カソード分極下におけるジルコニウム内部での 水素と重水素の拡散

水野 忠彦*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 5 (1991), pp. 553-557

Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Zirconium under Cathodic Polarization

Tadahiko Mizuno*

The diffusion behaviour of hydrogen and deuterium in Zr during cathodic discharge was studied by direct measurement of their concentrations. These were estimated by a volumetric measurement of the chemical dissolution of the metal hydride layer and a d-d fusion method of deuteron bombardment to the metal layer including deuterium. The diffusion behaviour was analysed with a simple push model that the diffusing hydrogen or deuterium atom interact directly with another hydrogen or deuterium atom composed hydride or deuteride. The activation energy of diffusion for hydrogen and deuterium in their hydride layer showed the same value of 49.0 kJ/mol and they were almost the same as in other papers. But the diffusion coefficients of hydrogen (D_{DH}) and deuterium (D_{HD}) showed a big difference; the ratio of $D_{DH}/D_{HD}=14.4$ is extremely large compared with another value of nearly 3 obtained using a conventional diffusion model. The reason for the big difference is considered as follows. The diffusion process can be divided into several stages of the fundamental process. They are the discharge of the hydrogen ion from the solution to metal surface adsorption, the dissolution to metal from the surface, the diffusion through the hydride layer and the combination with the metal atom. The ratio of D_{DH}/D_{HD} for this model has a value of less than 4. But in the case of the push model in which the hydrogen atoms interact with each other, the ratio becomes 11.3.

(Received September 3, 1990)

Keywords: diffusion coefficient, hydride, hydrogen concentration profile, deuterium

I. 緒 言

チタンやパラジウムを電極として重水中でカソード分極したとき、その内部で核融合反応が起こり、それに伴い熱⁽¹⁾や中性子⁽²⁾を検出したという報告が、相前後してアメリカでなされた。著者もほぼ同様の方法により、核融合反応に特有なエネルギーを有する中性子を検出⁽³⁾した。

この現象は電解による金属中での水素吸収、拡散によって引き起こされているものと推定されている。このため、電解水素吸収時の金属中や水素化物中での水素の挙動を明らかにすることは、この機構を知る手がかりを与えてくれるであろう。

チタンやジルコニウムは、水素を吸収するとその固溶限以上では水素化物を形成するようになる。この固溶限は室温付近で0.1 ppm以下であり、吸収された水素は、ほとんどが水素化物として存在する。特にそれらの金属をカソードとして電解した場合、表面に化学量論比を越えるような、高い濃度の水素化物を形成することを著者らがすでに報告した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

このように高い水素濃度相での拡散に、従来 Fig. 1 に示す酸化皮膜成長の Wagner-Jost⁽⁶⁾モデルが使用されている。これは Phillips ら⁽⁷⁾により水素化物相の成長に適用

Fig. 1 Wagner-Jost model for oxide layer formation.

* 北海道大学工学部原子工学科 (Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Fig. 2 Distribution of typical hydrogen concentration in the metal hydride layer.

されている。著者が測定した水素濃度分布は Fig. 2 に示す S 字形をしていて、水素化物が厚くなると放物線則にしたがうなど、このモデルで説明が可能な特徴もある。しかし厳密に調べると、拡散に際して、水素原子同士が相互作用したり、極端に高い濃度の水素化物が形成される等、このモデルでの説明が困難な点が認められる。

本報告ではジルコニウム中の水素の移動を核化学的な d, n 反応法⁽⁸⁾と化学的なエッチング法⁽⁵⁾を併用して調べ、このモデルの妥当性と、これ以外に、現象を正確に記述できる適当なモデルについて考察した。

II. 実験方法

純度 99.5%、厚さ 0.5 mm の原子炉級ジルコニウム板を 2 cm × 5 cm の短冊型にきり、エメリー紙で 600 番まで研磨し、試料とした。これを HF, H₂O₂ の混合水溶液中で 3 min 間エッチングして表面酸化物を取り除き、アセトン中で洗浄後、ただちにカソード水素吸収を行った。電解液には 0.5 kmol·m⁻³, Na₂SO₄ + H₂O と 0.5 kmol·m⁻³, Na₂SO₄ + D₂O の 2 溶液を使用した。カソード電解は 30°C, 100 A/m² の定電流密度で所定時間、軽水溶液で行い、さらに重水溶液で行った。またこの逆の順序で行った。ついでジルコニウム金属試料中の重水素と軽水素の濃度分布を以下に示す方法で測定した。

試料の軽、重水素を合わせた水素濃度分布はエッチング法で求めた。まず試料の 2 面のうち片面をテフロンテープで覆い、腐食されないようにした後、他の面をエッチング法により求めた。重水素の濃度分布は d, n 反応法で求めた。試料はテープで覆った面について、テープを取り去った後に、エッチング液で削る。試料を徐々にエッチング液に浸していき、長辺方向の各部分でのエッチング時間を連続的に変える。すると、水素侵入方向の各深さでの面が

Fig. 3 Schematic representation of (a): the front view after etching the sample and (b): the exaggerated cross-sectional view.

長辺方向に現れるようになる (Fig. 3)。ただし図のエッチングによる段差は誇張して描かれている。エッチングの深さは試料の重量変化から求めた。

このように加工した試料を重陽子加速器のターゲット部に取り付け、各位置、すなわち各深さについて重水素の濃度分布を求める。d, n 反応法は、一定エネルギーを持った重陽子で、重水素濃度が C_D の金属重水素化物を衝撃する。重水素濃度はその時に発生する中性子数 N の次式で表わされる関係から計算できる。

$$N = I\sigma C_D \quad (1)$$

式(1)中で I は照射した重陽子数、 σ は d, n 反応の平均断面積である。100 keV の重陽子を用いた場合、平均して深さ 0.1 μm までの重水素濃度が決定できる。すなわち深さ方向の分解能は 0.1 μm という事だ。また、重陽子衝撃時に発生する熱は、試料を液体窒素で冷却することにより取り除いた。

III. 結果

ジルコニウムをカソード分極により水素を吸収させていくと、Fig. 4 に示すように水素化物層の厚さが薄い初期

Fig. 4 Profiles of hydrogen concentration in Zr after cathodic discharge for various times.

には、ほぼ時間の1次則にしたがい吸収されていく。

この速度則は吸収開始後、数十分のあいだ成立している。さらに、水素化物層が厚くなると放物線則的な吸収となる。水素吸収が直線則から放物線則へと移行していく時間は、この例で100~200 min 間となっている。

カソード分極により水素を吸収させると、金属表面にはきわめて高い濃度の水素化物層が形成される。水素吸収の条件で異なるが、一般に水素と金属の原子数比は化学量論比の2をこえる。特にごく表面近傍の、厚さ約1 μm の部分では、その比が4~5にも達する。本測定例では500 min 以上の電解水素吸収で認められる。

また全体の濃度分布は表面から内部に向かい一度減少した後、濃度がほぼ一定のプラトー部をへて、さらにS字状の形状をもって減少していく。

軽水素と重水素の移動の違いの測定を、1次則と放物線則が成立する2つの領域で行った。Fig. 5は、はじめに直線則が成り立つ100 min 間、軽水素を吸収させた後に、続けて重水素を吸収させた例だ。図中の破線の濃度分布は初めの軽水素の濃度分布だが、その後の重水素吸収で軽水素の濃度分布は大きく変化する。表面から深さ5 μm までにあった軽水素は、深さ10 μm 付近にピークを持つよう移動している。

Fig. 6はFig. 5とは逆に、初めに重水素化物を表面につくったものに、軽水素を続けて吸収したものだ。はじめに表面にあった重水素は、その後の軽水素吸収で、さらに内部へ移動している。重水素の分布はFig. 5の場合と違って、軽水素の押し込みによるピークはあらわれず、全体に一样に広がる形になる。初めの水素吸収量は軽水素の方が量が多く、明らかに同位体効果がある。

次に、水素吸収の速度則において、放物線則が成立するような、厚い水素化物層を表面につくった場合の測定例が、

Fig. 5 Change of a thin hydride layer profile after discharged in D_2O solution.

Fig. 6 Change of the concentration profile of deuterium for a thin Zr deuteride after being discharged for 3000 min in H_2O solution.

Fig. 7 Change of a thick hydride layer profile after being discharged in D_2O solution.

Fig. 7, Fig. 8だ。Fig. 7は、はじめに1000 min間軽水素、続けて重水素を3000 min間吸収させたものだ。またFig. 8は初めに重水素、続けて軽水素をFig. 7と同じ時間ずつ吸収させていった。

このように厚く、高い濃度の水素化物層が存在していた場合も、以前からある水素は、後から入ってくる水素により移動することがわかる。ただし、その動きはFig. 5, Fig. 6で示したはじめの水素濃度の低い場合より小さい。特にFig. 7に示すように、高い濃度の重水素化物層がはじめから表面にあった場合、その後の軽水素の進入による変化は小さい。

Fig. 8 Change of the concentration profile of deuterium for a thick Zr deuteride after being discharged for 3000 min in H_2O solution.

IV. 考 察

Fig. 9 に示すような、単純なモデルを用いてそれぞれの場合の拡散係数を求める。Fig. 9(a) で H_i は初めの軽水素の濃度分布であり、 H_f はさらにその後 t s 間、重水素を吸収させた軽水素の濃度分布である。Fig. 9(b) は $H_i - H_f$

Fig. 9 Schematic representations of (a): the hydrogen or deuterium concentration change after cathodic discharge in the solution and (b): the variation of concentration at various depths.

を示したもので、試料表面からの深さによる水素濃度の変化量を表わした。この時、水素の拡散 J は次の式で表わされる。

$$J = \Delta p / \Delta t = -D \Delta c / \Delta x \quad (2)$$

ここで Δp は深さ x における面(面積 S)を考えた時、その単位面積当たりを通った水素原子数である。 Δt s 間に A 部の水素原子が B 部へ移動したと考える。ここで水素化合物の密度は、この組成範囲で一定と仮定し、 ρ とすると、 Δp は次式で表わされる。

$$\Delta p = \rho \frac{N_A A / x_0}{M + A / x_0} \times \frac{S x_0}{S} \quad (3)$$

ここで N_A はアボガドロ数、 M は金属の原子量であり、 A/x_0 は深さ 0 から x_0 までの $H_f - H_i$ の平均値を表わしている。

さてここで、式(2)は Fick の第 1 法則そのもので、 c は単位体積当りの水素原子数である。濃度差 Δc は深さ方向を X 軸として、水素移動部の中心値の座標 x_1, x_2 における H/metal の値 e, f から求める。ここでこの中心値の x 座標の差 $x_2 - x_1$ を、移動した水素原子の距離とした。すなわち、 Δc は次式で表わされる。

$$\Delta c = \rho N_A \left(\frac{f}{M+f} - \frac{e}{M+e} \right) \quad (4)$$

これから拡散係数 D は式(2)、(3)、(4)で、次式により表わされる。

$$D = \frac{x_0(x_2 - x_1)A/x_0}{\Delta t(M + A/x_0)(e/(M+e) - f/(M+f))} \quad (5)$$

このモデルは、 A 部の水素が、 Δt s 間に B 部へ移動したと考え、その代表的な移動距離を $x_2 - x_1$ としている。したがって、このモデルは水素の拡散挙動を近似的に表現している。以上のモデルを用いて、種々の温度における拡散の測定結果から、アレニウスプロット($1/T$)すると Fig. 10 の結果が得られる。これから拡散係数は軽水素を重水素で押した場合 D_{DH} (Fig. 10-C)、と重水素を軽水素で押した場合 D_{HD} (Fig. 10-D) では、それぞれ次のようになる。

$$D_{DH} = 8.9 \times 10^{-4} \exp(-11700/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (6)$$

$$D_{HD} = 6.2 \times 10^{-5} \exp(-11700/RT) \quad (7)$$

ここで拡散の活性化エネルギーはどちらの場合も 49.0 kJ/mol であり、この値は Gulbransen⁽⁹⁾の報告している値 (Fig. 10-A, B) 47.7 kJ/mol と測定温度域の違いはあるが、ほとんど同じ値を示している。しかし、ここで分かるように、拡散係数そのものは彼らの値とは 1~2 オーダー異なっている。この差は彼らが使用したモデルが、水素原子をそれぞれ区別せず、拡散をジャンプ機構で説明し、個々の原子の動きを見ていないことにより表われると推定される。

また、ここでそれぞれの場合の拡散係数の比率、 $\alpha = D_{DH}/D_{HD}$ を見てみると 14.4 という非常に大きな値がでる。これはいくつかの素過程が重なって拡散が進行する

Fig. 10 Relationships between diffusion coefficient and $1/T$ for various cases. A: Hydrogen, B: Deuterium; Gulbransen⁽⁹⁾, C: Hydrogen diffusion, caused by subsequent deuterium absorption, D: Deuterium diffusion, caused by subsequent hydrogen absorption.

と考えると、 α は式 (8) のように表わされる。

$$\alpha = D_{\text{DH}}/D_{\text{HD}} = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdots f_n = 14.4 \quad (8)$$

ここで係数 f_i はそれぞれの素過程での同位体による係数比を表わす。それらはそれぞれ、 f_1 : 金属-溶液界面での電気化学的な水素発生によるもの、 f_2 : 界面から金属内への水素吸収、 f_3 : 金属中の水素拡散、 f_4 : 水素と重水素の衝突による同位体の係数差によるものとする。すると、ここで f_1, f_2, f_3 はそれぞれ $\sqrt{2}$ であり、 f_4 は水素と重水素の質量比を直接かけた値、すなわち $2 \times 2 = 4$ となる。これから α の値は計算では 11.3 となる。この値は実験値に近いものである。すなわち衝突による素過程、 f_4 が大きく寄与することになる。

以上の議論から水素の金属中での拡散は、水素化物の間を Jump 機構により、水素が拡散していくのではなく、金属原子と結合している水素と後から入ってきた水素が相互作用、すなわち衝突をしながら、水素が拡散していくと考える方が、実験事実を説明しやすい。Wagner-Jost のモデルでは、水素は電解水素吸収により、まず金属中へ進入する。さらに水素化物層中を拡散して水素化物-金属界面まで移動し、金属原子とそこで新たな水素化物を形成する。このモデルの場合式 (8) の比率は、 f_1, f_2 と f_3 の係数のみが考慮されるので $D_{\text{DH}}/D_{\text{HD}} = (\sqrt{2})^3 = 2.83$ となる。すなわちこの値は先の 14.4 と比較すると $1/5$ ほど小さな値である。このモデルでは、水素化物を形成している水素と、水素化物中を拡散する水素とを区別して考えることになる。

しかし、先に吸収された水素が後から入ってくる水素に

おされて移動していくという事実を説明するためには、水素原子同士の衝突による押し込み効果も考えねばならない。ちなみに Fig. 1 に示す Wagner-Jost のモデルから、みかけの拡散係数 D を求めると、電流密度 $i = 100 \text{ A/m}^2$ 、温度 $T = 303 \text{ K}$ 、電解時間 $t = 6 \times 10^5 \text{ s}$ の時には $D = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ という値が得られる。この値は Fig. 10 の Gulbransen ら⁽⁹⁾ のデータの外挿上になることが分かる。しかしカソード電流密度、水素吸収時間により異なり、カソード電流密度が大きいほど拡散係数は大きく計算される⁽⁵⁾。これは金属表面での水素電極反応により、強制的に水素が押し込まれていくことを意味している。したがって、水素化物層における水素拡散が水素原子同士の相互作用を伴わない、単なる拡散過程とみるには疑問がある。

V. 結 論

(1) 電解時の水素の移動については Wagner モデルよりも、水素原子間の直接的な衝突作用を考慮したモデルの方が実験事実を記述しやすい。

(2) このモデルで計算した結果、拡散の活性化エネルギーは水素、重水素ともに 49 kJ/mol であった。

(3) 拡散係数については $303 \sim 353 \text{ K}$ の範囲では、水素を重水素で押した場合の方が、その逆の場合と比較して、14倍以上の差があった。

本研究の中で有益な御討論と御助言を頂いた北海道大学工学部原子工学科 秋本 正氏ならびに論文の校正、仕上げをしていただいた河崎智子氏に謝意を表します。また研究に要した費用の一部は文部省科学研究費補助金(総合 A) 常温核融合の総合的研究 (No. 02305015) によるものであり謝意を表します。

文 献

- (1) M. Fleischmann and S. Pons: J. Electroanal. Chem., **261** (1989), 301.
- (2) S. E. Jones, E. P. Palmer, J. B. Czirr, D. L. Decker, G. L. Jensen, J. M. Thorne, S. F. Taylor and J. Rafelski: Nature, **338** (1989), 737.
- (3) T. Mizuno, T. Akimoto and N. Sato: Denki Kagaku, **57** (1989), 742.
- (4) 水野忠彦, 新藤紀一, 諸住 高: 防食技術, **26** (1977), 185.
- (5) 諸住 高, 水野忠彦, 倉知隆之: 防食技術, **28** (1979), 285.
- (6) C. Wagner, quoted by W. Jost, *Diffusion in Solid, Liquids and Gases*, Academic Press, Inc., New York, (1952), 68.
- (7) I. I. Phillips, P. Poole and L. L. Shreir: Corr. Sci., **12** (1972), 855; **14** (1974), 533.
- (8) 諸住 高, 水野忠彦: 防食技術, **19** (1970), 392.
- (9) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 348.