成を試みた。先に示した溶解度データと状態図を考慮し、高温で金属ジルコニウムの β 相にゆっくりと水素吸収させ徐々に塑性変形させたのち、速やかに水素化物 δ 相へと変態させることにより、金属から全くクラックやボイドの無い水素化物のかたまりを創ることに成功した。図4に、作成したジルコニウム水素化物のパイプとペレットの写真を示してある。水素化物のかたまりの形状は、装置次第でもっと大きくすることもできるし、湾曲したパイプの作成も可能である。また、作成した水素化物のかたまりは、室温で燃えることもないし、一旦空気中に取り出したのちは

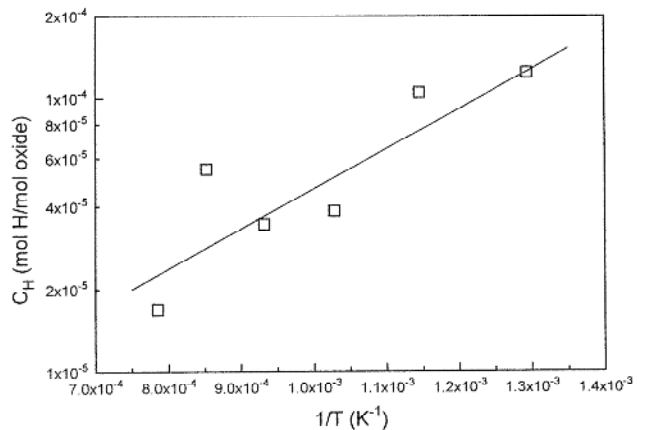


図5 ジルコニア中への水素の溶解度 C_H の温度依存性 (酸素圧 10^5 Pa, 水蒸気圧 872 Pa)

真空中でも 600°C 程度まで水素を放出することはない。

この作成法を用いればジルコニウム水素化物は H/Zr 原子比で 2 までの種々の水素濃度を持つペレットあるいはロッドが作成でき、作成した水素化物は熱的に安定で熱伝導性にも優れている。ジルコニウム水素化物ペレットは、高速炉の安全性を高めるために中性子スペクトル軟化材としての使用が検討されている。沸騰水型軽水炉の安全性と経済性の向上のためにジルコニウム水素化物の適応を提案している。また、ジルコニウム重水素化物のパイプやボトルなども容易に作成できるので、中性子の反射や輸送といった中性子工学分野への応用も期待できそうである。

金属水素化物のかたまりは、同族のチタンについてだけでなく、他の金属、合金についても作成可能である。状態図及び水素圧力-溶解度データさえあれば、作成条件を見いだすのはそれほど難しいことではないであろう。昨年、ランタニド金属の水素化物の透明な薄膜の合成が発表され光スイッチング材料として注目されている⁹⁾。現在、著者らは、透明な水素化物の板やパイプの合成に取り組んでいるところである。金属水素化物のかたまりの原子力工学以外の分野への応用の可能性も現在探っているところであるが、読者の皆様も良いアイデアがあればご連絡戴きたい。

4. 酸化物へ水素は溶けるのか？ (ジルコニアの水素溶解度)

酸化物中の水素あるいは水の挙動は、原子力分野では軽水炉被覆管の腐食、高レベル廃棄物の地層処分、核融合炉ブランケットのトリチウム回収などに関連する重要問題である。他の工業分野でも、半導体、プロトン導電体、エレクトロクロミック材料などの機能性酸化物セラミックスと水素の関わりは深い。ところが、酸化物セラミックスへの水素溶解度の研究は、金属と比べるとほとんどなされていない。これは、酸化物と平衡する水素、酸素のポテンシャルの制御が難しく、更に、酸化物の表面に存在する吸着(物理的、化学的)水素と内部に溶存した水素

の区別が困難であるなどの測定上の問題が原因していると思われる。

著者は、酸化物セラミックス中の水素溶解度を表面吸着水素(水)と溶存水素を区別して定量的に評価するために、酸化物を水素/水蒸気あるいは酸素/水蒸気と反応させた後大気と接触させることなく水素溶解度が定量可能な超高真空熱放出分析装置を開発した。本装置を用いてジルコニア中への水素溶解度の測定した結果を図 5 に示す。ジルコニアへの水素の溶解度は、金属ジルコニウムに比べるとかなり小さい。酸化物 1 モルあたりの水素原子のモル数であらわすと、チタニアは約 5×10^{-4} 、イットリア添加ジルコニアは約 5×10^{-5} 、アルミナは約 10^{-5} の水素溶解度の値が報告されている。得られた単斜晶ジルコニア焼結体の水素溶解度はイットリア添加ジルコニアに近く、金属モリブデンの 1 気圧の水素に対する溶解度とそれほど変わらない。酸化物の中でも、ペロブスカイト系の SrCeO_3 のように 10^{-2} 程度のかかなり大きな水素溶解度をもっているものもある。

酸化物中の水素の形態は、酸化物の種類によって結晶水型、水和型、層間水型など様々に変化するが、ジルコニア中の水素は酸素イオンにトラップされた侵入型プロトンの状態で存在すると考えられる。酸化物中でこのような水素がどれくらいのはやきで移動するか(拡散係数)については、溶解度同様データがほとんどない。酸化物セラミックスは、大抵の場合焼結により合成するため、その組織は結晶粒、粒界、気孔などから形成され、必ずしも均一なものではな

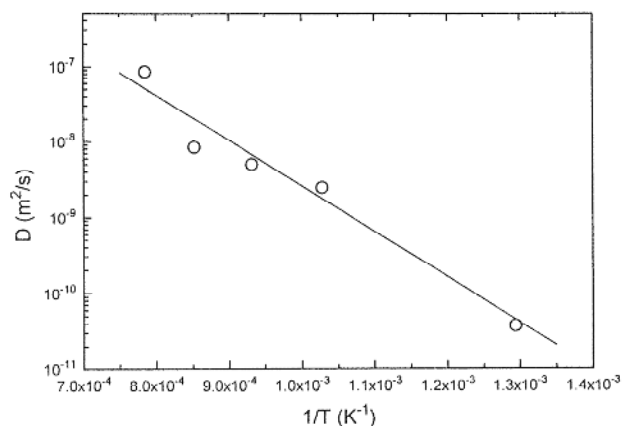


図6 ジルコニア中の水素の拡散係数Dの温度依存性

い。著者は、複素インピーダンス法を用いることで酸化物セラミックスの結晶粒内と粒界部分の水素の拡散係数を評価した。得られたジルコニア中の結晶粒内の水素の拡散係数の値を図6に示す。ジルコニア中の水素の拡散係数は、ルチル単結晶とほぼ同じ程度の値であり、温度依存性も似ている。ジルコニア中の水素は、酸素の間をホッピングすることにより移動しているものと考えられる。

突然、地(球)に足が付かない話を始めるが、月の岩石(大部分が酸化物)の中にも水(正確には水素)が含まれるという事実は酸化物中の水素挙動に関連して面白いと思っている。月の表面の岩石の層は、レゴリスと呼ばれ、龍角散のように細かな砂の層である¹⁰⁾。このレゴリス1トンを処理すると小さなペットボトル1本分(約0.5リットル)の水が取れる。残念ながら、この水は重水やトリチウム水がかなり含まれるので工業用としては使用できません。重水素と同様に、月の石のかなに多量に含まれるヘリウム3は中性子を発生しない核融合炉の燃料として注目されており、是非回収して使いたいところである。レゴリス中の水素は太陽風によってもたらされたもので、特に、イルメナイト(チタン鉄鉱)の中に多量に保持されている。なぜ、イルメナイトに水素やヘリウムが保持されているのかは興味のあるところであり、新しい機能性材料の開発のヒントになりそうな気がする。

5. お わ り に

大量の気体を固体の材料中へ簡単に溶解させたり、放出させたりでき、その反応の際に大きなエンタルピーとエントロピーの変化が生じる。こんな反応に魅力を感じ、水素と材料の反応の研究を続けてきた。

今後は、原子炉で使用される材料の寿命を長くするための基礎研究としてだけでなく、より

積極的に水素化物を利用することで原子炉自身の安全性や経済性を向上させるための研究に発展させていきたい。また、核燃料サイクルで発生した物質をリサイクルし原子炉システムの中で機能性材料として使用することなども提案していこうと思っている。

最後になりましたが、本稿の執筆をお勧めいただいた大阪大学原子力工学専攻の宮崎慶次教授、水素と材料の研究について常に暖かな助言をいただいている同専攻の桂 正弘教授に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) T. Graham, Phil. Trans. roy. Soc. (London), 156 (1866) 399.
- 2) A. Sieverts, Z. Phys. Chem., 60 (1907) 169.
- 3) S. Yamanaka, Hydrogen Metal Systems II, F. A. Lewis Ed., Scitec Publications Ltd., (1997) in press.
- 4) S. Yamanaka, T. Tateishi and M. Katsura, J. Alloys and Compounds, (1997) in press.
- 5) S. Yamanaka, M. Miyake and M. Katsura, J. Nucl. Mater., (1997) in press.
- 6) S. Yamanaka, Y. Kashiwara and M. Miyake, J. Alloys and Compounds, 231 (1995) 730.
- 7) S. Yamanaka and M. Miyake, J. Alloys and Compounds, 231 (1995) 713.
- 8) S. Yamanaka, T. Matsuura and M. Miyake, Z. Phys. Chemie, 179 (1993) 103.
- 9) J. N. Huiberts et al., Nature, 380 (1996) 231.
- 10) G. H. Heiken, D. T. Vaniman and B. M. French, LUNAR SOURCEBOOK, Cambridge University Press, (1991).