

JAERI - M
85-165

核融合炉燃料精製システム用パラジウム
合金膜に関する研究
材料試験-II：水素溶解度特性
 ^3He 放出特性

1985年11月

吉田 浩・奥野 健二・長崎 正雅
野田 健治・石井 慶信・竹下 英文

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷(株)

核融合炉燃料精製システム用パラジウム合金膜に関する研究
材料試験-II: 水素溶解度特性
 ^3He 放出特性

日本原子力研究所那珂研究所核融合研究部

吉田 浩・奥野 健二・長崎 正雅⁺
野田 健治⁺・石井 慶信⁺・竹下 英文⁺

(1985年10月1日受理)

本研究は、日米核融合協力研究計画の一環として実施したものである。パラジウム合金膜法を核融合トリチウムサイクルに適用した場合、合金膜の水素脆化やヘリウム損傷が問題になると考えられる。

そこで、筆者らのこれまでの研究で水素透過特性及び機械的性質が優れていることが確認されている多元系合金Pd-25Ag・Au・Ruについて、結晶構造、水素溶解度特性及びイオン注入した ^3He の放出特性を実験により調べた。本実験結果及びロスアラモス国立研究所における試験結果より、本合金膜は実用条件下（操作温度300°~25°C、水素圧力1000Torr）では水素脆化及びヘリウム気泡の生成・成長に基づく破壊が極めて起こりにくい合金であることが明らかになった。

JAERI-M 85-165

Study On A Multi-Component Palladium Alloy Membrane
For The Fusion Fuel Cycle : Material Test-II :
Hydrogen Solubility
 ^3He Release Characteristics

Hiroshi YOSHIDA, Kenji OKUNO, Takanori NAGASAKI⁺,
Kenji NODA⁺, Yoshinobu ISHII⁺ and Hidefumi TAKESHITA⁺

Department of Thermonuclear Research,
Naka Fusion Research Establishment, JAERI

(Received October 1, 1985)

A feasibility study on the material integrity with respect to the hydride formation and helium damage of the palladium alloy membrane was performed for an application of the palladium diffuser to a fusion fuel cleanup process. This study was conducted under the Japan/US Fusion Cooperation Program.

Experimental works on the crystallography, hydrogen solubility and ^3He release characteristics were carried out with a multi-component palladium alloy (Pd-25Ag.Au.Ru). The excellent hydrogen permeability and mechanical properties of the membrane made of this alloy had been confirmed by authors' previous study.

Based on the present study, this alloy membrane has high resistivity to the hydrogen embrittlement, and swelling and fracture due to the helium bubble formation under the practical operating conditions of the diffuser.

Keywords: Fusion Reactor, Fuel Cleanup, Tritium, Palladium-Alloy Membrane Method, Hydride Formation, Hydrogen Solubility, Tritium Decay, Helium Bubble, Helium Damage

⁺ Department of Fuels and Materials Research

目 次

1. はじめに	1
2. パラジウム合金膜の種類	2
3. 多元系パラジウム合金の水素溶解度特性	3
4. 多元系パラジウム合金膜中の ³ Heの挙動	6
5. ま と め	8
謝 辞	8
文 献	9
Appendix - I : 多元系パラジウム合金の結晶構造	19
Appendix - II : 多元系パラジウム合金膜の放射化分析	19

Contents

1. Introduction	1
2. Brief Review of Palladium Alloy Membranes and Their Basic Characteristics	2
3. Hydrogen Solubility of a Multi-component Palladium Alloy Membrane	3
4. ^3He Release Characteristics of a Multi-component Palladium Alloy Membrane	6
5. Summary	8
Acknowledgement	8
References	9
Appendix-I : Crystallographic Structure of A Multi-component Palladium Alloy	19
Appendix-II : γ -spectrometric Analysis of The Composition of A Multi-component Palladium Alloy Membrane	19

1. はじめに

核融合炉燃料精製工程にパラジウム合金膜法を適用することを目標とした筆者らの数年に亘る研究が、日米核融合協力研究計画の下に新たな進展を迎えている。即ち、1983年にJAERI/LANL-DOE間で実施計画がまとめられた「TSTA^{*1}増強のためのFCU（燃料精製システム）用の小型トリチウム取扱い機器のトリチウム実証試験」が、1984年7月^{*2}及び8月^{*3}よりロスアラモス国立研究所（LANL）のTSTA施設において軌道に乗っている。本試験は、原研で開発を進めているDT/不純ガス分離用のパラジウム拡散器とトリチウム水を気相電解する固体電解質電解セルのプロセス原理及び材料健全性をトリチウム（ T_2 , T_2O ）により確認することを主眼とするものである。この目的から、パラジウム拡散器については、(i)原研が選定した公称組成Pd-25Ag・Au・Ruなる多元系パラジウム合金膜を内蔵したシエル&チューブ型の小型拡散器による T_2 ガス循環試験（流量80g- T_2 /day, 操作温度280°C, 期間12ヶ月目標）と(ii)同上パラジウム合金膜の T_2 ガス浸漬（3ヶ月間隔で24ヶ月）/機械強度・金相試験が行われている。これらの試験は現在なお継続中であるが、循環試験についてはこれまでほぼ1年間順調な連続運転が続けられ、本合金膜がトリチウムの壊変生成物である 3He によって損傷を受けにくいことが実証された。 T_2 ガス浸漬試験については最初の浸漬試料（ T_2 ガス中に300°Cで3ヶ月保持）の引張り試験が終了し、その機械的性質（弾性率, 最大応力, 最大伸び率等）に変化が生じていないことが確認されている。

以上のトリチウム実証試験と並行して、筆者らは原研においてトリチウム代替ガス（ H_2 , D_2 , 3He ）による多元系パラジウム合金膜に関する一連の材料試験を実施した。これらのうち、水素雰囲気下における機械的強度の試験結果についてはJAERI-M85-113に報告済みである。

本報告書は、(i)多元系パラジウム合金のX線回析による結晶構造解析、(ii)同合金の水素溶解度特性、(iii)多元系パラジウム合金膜中にバンデグラフ加速器でイオン注入した 3He の放出特性、(iv) $^3He(n, p)T$ 反応を利用した同合金膜中の 3He の定量、及び同合金膜の放射化分析に関する測定方法及び結果についてまとめたものである。

-
- * 1. Tritium Systems Test Assembly の略
 - * 2. 電解セル
 - * 3. パラジウム拡散器

2. パラジウム合金膜の種類

パラジウムは、水素の透過速度が極めて大きいことから、高純度水素製造装置への応用が古くから検討されている金属である。この金属は、Fig. 1⁽³⁾に示すように比較的高温域まで水素化物を生成し易いため（図中、破線内側のプラトー及びプラトー右側の各領域）、純金属のままでは実用に耐えない。パラジウムのこの欠点を改良するために、これまでさまざまな種類の合金が開発されその多くは特許として公開されている⁽⁴⁾。Table 1は、海外及び国内で特許となっている2元系及び多元系合金の組成、水素の飽和溶解量、機械的性質並びに合金膜の単位面積・単位厚み当りの水素透過速度をまとめたものである⁽⁴⁾。しかし、これらの合金の水素化物生成を含む水素溶解度特性に関する系統的な研究報告は、Pd-Ag合金^{(5)~(8)}を例外としてほとんど知られていない。このため、パラジウム合金膜を使用した海外及び国内の市販の水素精製装置の設計法や操作条件（起動・停止方法、操作温度、不純物対策等）は必ずしも合理的な根拠に基づくものではないようである。

ところで、Table 1中の多元系合金は国産技術（日本パイオニクス社）によるものであり、筆者らがこれまでの実験研究に用いてきた多元系合金膜は現在メーカー標準品（公称組成Pd-25Ag・Au・Ru）となっている。今回の一連の実験に供した試料は、本標準品と同一の組成、製法に基づく合金である。

3. 多元系パラジウム合金の水素溶解度特性

筆者らは先に、比較的水素脆化を起こしにくいと言われる公称組成Pd-25Ag・Au・Ruなる多元系合金膜（日本パイオニクス社製の標準合金膜）について多数回の熱サイクル試験（雰囲気；約1500 Torr-H₂，温度；323 ⇄ 653 K，サイクル数；530）を行い，この合金膜が水素雰囲気下の熱サイクルに対して極めて高い抵抗性を有していることを確認した⁽⁹⁾。本合金膜のこのように優れた性質は合金の水素溶解度特性に密接に関係するものと考えられるが，現在のところ水素溶解度特性の実測データは知られていない。そこで，この合金膜を核融合炉燃料ガス精製工程に適用した場合に想定される温度（室温～300℃）及び水素ガス圧力（最大1000 Torr）において水素（H₂，D₂）の溶解度特性を調べた。

(1) 実験装置

Fig. 2は定容積法（PVT法）により水素溶解度を測定するための実験装置の概略構成を示したものである。試験チェンバーは両端フランジ構造の気密円筒（材質304 SS）であり，試料粉末（多元系パラジウム合金粉末，粒度44 μm以下，充填量29.4587g）を充填した焼結金属セル（材質316 SS），シーヒーター及びクロメル・アルメル熱電対（試料粉末中に挿入）から構成されている。試料温度の制御はPID調節計で±0.1℃で行う。試料粉末が吸収・放出する水素ガスを定量するために定容積タンク（材質304 SS）と静電容量式圧力計（バロトロン，精度±0.1%^{*1}）を備えている。水素精製器（小型のパラジウム拡散器）は，実験ガス（H₂，D₂）を精製して測定系に供給するものである。実験装置各部の真空排気はターボ分子ポンプ（排気速度50 ℓ/sec）により行う。

(2) 測定手順

本実験装置は，定容積法によりパラジウム合金の等温水素溶解度特性を測定しようとするものである。実験範囲（室温～300℃）の各設定温度における水素（H₂，D₂）吸収量の測定手順を以下に示す。

(i) 測定系内を真空排気する。

バルブ V 2 ～ V 6 : 開 (Fig. 2 参照)

V 1 : 閉

(ii) セル温度を所定値に設定する。

(iii) 定容積タンクに水素を導入し，圧力，セル温度，室温を記録する。

V 1 ～ V 3 : 開

V 4 ～ V 6 : 閉

(iv) 試験チェンバーに水素を導入し，圧力及びセル温度の平衡値，室温を記録する。

V 2 ， V 4 : 開 (定容積タンク R1 使用の場合)

V 1, V 3, V 5, V 6 : 閉

(v) 圧力及びセル温度の平衡値，室温を記録する。

* 1 フルスケールに対する値

(vi) (iv)及び(v)を繰返す。

パラジウム合金への水素溶解量は、以上のデータより算出できる。即ち、

$$\text{溶解量} = (\text{総導入量}) - (\text{気相残留量})$$

(3) 実験結果

実験条件及び結果を付表(A-1)にまとめて示す。

(i) 水素溶解度における Sieverts 則

Fig. 3は、 H_2 を用いて測定した平衡圧力と溶解度との関係を実験温度をパラメータとして両対数プロットしたものである。図中、 300°C 及び 200°C の場合に着目すると、ほぼ1000 Torr までの全圧力範囲で圧力の $1/2$ 乗に比例する直線関係が成立している。これは、Sieverts 則として良く知られた関係である。

次に、Fig. 3中の 150°C 以下における溶解度特性に着目する。この温度域では、温度の低下につれて水素溶解度が増加する(図中500 Torr 以下で顕著)もののSieverts 則が成立する範囲は狭くなる。また、圧力の増加に対して溶解度はS字状の変化を示しつつ漸次ある飽和値に到達する傾向が明瞭に認められる。この現象は、一般に金属中の水素濃度が高くなったときに、水素原子間の相互作用が強く現われるようになるためと考えられている。^{(5), (6), (8)}

(ii) 水素化物の生成する臨界温度

H_2 の等温溶解度曲線を片対数プロットするとFig. 4に示す相関々係が得られる。温度 300°C の場合の溶解度に対する平衡圧力は急勾配の単調増加を示し、1000 Torrにおける溶解度は高々 $0.05\text{mol-H/mol-Pd alloy}$ である。温度が低下すると溶解度曲線はS字状を示すとともに溶解度が大幅に増加する。ちなみに、1000 Torrにおける溶解度は、 150°C 、 120°C 、 70°C 及び室温($25 \pm 3^\circ\text{C}$)についてそれぞれ、 0.29 、 0.32 、 0.35 、 $0.38\text{mol-H/mol-Pd alloy}$ と求められる。 D_2 について得られた等温溶解度曲線(Fig. 5)においても同様の温度依存性が見られるが、各温度における溶解度を H_2 の場合と比較すると明らかな同位体効果が認められる。例えば、圧力1000 Torr、温度 300°C 、 120°C 、 70°C における D_2 溶解度は、それぞれ、 0.03 、 0.28 、 $0.33\text{mol-D/mol-Pd alloy}$ と H_2 溶解度よりも小さな値である。

両図において重要な事実は、 70°C 以下の温度(D_2 については 70°C)においても固溶相(α 相)から水素化物相(β 相)が生成する際の特徴となるいわゆるプラトー領域^{*1}が現われていないことである。一例として純パラジウム(Pd-H系)の場合には、Fig. 1に示す溶解度特性があることが知られている。⁽⁶⁾この図より、 β 相が生成する臨界温度は 290°C 前後であること、 $366 \sim 477^\circ\text{C}$ の温度範囲における溶解度曲線が本実験の場合(Fig. 4, Fig. 5)と極めて類似していることが分かる。また、代表的なパラジウム合金として多くの研究がなされているPd-Ag系の文献値をFig. 6(a~d)に示す。この図より、Agの添加量を増やしていくと β 相が生成する臨界温度(図a, b中の破線)が低下し、添加量が30%を越えると臨界温度は 30°C 以下となる様子が分かる。また、Fig. 7は電気化学的に水素を吸収させた種々の組成のPd-Ag合金について測定された格子定数を示したものである。⁽⁹⁾Pdを80 at %以上含む合金では、中程度の水素濃度において共に面心立方構造を持つ二つの相が観察されているが、これよりAgを多く含む合金では一相であることが分かる。

*1. α 相から β 相が生成し始めると(2相共存範囲)、一定の水素圧力下において溶解度が増加するプラトー領域が現われる。

以上、本実験結果と既往研究の結果について比較・考察すると、実験試料として用いた多元系合金Pd - 25Ag・Au・Ruは、室温下でも水素化物を生成しないパラジウム合金の1つと判断される。この結論は、本合金の薄膜がH₂雰囲気下（1500 Torr）の熱サイクル（室温 \rightleftharpoons 380°C，530 サイクル）に対して安定した特性（透過係数，耐圧強度）を示した事実⁽¹⁰⁾を裏付けるものである。

(iii) 透過係数

筆者らは先に、本実験試料と同一組成の合金膜（厚さ 80 μ m）を用いて水素透過特性を調べ、Fig. 8に示す透過係数と温度との相関々係から 200°C 前後において β 相が生成するものと推定した⁽¹⁰⁾。そして、本合金膜がH₂雰囲気下の熱サイクルに対して高い安定性を示す理由として、Ag, Au, Ru等の合金元素が β 相の生成量を低減するとともに水素化物の結晶粒を微細化し合金膜特性の劣化を防ぐ働きをするものと考察した。しかし、今回の実験から明らかのように、水素化物が生成する臨界温度は室温（25 \pm 3°C）以下（H₂の場合）であると推察されるので同図に示す温度範囲では α 相のみが存在する。

一方、Sieverts則が成立する範囲では、透過係数(Q)^{*1}と溶解度定数(S)^{*2}および拡散係数(D)の間には $Q = D \times S$ なる関係が成り立ち、一般にQの対数を絶対温度の逆数に対してプロットする直線関係が得られる。

図中、200°C以下での透過係数の落ち込みは、Fig. 3で見られた溶解度が水素圧力の増加に対してSieverts則からはずれ、一定値に飽和する傾向と対応するものと考えられる。なぜならば、温度が低下するにつれて、透過の駆動力である溶解度の差がゼロに近づくからである。

(iv) 同位体効果

Fig. 4, 5に見られるように、本パラジウム合金の水素溶解度特性（Sieverts則の成立範囲，固溶相における溶解度）には明瞭な水素同位体効果が表われる。ちなみに、Fig. 4, 5を対比してみると、D₂の溶解度に対する平衡圧力がH₂の場合よりも高圧側に移動していることから、D₂の臨界温度がH₂のそれよりも高温側にあることも予想される。従って、本合金をトリチウム系に適用する場合には、T₂，DT，HTに対する臨界温度について注意が必要となるかもしれない。

なお、Sieverts則の成立範囲と非成立範囲における同位体効果に着目すると、前者ではFig. 9に示すように圧力依存係数はH₂，D₂共に約0.53と差異は認められない。一方後者ではFig. 10に示すように溶解度における同位体間の違いが減少することが分かる。

$$*1 \quad Q \equiv J \cdot d / (\sqrt{P_h} - \sqrt{P_l})$$

J: 透過流束

P_h, P_l: 高圧, 低圧側の水素圧力

d: 膜の厚み

$$*2 \quad S \equiv C / \sqrt{P}$$

C: 溶解度

P: 水素圧力

4. 多元系パラジウム合金膜中の ^3He の挙動

核融合炉燃料ガス精製工程等のトリチウムシステムにおいてパラジウム拡散器を連続使用すると、トリチウムの壊変生成物(半減期12.33年)である ^3He がパラジウム合金膜内に蓄積する。合金膜の ^3He 生成率分布は、拡散器の操作圧力に応じて形成される合金膜厚さ方向のトリチウム濃度勾配に依存するが、膜平面方向の結晶粒内では均一に生成する。従って、合金中の ^3He の拡散係数が非常に小さい場合には膜破壊の原因となり得るヘリウム気泡の生成は起こりにくいと推定される。しかし、 ^3He の拡散が、例えばパラジウム拡散器の操作温度(300°C)において容易に起こる場合には、ヘリウムが容易に膜外へ放出されるのかあるいはヘリウム気泡の生成及び蓄積によって合金膜の寿命を縮めるのかを把握しておくことが重要となる。

以上の観点より、現在ロスアラモス国立研究所のTSTA施設で実ガス(T_2)を用いた実証試験を実施中であるが、合金内の組織観察データは現在未だ取得されていない。そこで、ここではバンデグラフ加速器により合金膜内にイオン注入した ^3He の熱放出実験の結果について考察する。

(1) バンデグラフ加速器による ^3He の注入

Fig. 11は、バンデグラフ加速器による ^3He の注入条件とパラジウム合金膜試片(10mm×10mm×1mm[†])の厚さ方向の分布(^3He イオンエネルギーに基づく予想)を模式的に示したものである。イオンエネルギー及び注入時間はそれぞれ1.0MeV、100分である。イオン電流の積算値から求めた概略の ^3He 注入量は 4.4×10^{16} atomsである。 ^3He 原子が円板状領域(6mm ϕ ×0.15 μm^{\dagger})に一樣分布していると仮定した場合の原子密度は 1.0×10^{22} atom- $^3\text{He}/\text{cm}^3$ -Pd alloyとなる。

(2) $^3\text{He}(n, p)T$ 反応を利用した ^3He の定量

試片内に注入された ^3He 原子数を正確に求めるために、試片を中性子照射して $^3\text{He}(n, p)T$ 反応で生成するトリチウムを定量測定した。照射施設としてはJRR-4の気送管(Tパイプ)を用いた。フラックスモニター(Co箔)により測定した熱中性子束は $2.4 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、照射時間は10分、照射後の冷却時間は^{*1}71日である。なお、上記核反応によるトリチウムの反跳損失を防ぐために、試片をAl箔で覆い石英カプセルに真空封入して照射キャプセルとした。トリチウムの総生成量は、キャプセル内気相中及び試料中に存在するトリチウム量の和で与えられるので気相中トリチウムはキャプセルを測定系内で開封して捕集・測定し、試料中トリチウムは加熱放出により捕集・測定する方法を採用する。

Fig. 12はトリチウムの定量測定装置の構成を概念的に示したものである。図中、冷却トラップ(TRAP-1, 液体窒素冷却)は T_2O 、HTO等の成分を捕集し、ガスクロマトグラフ(GC)及び比例計数管(PC)は T_2 、HT、炭化水素等の成分を分離し測定するものである。なお、冷却トラップに捕集された成分は、液体シンチレーション法で分析する。パラジウム合金からの水素同位体ガスの放出は比較的低い温度でも容易に起こるが、ここでは試料中に残留するトリチウム量をできる限り低減するために焼鈍温度を600°C(真空下で20分間保持)とした。測定結果は次の通りである; T_2 、HT成分; 比例計数管の検出限界(約 $5 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}$ 以下)、 T_2O 、HTO成分; $5.85 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}$ 。いま、 $^3\text{He}(n, p)T$ 反応の断面積を5327バーン、トリチウムの半減期を

12.33年とすると³He原子数で 9.0×10^{15} atomに相当する。この値は、前記イオン電流に基づく概略値の20%である。従って、パラジウム合金試片内(円板状領域内)の³He原子密度は、 2×10^{21} atom-³He/cm³-Pd alloyとなる。ちなみに、本パラジウム合金のH₂溶解度(Fig. 9, H₂圧力1000 Torr, 温度300°C)に基づいて算定されるトリチウムT₂溶解度 1.33×10^{-3} molℓ-T₂/cm³-Pd alloy^{*3}に対応する³Heの生成数は、最初の1年間で 8.8×10^{19} atom-³He/cm³-Pd alloyである。

(3) ³Heの加熱放出実験

前記(1)の方法で作成した試片からの³Heの放出挙動を調べるために、Fig. 13に模式的に示した測定装置を用いて等時放出実験を行った。その結果をTable 2(試料加熱温度と放出イオン強度との相関々係)に示す。これより、³Heの放出開始温度が800°C前後であることが分かる。ヘリウムの加熱放出挙動は、イオン注入した³Heの存在状態や各放出実験温度における³Heの移動過程、イオン注入による材料自体の照射損傷及びその回復過程が密接に関係するものである。従って、トリチウムの壊変に基づくパラジウム合金膜内の³Heの挙動を本実験だけで推定することはできない。しかし、ロスアラモス国立研究所のTSTAにおいて得られた実証試験の結果(Pd拡散器供給ガスT₂, 供給圧力1500 Torr, 透過圧力150 Torr, 温度300°C, 期間12ヶ月なる条件でパラジウム合金膜の破壊やトリチウム透過特性の劣化は起こらなかった)を考慮すると、本実験結果は合金膜内のヘリウムの拡散が非常に遅く、気泡の生成・成長・膜の破壊という過程が極めて緩慢であることを示唆するものと考えられる。

* 1. パラジウム合金元素の誘導放射能を減衰させるための時間

* 2. ³He原子数 $N = A / 3.7 \times 10^{10} \sigma f (1 - e^{-\lambda t})$, A; トリチウム量(Ci),

σ ; 反応断面積(バーン), f; 熱中性子フルーエンス, λ ; トリチウム崩壊定数, t; 冷却時間

* 3. H₂及びT₂の溶解度において、質量比の平方根 $\sqrt{3}$ なる同位体効果が適用できると仮定した。

5. ま と め

公称組成Pd-25Ag・Au・Ruの多元系パラジウム合金膜の水素溶解度特性及び³Heの加熱放出特性を測定し、核融合炉トリチウムシステムへの本合金膜の適用可能を考察した。結果をまとめると次の通りである。

- (1) 室温以上の温度域におけるH₂の等温溶解度曲線には固溶相(α相)から水素化物相(β相)が生成する際のプラトーが認められないことから、本合金は実用温度範囲(300°C～室温)では水素脆化を起こさないことが確認された。
- (2) しかし、H₂、D₂の等温溶解度曲線には明瞭な同位体効果が見られるので、トリチウムの場合の水素化物生成温度についてはなお検証が必要と考えられる。
- (3) H₂、D₂の等温溶解度曲線より、Sieverts則が成立しなくなる範囲(例えば、温度150°CのときH₂圧力約50Torr以上)では、溶解度が水素圧力に依存せずある飽和値に達するために透過係数の低下が起こることが分かった。
- (4) バンデグラフ加速器でイオン注入した³Heの真空下加熱放出温度は、約800°Cであった。これより、パラジウム拡散器の実用条件(T₂分圧760Torr前後、温度300°C～室温)における合金膜のヘリウム損傷は極めて起こりにくいものと推察された。

以上の実験結果は、筆者らがこれまでの実験により確認した本多元系合金膜の優れた材料健全性並びにロスアラモス国立研究所で実証されつゝあるトリチウム雰囲気下の長期耐久性能を裏付けるものである。

謝 辞

本研究の実施にあたっては、米国ロスアラモス国立研究所TSTAプロジェクトマネージャーJames L. Anderson氏、燃料物性研究室渡辺齊室長、機能材料研究室勝田博司室長より、種々有益な意見、助言を頂戴した。トリチウム技術研究室成瀬雄二室長、技術情報部小幡行雄部長には、日米協力研究実施面で多大の応援を頂いた。なお、X線回折測定は燃料物性研究室の倉沢利昌氏に、JRR-4による中性子照射及びトリチウムの定量測定はアイソトープ部工藤博司氏の御協力を得た。本報告の作成にあたりこれら諸氏に深い謝意を表す。

5. ま と め

公称組成Pd-25Ag・Au・Ruの多元系パラジウム合金膜の水素溶解度特性及び³Heの加熱放出特性を測定し、核融合炉トリチウムシステムへの本合金膜の適用可能を考察した。結果をまとめると次の通りである。

- (1) 室温以上の温度域におけるH₂の等温溶解度曲線には固溶相(α相)から水素化物相(β相)が生成する際のプラトーが認められないことから、本合金は実用温度範囲(300°C～室温)では水素脆化を起こさないことが確認された。
- (2) しかし、H₂、D₂の等温溶解度曲線には明瞭な同位体効果が見られるので、トリチウムの場合の水素化物生成温度についてはなお検証が必要と考えられる。
- (3) H₂、D₂の等温溶解度曲線より、Sieverts則が成立しなくなる範囲(例えば、温度150°CのときH₂圧力約50Torr以上)では、溶解度が水素圧力に依存せずある飽和値に達するために透過係数の低下が起こることが分かった。
- (4) バンデグラフ加速器でイオン注入した³Heの真空下加熱放出温度は、約800°Cであった。これより、パラジウム拡散器の実用条件(T₂分圧760Torr前後、温度300°C～室温)における合金膜のヘリウム損傷は極めて起こりにくいものと推察された。

以上の実験結果は、筆者らがこれまでの実験により確認した本多元系合金膜の優れた材料健全性並びにロスアラモス国立研究所で実証されつゝあるトリチウム雰囲気下の長期耐久性能を裏付けるものである。

謝 辞

本研究の実施にあたっては、米国ロスアラモス国立研究所TSTAプロジェクトマネージャーJames L. Anderson氏、燃料物性研究室渡辺齊室長、機能材料研究室勝田博司室長より、種々有益な意見、助言を頂戴した。トリチウム技術研究室成瀬雄二室長、技術情報部小幡行雄部長には、日米協力研究実施面で多大の応援を頂いた。なお、X線回折測定は燃料物性研究室の倉沢利昌氏に、JRR-4による中性子照射及びトリチウムの定量測定はアイソトープ部工藤博司氏の御協力を得た。本報告の作成にあたりこれら諸氏に深い謝意を表す。

文 献

- 1) S. Konishi, H. Yoshida, H. Ohno and Y. Naruse, "Experiments on A Ceramic Electrolysis Cell and A Palladium Diffuser," Proc. of the Second ANS Meeting on Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications, Dayton, Ohio, April 30, 1985.
- 2) 吉田浩, 柏井俊彦, 成瀬雄二, "核融合炉燃料精製システム用パラジウム合金膜に関する研究, 材料試験-1: 機械的強度" JAERI-M85-113 (1985).
- 3) "Metals Reference Book," Colin J. Smithells, Ed., 5th ed., Butterworths, London, 843 (1976).
- 4) R. Goto, "Hyperpure Hydrogen from Palladium Alloy Membrane Permeation (1)," Chemical Economy & Engineering Review, 44, Oct. (1970).
- 5) H. Brodowsky, "Das System Palladium/Wasserstoff," Z. Physik. Chem. Neue Folge, Bd.44, S.129 (1965).
- 6) H. Brodowsky and E. Poeschel, "Wasserstoff in Palladium/Silver-Legierungen," Ibid., Bd.44, S.143 (1965).
- 7) V.A. Pugachev, E.I. Nikolaev, F.I. Busol, B.P. Nam and I.N. Shabalin, "Solubility of Hydrogen in Palladium-Silver Alloys," Russian J. Physic. Chem., 47(1), 20 (1973).
- 8) W. Auer and H.J. Grabke, "The Kinetics of Hydrogen Absorption in Palladium (α - and β -Phase) and Palladium-Silver-Alloys," Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 78, 58 (1974).
- 9) W.B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, London, 967 (1958).
- 10) H. Yoshida, S. Konishi and Y. Naruse, "Preliminary Design of A Fusion Reactor Fuel Cleanup System by The Palladium-Alloy Membrane Method," Nucl. Technol./Fusion, 3, 471 (1983).

Table 1 Characteristics of Palladium and Its Alloys(4)

palladium, alloys	composition (wt%)						atomic ratio*1 H/Metal	Vickers hardness Hv(-) before use post use	tensile strength (kg/cm ²)	permeation flow rate*2 (cm ³ /cm ² .min.cm)
	Pd	Ib group Ag Au	VIII group Pt Rh Ru Ir Fe							
Pd	100						0.75	50 110	700	2.3
two components system (Pd-Ag)	90	10					0.70	55 95	910	3.4
	80	20					0.58	98 100	840	3.8
	70	30					0.41	57 55	770	4.1
	60	40					0.37	55 54	700	4.0
(Pd-Au)	95	5					0.63	51 88	720	4.6
	90	10					0.60	50 60	760	5.0
	85	15					0.58	65 55	840	4.8
	80	20					0.46	66 53	910	4.6
	75	25					0.40	65 50	1050	4.6
(Pd-Pt)	90		10				0.46	52 110	820	2.8
	80		20				0.07	56 128	870	1.3
(Pd-Rh)	95			5			0.71	52 114	850	3.1
	90			10			0.24	76 107	960	2.0
multi. components system	65	30	5				0.34	110 70	2000	4.6
	65	28	5	2			0.33	90 88	1500	4.8
	70	25	5				0.34	100 62	1550	4.6
	70	25	5	5			0.35	120 90	1900	4.5
	68	30		2			0.34	110 95	2200	4.6
	68	30			2		0.32	150 120	2350	5.0
	67	30				3	0.40	140 125	1770	4.5
	65(Cu)	10	20	5			0.40	-	1250	4.5
	65(Cu)	10	20	1	2	1.8	0.32	135 120	1950	5.5

* 1 temperature = 20°C,

* 2 Ph = 3atm, P = 0atm, thickness = 0.15mm, temperature = 500°C

Table 2 Result of Thermal Release Experiment of ^3He Implanted in Multi-component Pd-alloy Membrane

No	Temperature(°C)	Ion Intensity (A)		
		$I_2(\text{H}_2^+)$	$I_3(\text{HD}^+ + ^3\text{He}^+)$	$I_3(^3\text{He}^+)$
1	300	6.5×10^{-10}	0.2×10^{-12}	-0.005×10^{-12}
2	400	1.3×10^{-9}	0.3×10^{-12}	-0.11×10^{-12}
3	500	2.1×10^{-9}	0.5×10^{-12}	-0.16×10^{-12}
4	600	3.4×10^{-9}	0.4×10^{-12}	-0.67×10^{-12}
5	700	7×10^{-9}	1×10^{-12}	-1.21×10^{-12}
6	800	1.1×10^{-8}	3.5×10^{-12}	0.024×10^{-12}

No. 1 to 6: 30min after temperature increase

$$I_3(^3\text{He}^+) = I_3 - 2R \times I_2, \quad R : \text{natural abundance ratio D/H} (= 1.58 \times 10^{-4})$$

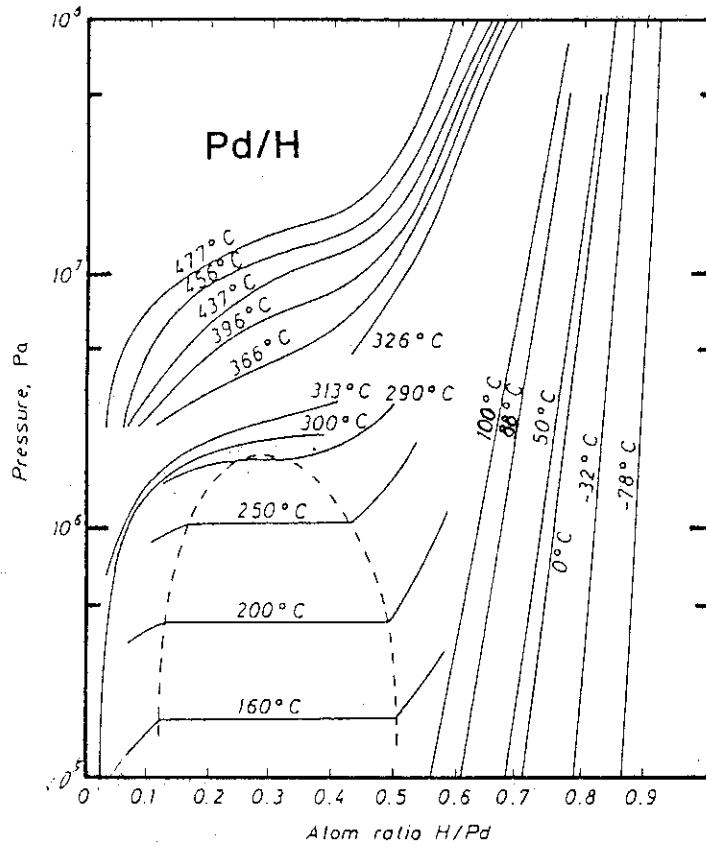


Fig. 1 Absorption Isotherms in Pd/H System (3)

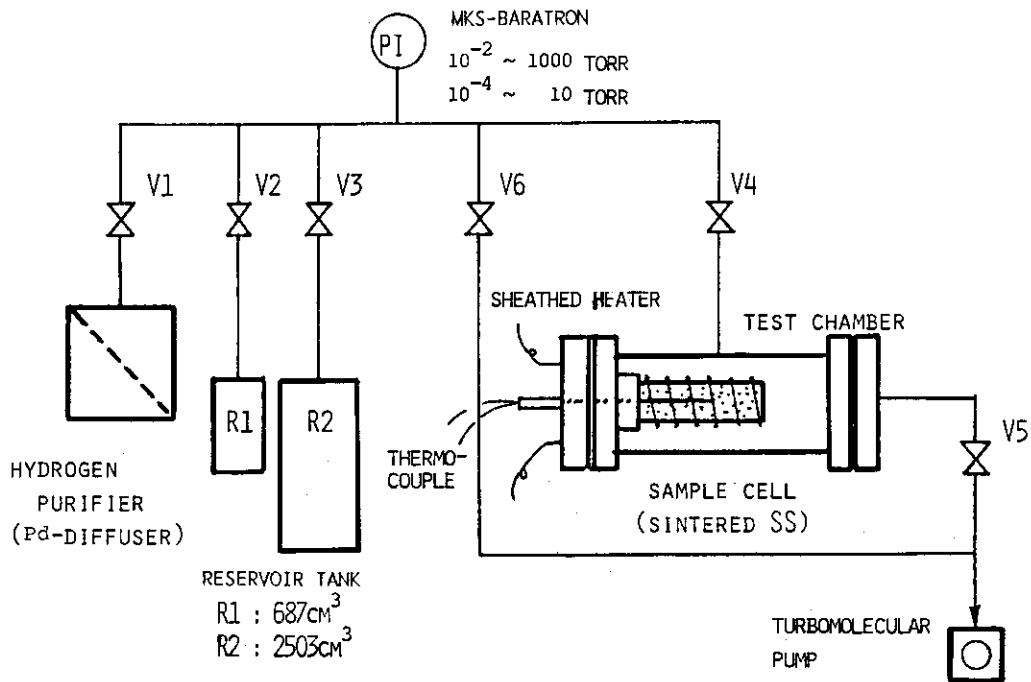


Fig. 2 Schematic Setup for H₂ and D₂ Absorption/Desorption Experiment

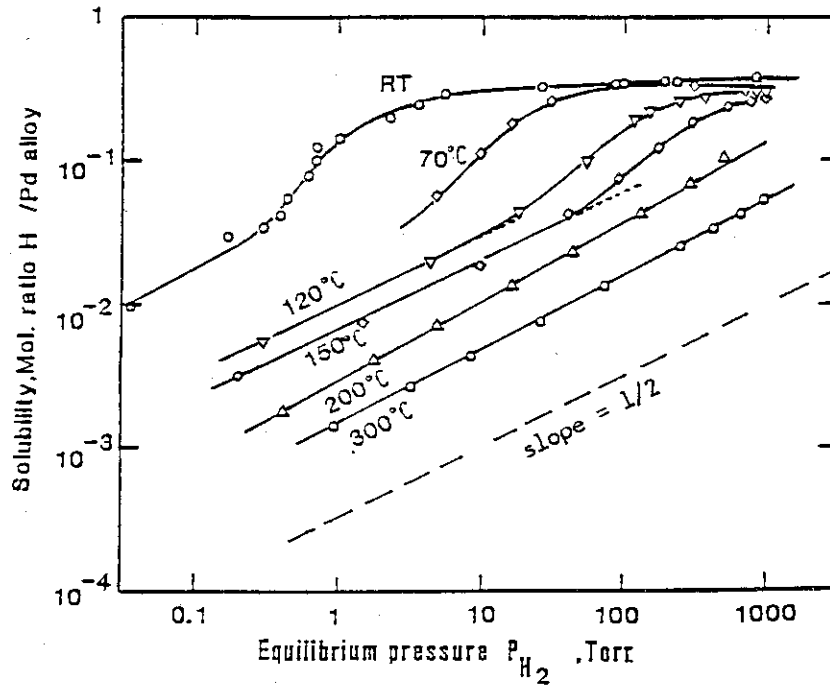


Fig. 3 Log-Log Relationship of Hydrogen Solubility Isotherms in Multi-component Pd-alloy/H System

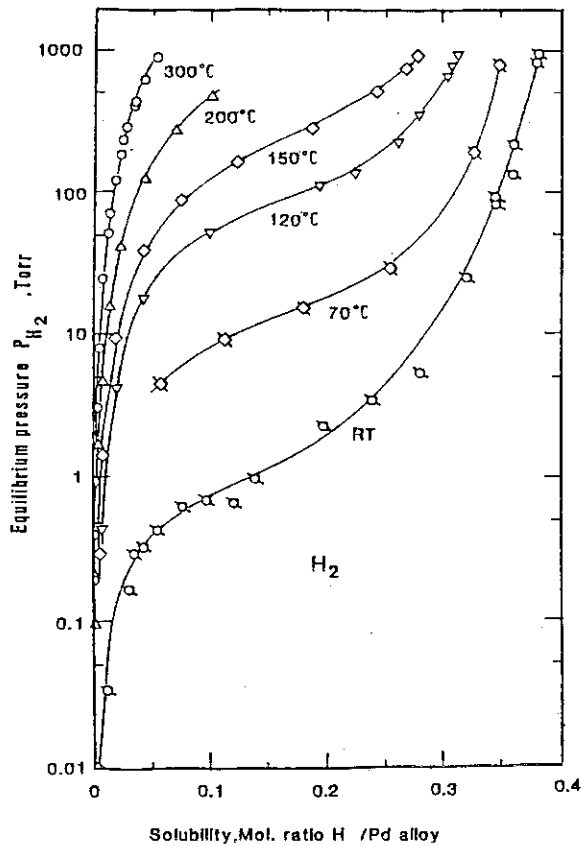


Fig. 4 Semi-Log Relationship of Hydrogen Absorption Isotherms in Multi-component Pd-alloy/H System

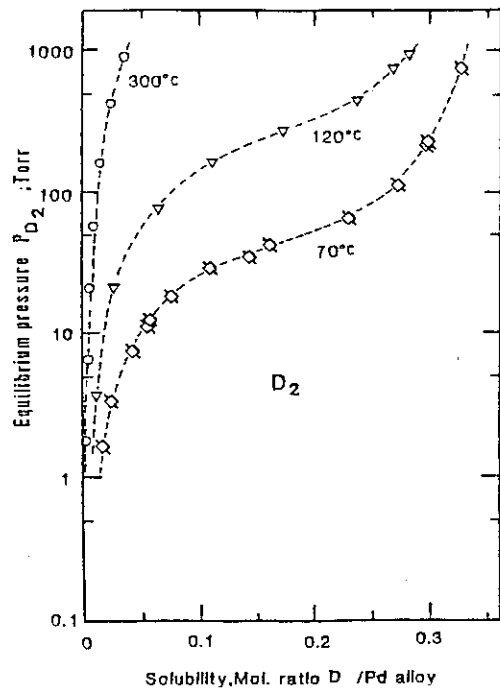
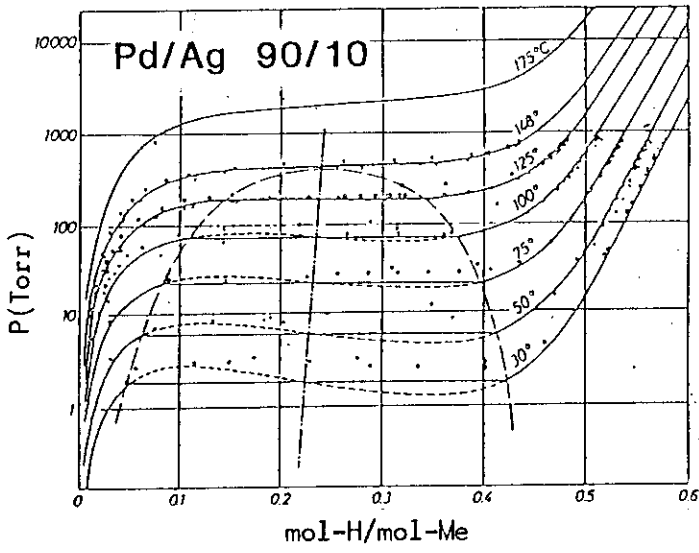
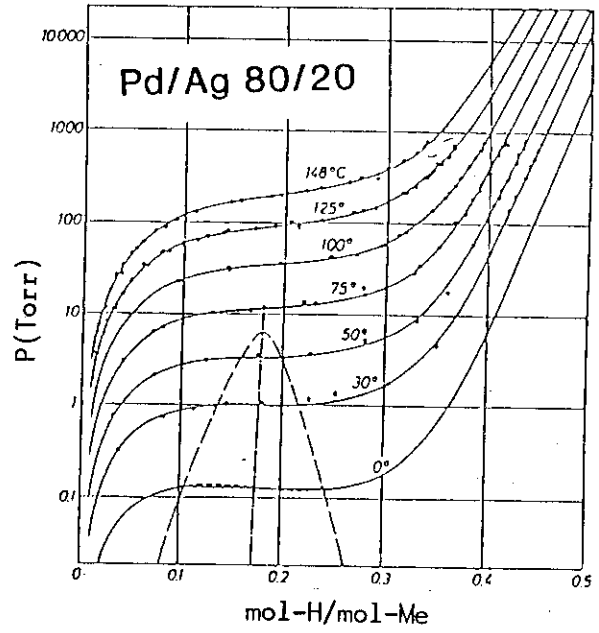


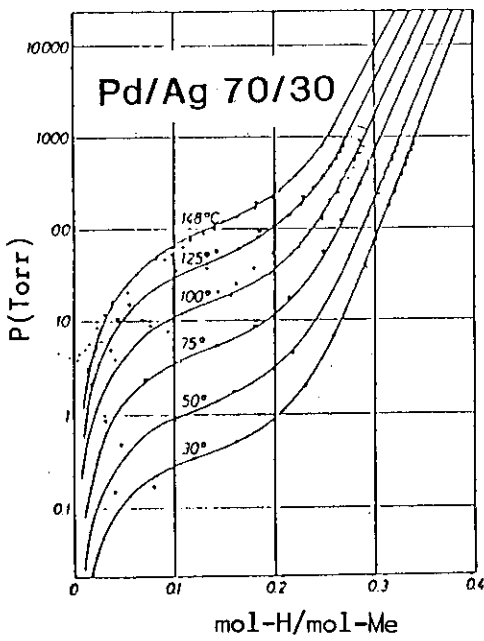
Fig. 5 Semi-Log Relationship of Hydrogen Absorption Isotherms in Multi-component Pd-alloy/D System



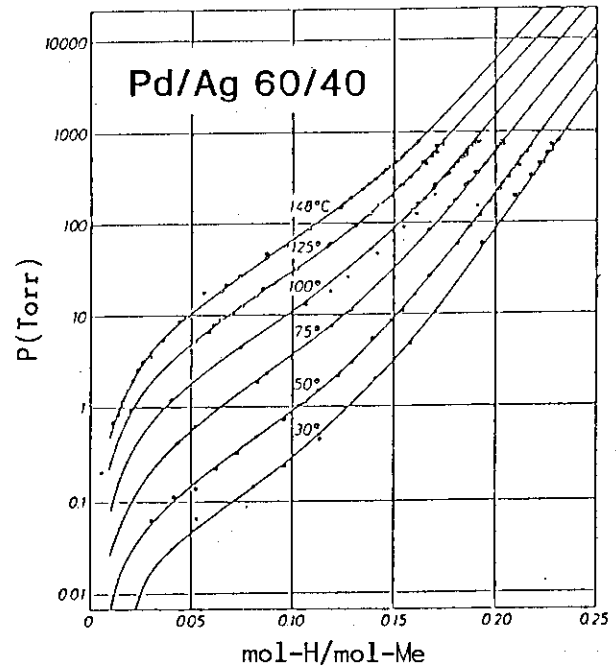
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6 Absorption Isotherms in Pd-Ag/H System (6)

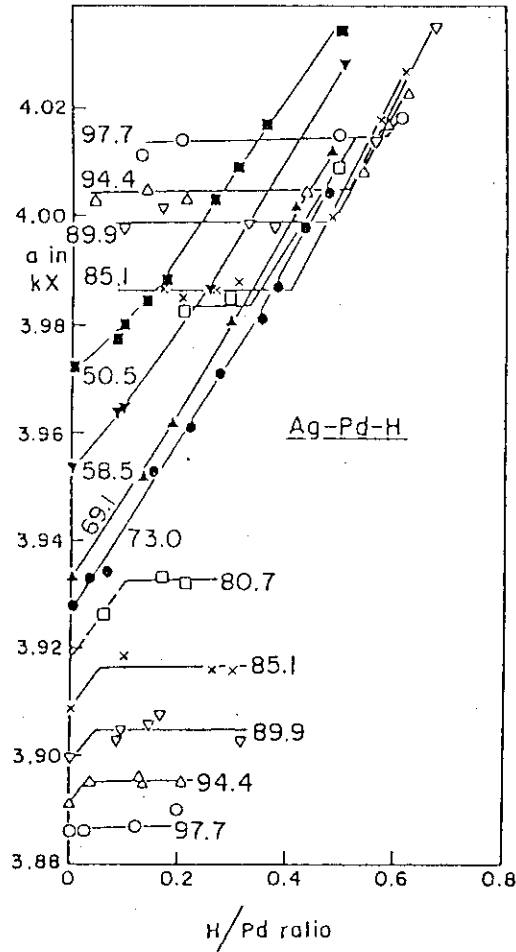


Fig. 7 Lattice spacings of Pd-Ag-H alloys as a function of hydrogen contents. The Pd content of the alloys is indicated in % on the diagram (9)

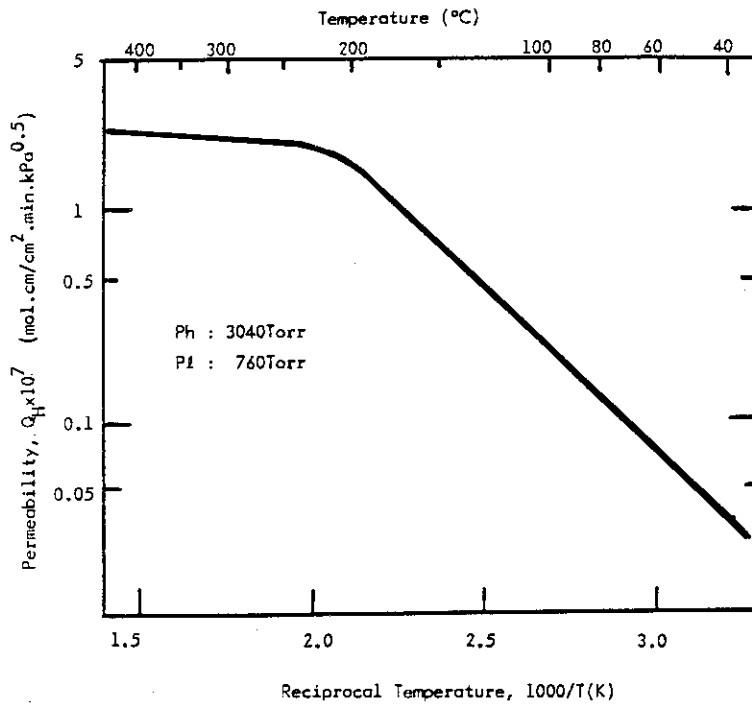


Fig. 8 Hydrogen Permeability of Multi-component Pd-alloy Membrane (11)

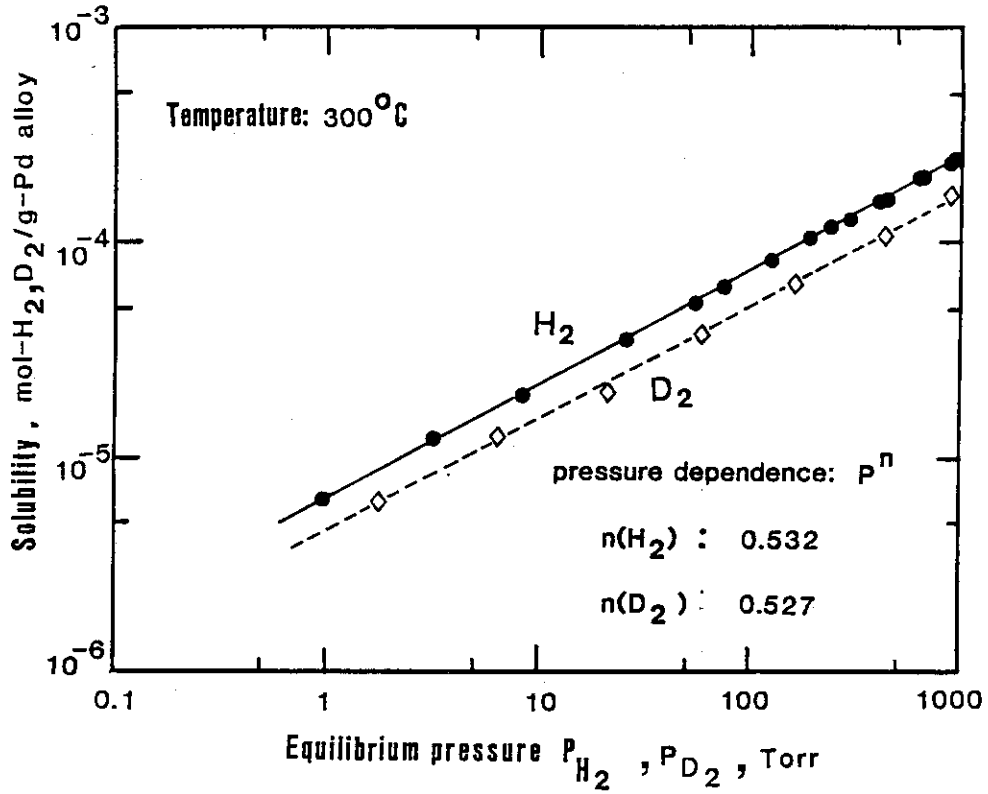


Fig. 9 Isotopic Effect on Pressure Dependence in Hydrogen Absorption Isotherms of Multi-component Pd-alloy/H, D Systems (Ideal Region)

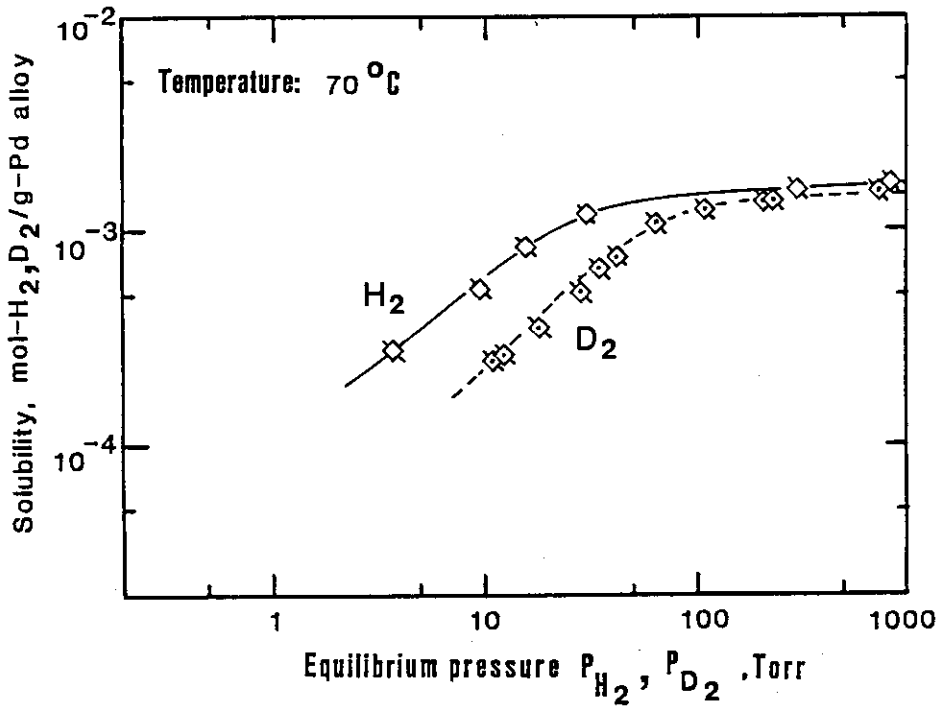
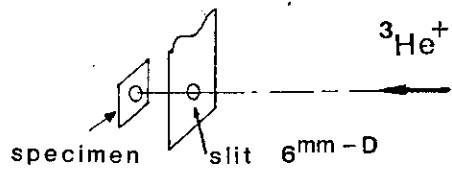
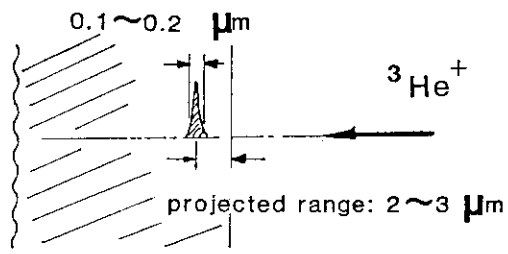


Fig. 10 Isotopic Effect on Pressure Dependence in Hydrogen Absorption Isotherms of Multi-component Pd-alloy/H, D Systems (Non-ideal Region)



Irradiation area in Pd-alloy



Depth profile inPd-alloy

Fig. 11 Conceptual Drawings of ^3He implantation by Van de Graaff Accelerator

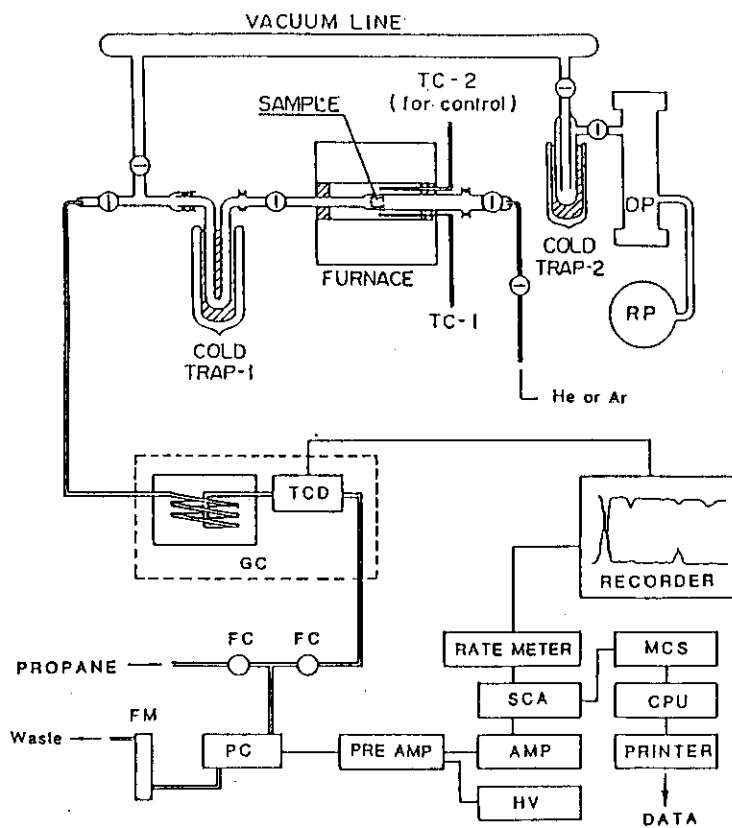


Fig. 12 Schematic Setup for Quantitative Measurement of Tritium

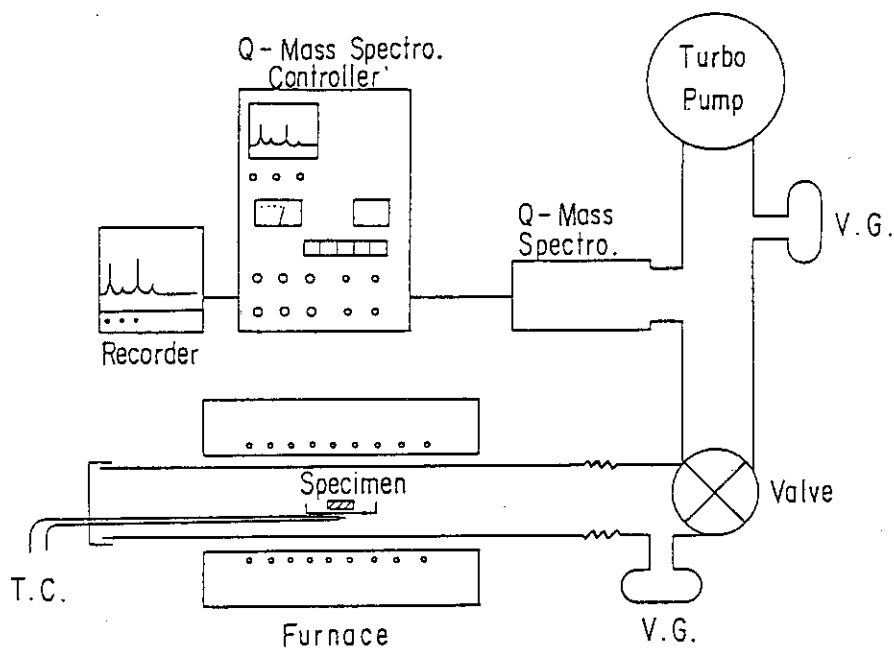


Fig. 13 Schematic Setup for Thermal Release Experiment of ^3He implanted in Multi-component Pd-alloy Membrane

Appendix - I : 多元系パラジウム合金の結晶構造

純パラジウムの結晶構造は面心立方格子であり、各格子点にパラジウム原子が配置されている。多元系合金の合金元素である Ag, Au および Ru は Pd に対する混合比率に応じて Pd 原子と入れ換わり、いわゆる置換型固溶体を生成する。上記の合金元素のうち Ag, Au は Pd と同じ面心立方構造を持ち、全組成範囲にわたって固溶体（完全固溶体）を生成する。一方、Ru は最密六方構造で Pd とは異なるためその溶解度は低く限られている。これらの固溶体は、Ru を除き室温から融点までの範囲において安定な結晶構造を持つ。Fig. A-1 は、Pd-Ag, Pd-Au および Pd-Ru の二元系合金の格子定数の合金元素濃度に対する依存性を示したものである。^{*1} 図から分かるように、Pd (1.375 Å) より原子半径の大きい Ag (1.422 Å) および Au (1.444 Å) の場合、固溶体の格子定数は各々の原子比に比例してほぼ直線的に増加していく。Ag と Au は原子半径がほぼ等しいことから、Ag と Au による格子の伸びもほぼ等しくなっている。反対に Pd より原子半径の小さい Ru では格子定数は減少している。Fig. A-2 は純パラジウムおよび多元系合金の粉末 X 線パターン (Cu K α) である。いずれも面心立方格子に固有の回折パターンが見られるとともに、多元系合金では Pd より格子が伸びていることが分かる。

Appendix - II : 多元系パラジウム合金膜の放射化分析

$^3\text{He} (n, p) \text{T}$ 反応を利用して多元系パラジウム合金膜中にイオン注入した ^3He 原子数を定量測定した試料につき γ 線スペクトル分析 (検出器に Ge (Li) 半導体, 波高分析器に ORETC 4096 CH を用いた) を試みた。その結果を Fig. A-3 に示す。また、合金元素及び予想される不純物元素の熱中性子反応断面積, 生成核種及びその半減期に関するデータを Table A-2 に掲げる。図中、合金成分である Au と Ru に対応する核種が認められないが、これは中性子照射後の冷却期間 (71 日) 中に減衰したためと考えられる。白金族元素の Ir は Pd 中の不純物として混入したものと推定される。

*1 W.B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, London, vol.1 (1958), vol.2 (1967)

Table A-1 Summary of H₂, D₂ Solubility Data of Multi-Component Pd Alloy*1

No.	300 °C		200 °C		150 °C		120 °C		70 °C		Room Temperature*2		300 °C		200 °C		70 °C	
	P _{H2} [Torr]	Solubility [H ₂ -mol/g]	P _{H2} [Torr]	Solubility [H ₂ -mol/g]	P _{H2} [Torr]	Solubility [H ₂ -mol/g]	P _{H2} [Torr]	Solubility [H ₂ -mol/g]	P _{H2} [Torr]	Solubility [H ₂ -mol/g]	P _{H2} [Torr]	Solubility [H ₂ -mol/g]	P _{H2} [Torr]	Solubility [D ₂ -mol/g]	P _{D2} [Torr]	Solubility [D ₂ -mol/g]	P _{D2} [Torr]	Solubility [D ₂ -mol/g]
1	53.6	5.31 × 10 ⁻⁵	0.093	2.56 × 10 ⁻⁶	0.205	1.04 × 10 ⁻⁵	0.4	2.55 × 10 ⁻⁵	4.7	2.72 × 10 ⁻⁴	0.010	1.31 × 10 ⁻⁵	1.81	6.31 × 10 ⁻⁶	3.68	4.44 × 10 ⁻⁵	11.1	2.49 × 10 ⁻⁴
2	123	8.26 × 10 ⁻⁵	0.415	8.21 × 10 ⁻⁶	1.50	3.50 × 10 ⁻⁵	4.39	9.10 × 10 ⁻⁵	9.5	5.31 × 10 ⁻⁴	0.034	4.68 × 10 ⁻⁵	6.53	1.25 × 10 ⁻⁵	20.9	1.19 × 10 ⁻⁴	12.2	2.63 × 10 ⁻⁴
3	191	1.04 × 10 ⁻⁴	1.75	1.88 × 10 ⁻⁵	9.73	8.76 × 10 ⁻⁵	17.6	2.04 × 10 ⁻⁴	15.6	8.44 × 10 ⁻⁴	0.164	1.40 × 10 ⁻⁴	21.0	2.09 × 10 ⁻⁵	76.3	3.00 × 10 ⁻⁴	28.3	5.08 × 10 ⁻⁴
4	292	1.30 × 10 ⁻⁴	4.81	3.30 × 10 ⁻⁵	40.0	2.02 × 10 ⁻⁴	53.6	4.66 × 10 ⁻⁴	30.1	1.19 × 10 ⁻³	0.295	3.78 × 10 ⁻⁴	57.1	3.72 × 10 ⁻⁵	157	5.17 × 10 ⁻⁴	41.4	7.49 × 10 ⁻⁴
5	445	1.61 × 10 ⁻⁴	16.1	6.24 × 10 ⁻⁵	89.7	3.51 × 10 ⁻⁴	113	9.08 × 10 ⁻⁴	299	1.52 × 10 ⁻³	0.388	4.07 × 10 ⁻⁴	162	6.53 × 10 ⁻⁵	265	8.03 × 10 ⁻⁴	63.5	1.06 × 10 ⁻³
6	639	2.00 × 10 ⁻⁴	43.2	1.08 × 10 ⁻⁴	171	5.78 × 10 ⁻⁴	360	1.30 × 10 ⁻³	825	1.62 × 10 ⁻³	0.433	4.74 × 10 ⁻⁴	424	1.08 × 10 ⁻⁴	444	1.10 × 10 ⁻⁴	228	1.38 × 10 ⁻³
7	918	2.49 × 10 ⁻⁴	127	2.03 × 10 ⁻⁴	288	8.72 × 10 ⁻⁴	819	1.44 × 10 ⁻³			0.633	5.79 × 10 ⁻⁴	888	1.67 × 10 ⁻⁴	733	1.25 × 10 ⁻³	738	1.52 × 10 ⁻³
8	0.971	6.50 × 10 ⁻⁶	278	3.30 × 10 ⁻⁴	515	1.13 × 10 ⁻³	960	1.46 × 10 ⁻³			0.697	6.85 × 10 ⁻⁴			923	1.30 × 10 ⁻³	214	1.38 × 10 ⁻³
9	3.22	1.23 × 10 ⁻⁵	488	4.96 × 10 ⁻⁴	769	1.25 × 10 ⁻³	687	1.42 × 10 ⁻³			0.689	7.84 × 10 ⁻⁴					109	1.26 × 10 ⁻³
10	8.30	2.01 × 10 ⁻⁵			944	1.29 × 10 ⁻³	235	1.22 × 10 ⁻²			0.986	8.72 × 10 ⁻⁴					34.3	6.65 × 10 ⁻⁴
11	25.6	3.60 × 10 ⁻⁵					142	1.05 × 10 ⁻³			2.28	1.14 × 10 ⁻³					17.9	3.51 × 10 ⁻⁴
12	73.3	6.24 × 10 ⁻⁵									3.48	1.33 × 10 ⁻³					7.30	1.91 × 10 ⁻⁴
13	238	1.18 × 10 ⁻⁴									5.38	1.52 × 10 ⁻³					3.24	1.20 × 10 ⁻⁴
14	408	1.58 × 10 ⁻⁴									25.6	1.71 × 10 ⁻³					1.61	8.41 × 10 ⁻⁵
15	630	2.03 × 10 ⁻⁴									95.9	1.83 × 10 ⁻³						
16	923	2.54 × 10 ⁻⁴									224	1.89 × 10 ⁻³						
17											807	1.98 × 10 ⁻³						
18											963	1.99 × 10 ⁻³						
19											235	1.89 × 10 ⁻³						
20											85.4	1.82 × 10 ⁻³						
21											1.18	4.62 × 10 ⁻⁴						
22											4.55	1.25 × 10 ⁻³						

*1 Sample Weight : 29.459 g

*2 Preliminary Data

Table A.2 Thermal Neutron Capture Cross Sections and
Half-lives of Elements in Multi-component
Pd-alloy Membrane

ATOM	MASS NUMBER	ABUNDANCE RATIO	CROSS SECTION $\sigma(n,\gamma)$	NUCLIDES	HALF-LIFE
$_{47}\text{Ag}$	107	51.83 %	3 barn	108	2.41 min
	109	48.17	4.5	110m	250.4 day
$_{79}\text{Au}$	197	100	98.8	198	2.695 day
$_{44}\text{Ru}$	102	31.6	1.3	103	39.35 day
	104	18.6	0.47	105	4.44 h
$_{77}\text{Ir}$	191	37.3	700	192g	74.0 day
$_{46}\text{Pd}$	108	26.2	10+26	109	10.43 h
	110	11.8	0.216	111	22 min

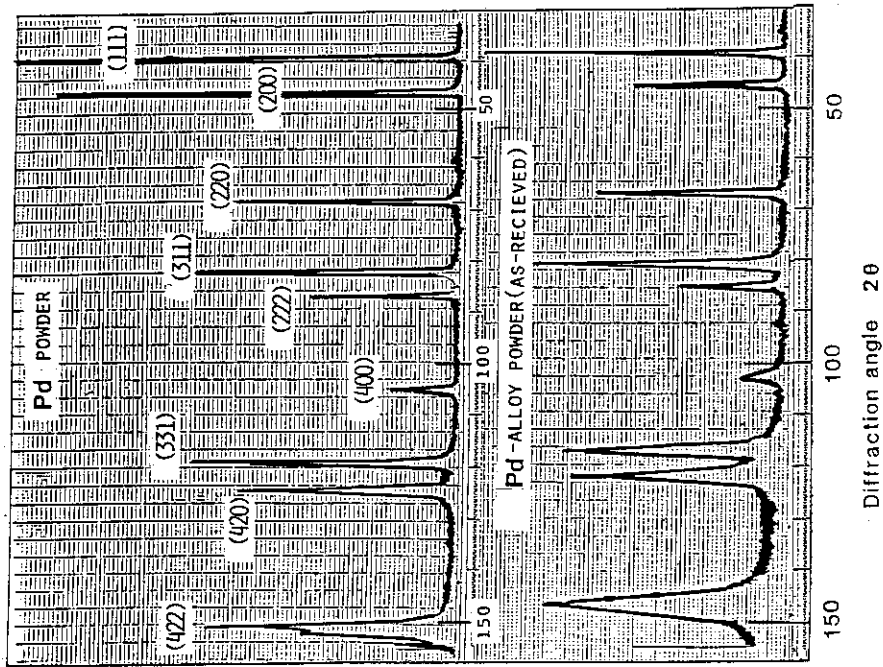


Fig. A-2 X-ray Diffraction Patterns of Pd and Multi-component Pd-alloy Powders

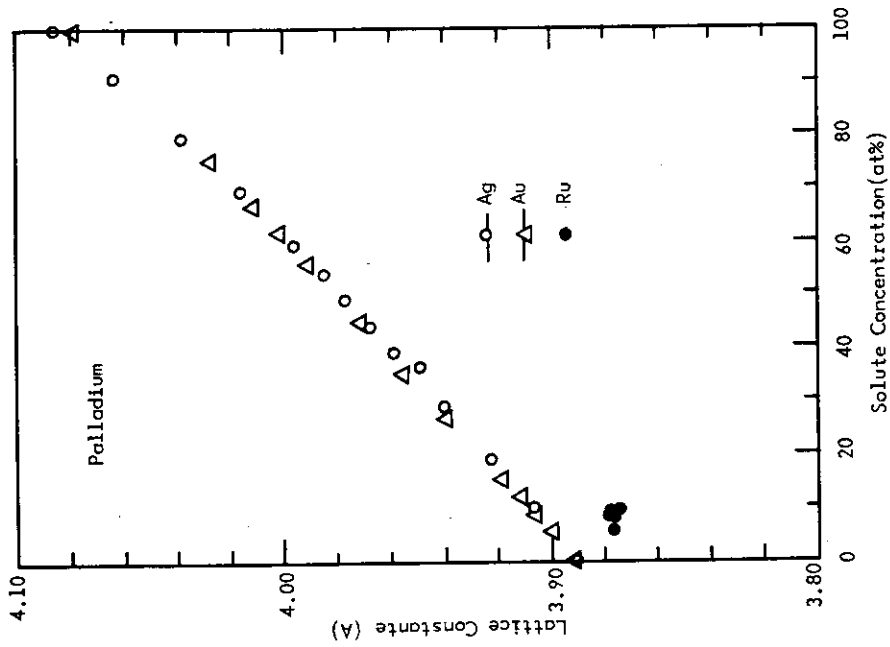


Fig. A-1 Lattice Constants of Pd Solid Solution

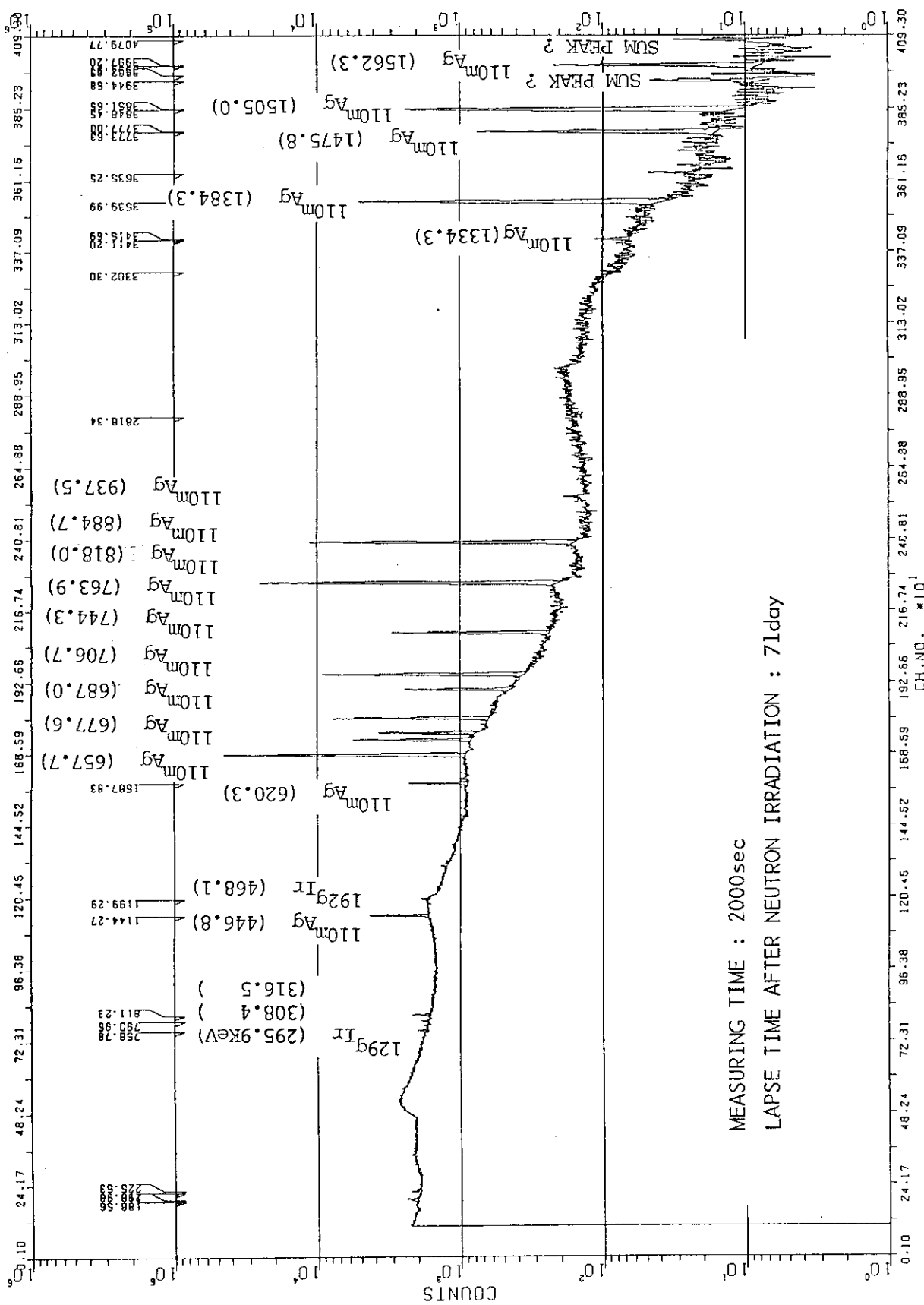


Fig. A-3 γ -spectrometry of Multi-component Pd-alloy Membrane