

論文

Zr₂M (M=Co, Ni)系合金の水素誘起不均化生成物の 結晶子への温度及び水素圧力の影響

原 正憲, 渡辺 国昭

常田 貴志*, 川畑 常真*, 松田 健二*, 池野 進*

富山大学・水素同位体科学研究センター

*富山大学・工学部

〒930-8555 富山市五福3190

Change in Grain Size of Disproportionation Products of Zr₂M(M=Co, Ni) with Temperature and Pressure

Masanori HARA, Kuniaki WATANABE, Takashi TSUNEDA*,

Tokimasa KAWABATA*, Kenji MATSUDA*, Susumu, IKENO*

Hydrogen Isotope Research Center,

Mater. Sci. and Eng., Faculty of Eng.,

Toyama University, Gofuku 3190, Toyama930, JAPAN

(Received March 25, 2002; Accepted December 20, 2002)

Abstract

Zr₂Co disproportionated to ZrH₂ and ZrCo on a wide range of temperatures and pressures. The X-ray diffraction patterns of disproportionated Zr₂Co were constructed broad peaks that meant to consist of fine crystallite. To evaluate the temperature and pressure dependence of nucleation of products, the grain size of ZrH₂ was calculated on a half width of ZrH₂ 111 peak by using Sherrer equation. It was found that the grain size did not depend on disproportionation conditions such as temperature and pressure. Zr₂Ni also disproportionated and the grain size was not affected by temperature and pressure. These results indicate that the probability of nucleation does not depend on temperature and pressure. The disproportionation rates of Zr₂M are determined mainly by the crystal growth rate of products. However, Zr₂NiH₅ was formed under the condition of low hydrogen pressure. The appearance of disproportionation was affected by amount of absorbed hydrogen.

1. 緒言

Zr系水素吸蔵合金は水素同位体の貯蔵 供給 回収等のハンドリング材として使用されている[1-3]。しかし、いくつかのZr系水素吸蔵合金は水素吸収に伴いZr水素化物とZrの割合の減った合金相に分解する水素誘起不均化（以下、不均化とする。)[4-8]が起こる事が知られている。不均化が起こる合金系にZr₂Mがあり、不均化に伴う合金相変化並びに不均化機構[8,9]も調べられつつある。例えば、Zr₂M (M=Co, Ni)では

$$\text{Zr}_2\text{M} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrH}_2 + \text{ZrM} \quad (1)$$

である。

以前、Zr₂Co及びZr₂Niの不均化に伴う合金相変化並びに動力学を報告し、Zr₂Co及びZr₂Niの不均化反応の進行挙動はAvrami[10-13]の式で表現できることを示した。Zr₂Coの反応速度[8]は

$$x = 1 - \exp(-kt^{0.7}) \quad (2)$$

$$k = 2.0 \times 10^{-2} \exp(15.0 \times 10^3/RT) \quad (3)$$

である。ここで、 x は反応進行度、 k は不均化の見かけの速度定数、 t は反応時間、 R は気体定数及び T は反応温度である。また、Zr₂Ni[9]では

$$x = 1 - \exp(-kt^{0.6}) \quad (4)$$

$$k = 1.6 \times 10^{-1} \exp(3 \times 10^3/RT) \quad (5)$$

である。(2)と(4)式の反応時間の指数項はZr₂Coで0.7、Zr₂Niで0.6であり、何れもほぼ同じ値である。これは、反応機構が同一であることを示しており、発生した核が針状に成長するモデル[13]が示唆される。この機構の理論式[9,13]は

$$x = 1 - \exp(-\pi r^2 I_0 D^{1/2} t^{1/2}) \quad (6)$$

で表される。ここで、 r は発生核の底面の半径、 I_0 は核発生数、 D は核に物質が集まってくる結晶成長速度である。(2)、(4)及び(6)式の比較より見かけの速度定数は

$$k = \pi r^2 I_0 D^{1/2} \quad (7)$$

で表される。即ち、発生した核の数と成長速度の積であらわされる。また、Zr₂Co及びZr₂Niの不均化において、この見かけの速度定数[8,9]は負の活性化エネルギーをもっており、これは結晶成長と核発生数のバランスにより説明[8,9]できる。ここで、核発生数は溶解水素量に依存すると仮定すると、溶解水素量は温度が高くなるに従い減少し、核発生数を少なくさせ、見かけの速度定数が小さくなる。即ち、成長速度に比べ核発生数で温度依存性が大きい場合に、負の活性化エネルギーが現れる。

上記の結果から、核発生数が溶解水素量に依存するのであれば、溶解水素量が少ない条件で不均化したものほど、単位体積あたりの核発生数が少なくなり、粗大な不均化生成物結晶を析出すると考えられる。つまり、不均化時の水素圧力が低いほど、あるいは温度が高いほど結晶子は大きくなると想定される。

これらを確認し不均化機構を更に詳細に検討するために、様々な条件で不均化させ、生成物の結晶子サイズをもとに、不均化速度と核発生数の温度及び圧力依存性を評価した。

2. 実験

2.1 試料

試料には不均化後のZr₂Co[8]およびZr₂Ni[9]を用いた。これらの試料は既に報告したZr₂M系合金の不均化の動力学実験で使用済みのものであり、(1)式に従い不均化させたものである。なお、不均化は次の条件下で行った。反応系の水素とZr₂Mの比は常にH/Zr₂M=5とし、測定温度は723Kから973Kとし、圧力範囲は2.61kPaから52.2kPaでおこなった。不均化後、試料を室温まで水素雰囲気下で冷却し、反応系から取り出した。その後、X線回折測定を行うまで空気中で保管した。

2.2 X線回折装置

X線回折装置にはPhilips社製のPW1820回折計を使用した。X線にはCu-K 線を用い、励起電圧は40kV、管電流は30mAとした。なお、Cu-K 線はモノクロメーターにより除去した。本回折計の光学系は近似的に集中法の条件[14,15]を満足するようになっており、試料に対するX線の入射角 と回折角 は常に等しくなる。即ち、ゴニオメーター軸の回転速度の2倍で検出器が回転をする。さらに、X線に照射される試料面積を測定角度によらず一定にする自動可変発散スリットも備え、その照射幅は12mmである。また、受光スリットの幅は0.2mmとした。

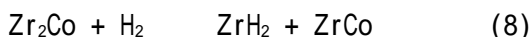
2.3 X線回折パターン測定

X線回折パターンはステップスキャンで測定し、ステップ幅は0.015°、サンプリング時間は0.5秒とした。測定範囲は2θで5°から80°である。また、試料台はガラス製である。なお、測定雰囲気は空気とし、室温で測定を行った。

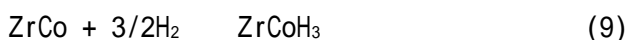
3. 結果

3.1 不均化生成物の圧力依存性

773Kで水素圧力を変化させ水素吸収を行い不均化させた後のZr₂Co試料のX線回折パターンをFig. 1に示す。なお、回折パターンの左には初期の水素圧力を示した。何れの回折パターンもZrCoH₃[16]とZrH₂[17,18]の回折ピークにより構成されていた。両相とも水素化物であるが、その生成熱は大きく異なる。ZrCoH₃[19]の H_f⁰及び S_f⁰はそれぞれ H_f⁰=-81.5kJ/mol(H₂)と S_f⁰=-132.7J/K·mol(H₂)であり、773Kでの加熱下では存在しない。他方、ZrH₂[17]では H_f⁰=-168.3kJ/mol(H₂)、 S_f⁰=-145.4J/K·mol(H₂)であり、773Kにおいても安定に存在する。つまり、773Kでの加熱中の水素吸収は



の不均化による事が分かった。その後、室温までの冷却の際に不均化生成物であるZrCoが



の反応により、水素化物を生成した。つまりZrH₂は加熱中に生成した不均化生成物であるが、ZrCoH₃は冷却時に生成した相である。

さらに、観測された回折ピークは全てブロードであり、不均化で生成した相の結晶

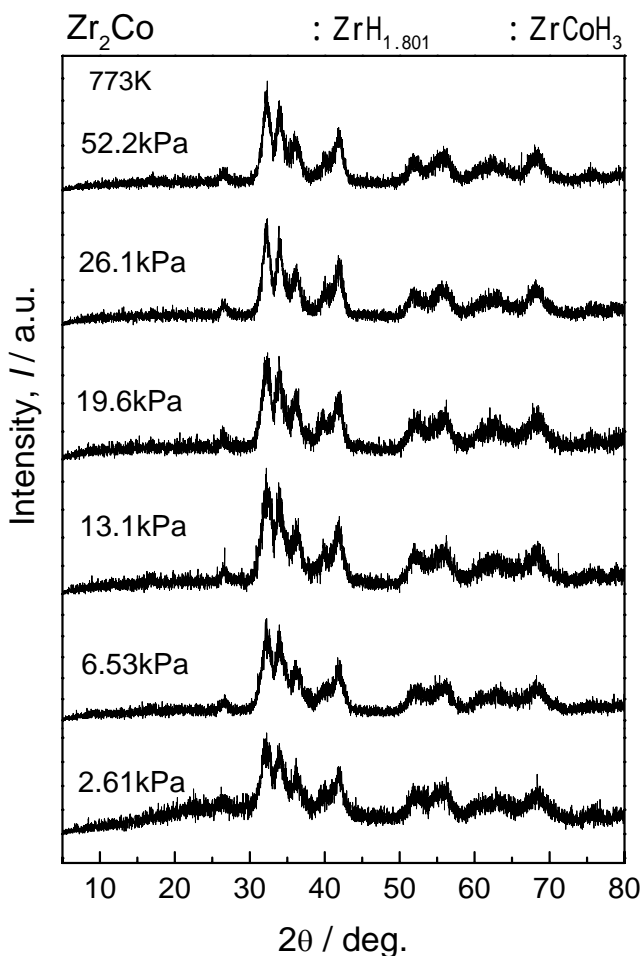
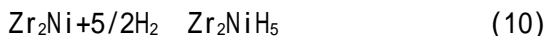


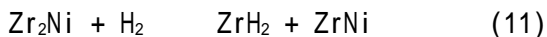
Figure 1. X-ray diffraction patterns of Zr_2Co after hydriding at 773K under various pressures

子は微細である事を示している．水素圧力が52.2kPaにおいて， ZrH_2 [17, 18]の(111)面に同定される 32.2° のピークの半値幅は 1.2° である．また，他の圧力においても ZrH_2 (111)面によるピークの半値幅は 1.2 から 1.3° 程度であった．

Fig.2に Zr_2Ni 試料のX線回折パターンを示す．水素圧力が6.53kPa以下の回折パターンと13.1kPa以上の回折パターンは異なっている．低い圧力では明瞭な鋭いピークで構成されているが，高い圧力ではブロードなピークである．低い圧力で観測された鋭いピークは， Zr_2NiH_5 [20, 21]に同定された．これは，圧力が低い場合には773Kでの水素吸収においても不均化を起こさずに



の水素化物生成反応が起こることを示している．他方，高い圧力で観測されたブロードなピークは， ZrH_2 [17, 18]と $ZrNiH_3$ [22, 23]に同定され， Zr_2Co と同様にいずれも水素化物である． $ZrNiH_3$ [24]の H_f° 及び S_f° は，それぞれ $H_f^\circ = -65.8 \text{ kJ/mol}(H_2)$ と $S_f^\circ = -120.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}(H_2)$ であり，773Kでの加熱下で存在しない．即ち，773Kでの



の不均化と，室温冷却時の

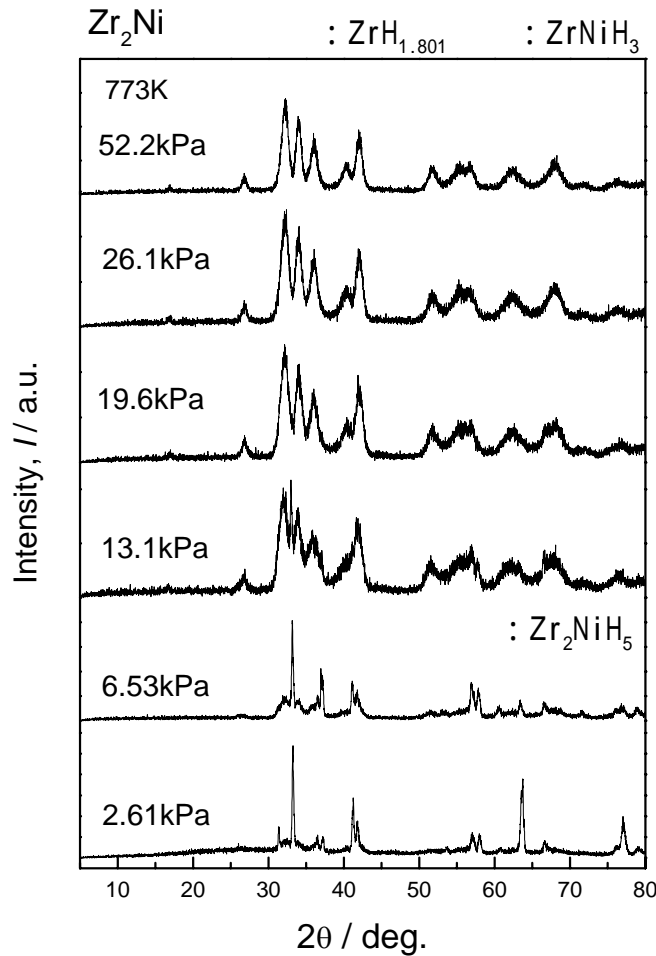
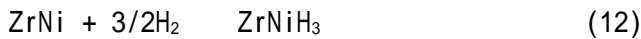


Figure 2. X-ray diffraction patterns of Zr₂Ni after hydriding at 773 K under various pressures



の反応により, ZrH₂[17, 18]とZrNiH₃[22, 23]が生成された事がわかった. ここで, 13.1kPaの回折パターンに着目するとブロードな不均化生成物の回折パターンに混じり, 33°にZr₂NiH₅[20, 21]の(211)面の鋭い回折ピークが現れており, 水素化物生成と不均化が同時に起こっていたことを示す. 即ち, 圧力が高くなるに従い, 不均化が発現しやすくなる.

3.2 不均化生成物の温度依存性

Fig.3に加熱温度を変え不均化させたZr₂CoのX線回折パターンを示す. 何れの温度においても回折パターンはブロードなピークで構成されており, それらのピークはZrH₂[17, 18]およびZrCoH₃[16]に同定され, 圧力依存性の項で述べた不均化と同様の傾向を示す.

Fig.4に不均化させたZr₂NiのX線回折パターンを示す. 何れの温度においてもZr₂Coの場合と同様に回折ピークはブロードであるが, 加熱温度が高くなるに従い僅かにピークがシャープになる傾向が見られる. また, パターンに現れたピークはZrH₂[17, 18]とZrNiH₃[22, 23]に同定された. しかし, 723Kの加熱による不均化においては, 図中

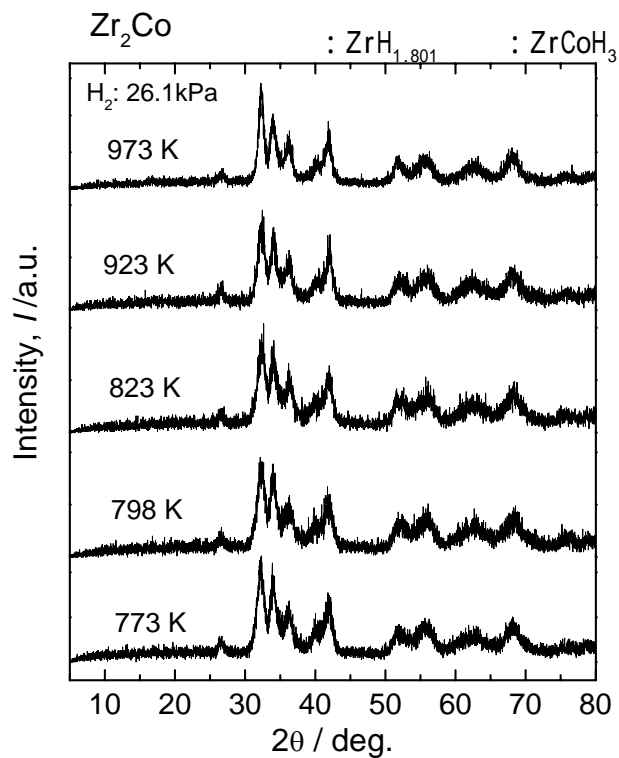


Figure 3. X-ray diffraction patterns of Zr_2Co after hydriding at various temperatures at 26.1 kPa

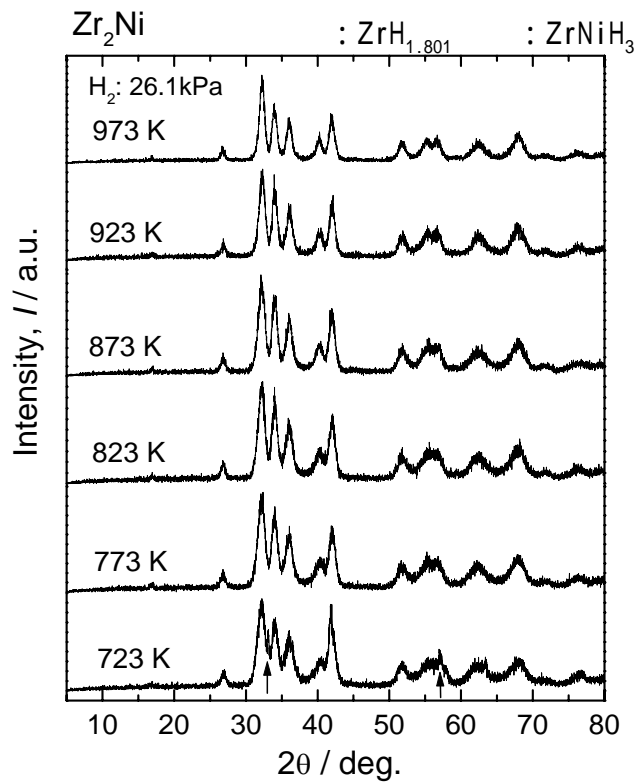


Figure 4. X-ray diffraction patterns of Zr_2Ni after hydriding at various temperatures at 26.1 kPa

に矢印で示す33°の鋭いピークが観測された．このピークはZr₂NiH₅[20, 21]の(211)面に対応しており，723Kの加熱では完全に不均化していないことが分かった．これは，温度が低いと不均化し難くなることを意味している．実際，Zr₂Niは室温での水素吸収では不均化せず，その水素化物であるZr₂NiH₅が生成することが報告[21]されている．即ち，反応温度が低い場合にはZr₂Niは不均化せず，その水素化物を生成する．

4. 考察

4.1. 不均化生成物の結晶子サイズ

不均化生成物の回折ピークはブロードであり，微細な結晶であると考えられる．そこで，結晶子の大きさをSherrerの式[25]を用いて算出した．この式は結晶にゆがみが無く結晶子の大きさが均一で，回折線幅の拡がりも結晶子の大きさだけに基ずくと仮定して導かれ，

$$d_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{(B-b)\cos\theta} \quad (13)$$

と表される．ここで， d_{hkl} は(hkl)面に垂直な方向の結晶子の大きさ， λ はX線の波長， B はピークの半値幅， b は装置の光学系による半値幅の拡がり， θ は回折角である． b で示される光学系による半値幅の拡がりも，不均化させる前のZr₂Ni[26]の44.07°に観測された(311)面の回折ピークの半値幅を基に決定した．該当の回折ピークは K_1 ， K_2 に分離し， K_1 のピークの半値幅は0.06°であり，不均化前の試料は高い結晶性を有している．この値を光学系による半値幅の拡がりとした．

不均化生成物の結晶子サイズを求めるために使用した回折ピークは32.4°のZrH₂[17, 18]の(111)面である．これは，ZrH₂が不均化時に生成した相で不均化時の結晶成長を反映しており，かつZrCoH₃[16]及びZrNiH₃[22, 23]の回折ピークとの重なりが少ないためである．他方，ZrCoH₃及びZrNiH₃は室温に冷却する際に生成した相であるため，不均化と水素化物生成の二つの影響を受けており，不均化時の結晶子サイズを直接反映していない可能性がある．

次に，不均化生成物の結晶子サイズの解析結果を圧力依存性，温度依存性の順に示す．

ZrH₂の結晶子サイズの圧力依存性をFig.5に示す．縦軸はZrH₂の結晶子のサイズ，横軸は不均化させた温度である．なお，上段にZr₂Co，下段にZr₂Niの結果を示す．Zr₂Coは圧力に関係なくほぼ6.5nmで一定であった．他方，Zr₂Niでは僅かに圧力依存性が見られ，0.42pm/Paの依存性が現れた．しかし，いずれの合金においても，不均化生成物の結晶子サイズに顕著な温度依存性を示さなかった．これは，不均化時の核発生数に圧力依存性がないことを示す．Zr₂M系の不均化は(1)式で表され，単位体積中に占めるZrH₂とZrMそれぞれの体積は一定である．さらに，ZrH₂の体積は核発生数と結晶子サイズの積であらわされる．即ち，結晶子サイズに圧力依存性がないということは，核発生数にも圧力依存性がないことを示す．言い換えると，単位体積あたりの核発生数は溶解水素量に依存しない．これは，核発生数は溶解水素量に依存するとした前報の仮定[8, 9]と矛盾する．この点については不均化機構の項で述べる．

ZrH₂の結晶子サイズの温度依存性をFig.6に示す．Zr₂Coでは，923K以下の温度におい

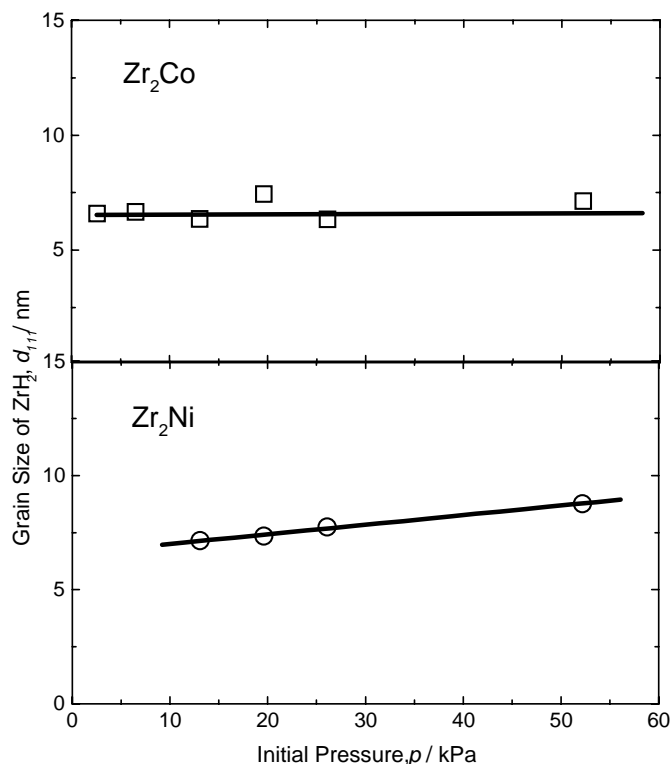


Figure 5. Pressure dependence of grain size of disproportionation products

て結晶子の大きさは6.3nmから7.9nmの領域に存在し、温度依存性はほとんど見られないが、973Kでは、結晶子サイズは9.0nmであり低温側に比べ僅かに大きな値が得られた。他方、 Zr_2Ni では、923K以下の温度では6.9nmから9.2nmの領域にあり、温度が高くなるに従い大きくなる傾向が見られた。しかし、この温度依存性は小さく12pm/K程度である。973Kの結果は Zr_2Co と同様に他の温度に比べ大きな結晶子となっており、そのサイズは11.3nmであった。 Zr_2Co 及び Zr_2Ni の不均化生成物の結晶子サイズには顕著な温度依存性は見られなかった。溶解水素量は温度が高くなるに従い少なくなることから、圧力依存性の結果と同様に核発生数は溶解水素量に依存するとした前報の仮定[8, 9]と矛盾する。

4.2. 不均化機構

Zr_2M 合金において不均化生成物の結晶子サイズには顕著な圧力及び温度依存性は見られなかった。即ち、単位体積あたりの核発生数は圧力及び温度には依存せず一定である。これは前報で仮定[8, 9]した「核発生数は溶解水素量に依存する」と矛盾し、(7)式中の $\pi^2 l_0$ は定数であることを示す。また、前報において、不均化反応は負の活性化エネルギー[8, 9]を持つことが知られている。即ち、(7)式中の結晶の成長速度(D)が負の活性化エネルギーをもつ必要がある。このためには、高温で不均化を抑制し、結晶成長速度(D)を遅くする因子が必要である。遅くする因子として不均化の回復反応

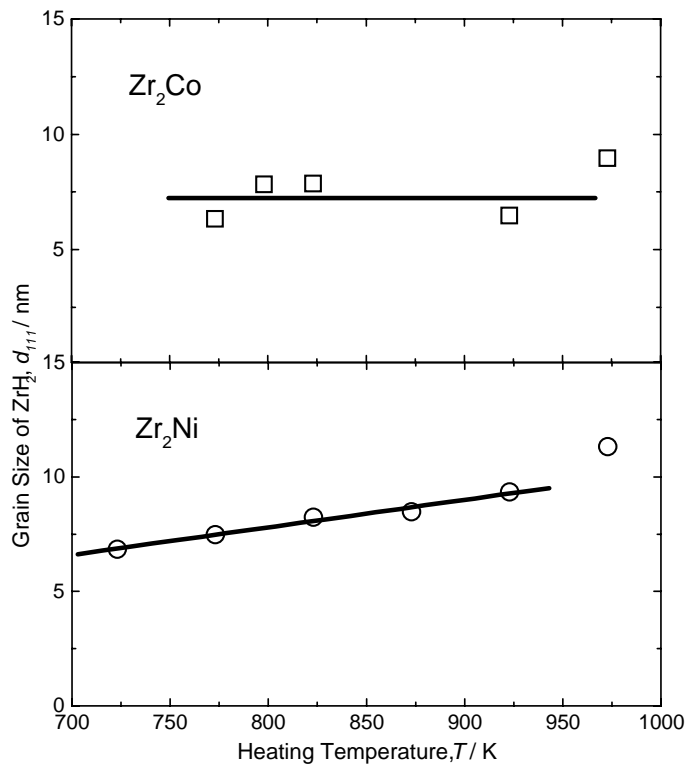


Figure 6. Temperature dependence of grain size of disproportionation products

が挙げられ、実際、不均化したZr₂Coを閉鎖系で加熱することで不均化が回復し、Zr₂Coに戻ることが知られている[27]。また、ZrCoにおいても高温になると回復反応により不均化が遅くなり、負の活性化エネルギーを示す事[7]が知られている。ここで、Zr₂Coで見られた回復反応がZrCoと同様に不均化に作用するならば、結晶成長速度は高温で回復反応により抑制される。つまり、見かけの不均化速度が負の活性化エネルギーをもつ。よって、Zr₂M合金の不均化に負の活性化エネルギーが現れた理由は、前報の仮定である溶解水素量の減少に伴う核発生数の減少ではなく、回復反応によると結論付けられた。

Zr₂Niにおいて溶解水素量が少ない低い圧力での水素吸収では、不均化は見られず水素化物を生成している。これは、低い圧力では不均化核の発生が起こり難いことを意味する。一方、不均化生成物の結晶子サイズの結果は、核発生数に圧力依存性がないことを示していた。これらの現象は、ある溶解水素量以上では不均化サイトが飽和するまで不均化核を発生させるが、それ以下では不均化核の発生が起こらないと説明できる。即ち、不均化核の発生は溶解水素量に比例して発生するのではなく、あるしきい量以上の溶解水素量が存在する場合には、不均化核となりえるサイトの全数に核が生成し、しきい量以下では不均化を起こさないと考えられる。しかし、このしきい量は明らかでない。これを明らかにするためには、水素吸収に伴う試料温度の上昇並びに水素圧力変化の影響を排除できる、温度並びに圧力が一定の下での緩やかな水素吸収に伴う不均化を測定する必要がある。

5. まとめ

Zr₂Co, Zr₂Niにおいて, 不均化生成物の結晶子サイズに圧力及び温度依存性は見られず, 単位体積あたりの不均化核の生成数に溶解水素量は影響しないことがわかった. このことより, Zr₂Co, Zr₂Niの不均化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伴う核発生数の減少ではなく, 不均化核の成長速度と回復反応速度のバランスで決まることが明らかとなった.

不均化の発現には溶解水素量が大きく寄与し, 溶解水素がしきい量より少ない場合には不均化は発現せず, 多い場合には不均化サイトが飽和するまで不均化核を生成すると考えられる.

参考文献

- [1] R. D.-. Penzhorn, M. Devillers and M. Sirch, J. Nucl. Mater., 170(1990)217.
- [2] K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama and K. Hasegawa, Fusion Eng. Design, 18(1991)27.
- [3] R. -D. Penzhorn, N. Bekris, P. Coad, L. Dorr, M. Friedrich, M. Glugla, A. Haigh, R. Lasser and A. Peacock, Fusion Eng. Design, 49-50(2000)753.
- [4] M. Devillers, M. Sirch and R. -D. Penzhorn, Chem. Mater., 4(1992)631.
- [5] S. Konishi, T. Nagasaki and K. Okuno, J. Nucl. Mater., 223(1995)294.
- [6] K. Watanabe, M. Hara, M. Matsuyama, I. Kanesaka and T. Kabutomori, Fusion Technol., 28(1995)1437.
- [7] M. Hara, T. Okabe, K. Mori and K. Watanabe, Fusion Eng. Design, 49-50(2000)831.
- [8] M. Hara, R. Hayakawa and K. Watanabe, Mater. Trans. JIM, 41(2000)1146.
- [9] 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研究報告, 20(2000)11.
- [10] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7(1939)1103.
- [11] *ibid.*, 8(1940)212.
- [12] *ibid.*, 9(1941)177.
- [13] S. F. Hulbert, J. Br. Ceram. Soc., 6(1969)11.
- [14] 日本化学会編: 第4版実験化学講座10 回折, 第5章(丸善, 1992).
- [15] 加藤 誠軌: X線回折分析, 第3章(内田老鶴園, 1990).
- [16] JCPDS-International Center for Diffraction Data, 47-1411.
- [17] E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin and F. D. Manchester, Bull. Alloy. Phase Diagrams, 11(1990)385.
- [18] JCPDS-International Center for Diffraction Data, 36-1340.
- [19] M. Devillers, M. Sirch, S. Bredendiek-Kemper and R. -D. Penzhorn, Chem. Mater., 2(1990)255.
- [20] JCPDS-International Center for Diffraction Data, 38-1171.

- [21] M. M. Elcombe, S. J. Campbell, C. J. Howard, H. G. Buttner and F. Aubertin, *J. Alloy. Comp.*, 232(1996)174.
- [22] D. G. Westlake, *J. Less-common Met.*, 75(1980)177.
- [23] JCPDS-International Center for Diffraction Data, 17-0867.
- [24] P. Dantzer, P. Millet and T. B. Flanagan, *Metallurgical Mater. Trans.*, 32A(2001)29.
- [25] 加藤 誠軌：X線回折分析，第4章（内田老鶴圃，1990）。
- [26] JCPDS-International Center for Diffraction Data, 38-1170.
- [27] 早川 亮，原 正憲，岡部俊夫，渡辺国昭，富山大学水素同位体機能研究センター研究報告，18（1998）95.