

不活性ガス抽出・重量法による水素化ジルコニウム及び ウラン-水素化ジルコニウム中の水素の定量

星 野 昭 , 磯 修 一*

(1976 年 3 月 6 日受理)

水素化ジルコニウム及びウラン-水素化ジルコニウム中の水素を定量するため、ヘリウムキャリアとともに固相から水素を抽出し、重量分析する方法を検討した。抽出温度を 800°C にしたとき、ウラン-水素化ジルコニウム中の水素はほとんど抽出できなかった。しかし、 $(1000\sim 1250)^{\circ}\text{C}$ にすると抽出が定量的になったため、水素抽出温度を 1200°C と決めた。 1200°C で抽出時間を検討した結果、20 分で水素を抽出できることが分かった。ジルコニウムに水素を吸収させ、その増量から求めた水素と、検討した抽出条件で定量した水素を比較した結果、回収率は $(100.3\pm 1.1)\%$ であった。2 種類の水素化ジルコニウム (粉末, 塊) とウラン-水素化ジルコニウム中の水素定量結果はそれぞれ $(1.95\pm 0.05)\text{ wt\%}$, $(2.12\pm 0.02)\text{ wt\%}$, $(1.49\pm 0.02)\text{ wt\%}$ (いずれも $n=7$) であった。

1 緒 言

水素化ジルコニウムは中性子の減速材に用いられる外、ウラン-水素化ジルコニウム (ウラン 12 wt%, 水素 1.5 wt%) として日本原子力研究所の原子炉安全性研究炉 (NSRR) の燃料に使用されている。このような燃料では安全性を保つために燃料の水素とジルコニウムの原子比を少なくとも 1.4 以上にすることがあり¹⁾、その確認のために水素を定量しなければならない。

金属や合金中の微量不純物水素の抽出には真空加熱抽出法²⁾ が用いられているが、水素化ジルコニウムやウラン-水素化ジルコニウムのように主成分水素を抽出する場合は含量が多いため水素の抽出、捕集が困難になる。これに対して不活性ガス抽出法³⁾ はほぼ 1 気圧の不活性ガス中で抽出を行うため、多量の水素が抽出されても問題は少ない。

抽出した水素の定量には一般に定容測圧法やガスクロマトグラフ法を用いるが、これらは微量水素を対象とした方法であり、主成分水素の定量には適さない。一方、水素を水に酸化してひょう量する重量法は感度が低いため微量水素の定量には使用できないが、主成分水素には適した方法であり、又不活性ガス抽出法との組み合わせも容易である。以上のような観点から水素化ジルコニウム及びウラン-水素化ジルコニウム中の水素を定量するため、不活性ガス抽出・重量法の適用を試み、よい結果

を得た。

2 実 験

2.1 装 置

使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。装置にはヘリウムを精製するため、モレキュラシーブ管及びチタンスポンジ管がある。炉管内には石英で包んだ黒鉛のつぼがあり、高周波加熱によって、これを所定の温度に加熱す

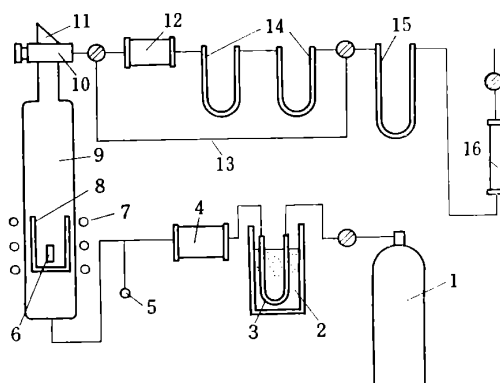


Fig. 1 Apparatus for determination of hydrogen in zirconium hydride and uranium-zirconium hydride

1: Helium tank; 2: Liquid nitrogen; 3: Molecular sieve 5A; 4: Titanium sponge (750°C); 5: Hydrogen injection point; 6: Sample; 7: RF coil; 8: Graphite-enclosed quartz crucible; 9: Furnace tube; 10: Sample charging device; 11: Prism; 12: Copper oxide (400°C); 13: By-pass; 14: Weighing tubes (anhydrous); 15: Anhydrous; 16: Flow meter

* 日本原子力研究所東海研究所：茨城県那珂郡東海村

ることができる。炉管上部には光高温計でるつぼ温度を測定するためのプリズムがある。抽出した水素を酸化し、ついでひょう量するために 400°C に加熱した酸化銅管及び2本の量り管が接続してある。量り管 (U字形カルシウム管で側管, コック付き, 外径 $12\text{mm}\phi \times 130\text{mm}$) 1本の重さはアンヒドロロンが入った状態で約 50g である。酸化銅管は生成した水が配管内壁に吸着するのをできるだけ避けるため量り管の直前に接続してある。炉管とチタンスポンジ管の間には水素ガス注入孔があり, シリンジで注入した一定量の水素を定量することにより, 装置の漏えいなどを調べることができる。

2.2 試 薬

酸化銅(I)-酸化銅(II): 和光純薬製元素分析用 (線状)。抽出した水素を酸化して水にするため 400°C に加熱して使用した。

アンヒドロロン: 関東化学製元素分析用。生成した水を吸収するため, 量り管2本にそれぞれ約 13g ずつ充てんした。

モレキュラシーブ 5A: 西尾工業社製ガスクロマトグラフ用充てん剤。ヘリウムガスの精製に使用した。

チタンスポンジ: 和光純薬製 (粒状)。ヘリウムガスを精製するため 750°C に加熱して使用した。

ヘリウムガス: 日本酸素製純度 99.99% 以上。キャリアーガスとして使用した。

2.3 試 料

水素化ジルコニウム: 三津和化学薬品。200 メッシュ粉末を $5\text{mm}\phi \times 1\text{mm}$, 約 100mg の圧粉体 ($350\text{kg}/\text{cm}^2$ で 30s) に成形し, 分析試料とした。

ウラン-水素化ジルコニウム: General Atomic 社製。NSRR 用の燃料 (ウラン $12\text{wt}\%$) を ($150\sim 300\text{mg}$ の塊に切り出して分析試料とした。

2.4 定量操作

ヘリウムをバイパス経由で流し, 流量を $200\text{ml}/\text{min}$ に調整する。Fig. 1 のモレキュラシーブ 5A 管 (3) を液体窒素で冷却し, チタンスポンジ管 (4) と酸化銅管 (12) をそれぞれ $750, 400^{\circ}\text{C}$ に加熱する。高周波加熱装置を作動させ, るつぼ温度を 1200°C に設定する。るつぼ温度は炉管上部にあるプリズムを通して測定する。約2時間放置して装置内の水分を除去する。あらかじめ重さを測定してある量り管2本を直列にシリコンゴム管で装置に接続し, 量り管の両端のコックを開く。コックを切り替え, キャリヤーガスが量り管 (14) に流れるようにする。20 分後, 量り管両端のコックを閉じ, 量り管を装置から取り外す。再び重さを測定して, それぞれの重量変化が 0.1mg 以下であることを確認する。重量変化が 0.1mg 以上の場合にはこの操作を繰り返す。試

料約 ($100\sim 300\text{mg}$) を量りとり, 試料投入器に入れ, 5 分間放置して混入した空気をバイパスを経由して流し出す。試料をるつぼに投入し, 20 分間固相から水素を抽出する。量り管の増量を測定して水素を定量する。なお, 定量後2本目の量り管に重量変化が認められたときは1本目の量り管を交換する。

3 実験結果及び考察

3.1 空試験

定量操作に従ったときの空試験値は水として 0.1mg 以下であった。水素含量が $1.5\text{wt}\%$ の試料 150mg を用いると, 水の生成量すなわち量り管の増量は 20mg になる。これと比較すると空試験値は小さく, 無視できるので空試験を省略することができた。

3.2 抽出温度

水素化ジルコニウムとウラン-水素化ジルコニウム (2.3) 中の水素を ($800\sim 1250^{\circ}\text{C}$) で抽出, 定量した結果をもとにしてつくった抽出曲線を Fig. 2 に示す。試料の加熱に石英で包んだ黒鉛のつぼを用いたので石英の軟化温度を考慮すると抽出温度を 1300°C 以上にした検討はできなかった。抽出温度 800°C の場合, 水素化ジルコニウム中の水素は抽出温度を 1250°C にしたときの 90% 程度抽出できたが, ウラン-水素化ジルコニウムの場合はほとんど抽出できなかった。抽出温度を ($1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$) にすると, 両者とも抽出温度に関係なく水素の定量値は一定になった。

従って, この温度範囲であれば水素を定量的に抽出できると考え, 定量操作の抽出温度は余裕を見込んで, 1200°C にすることにした。

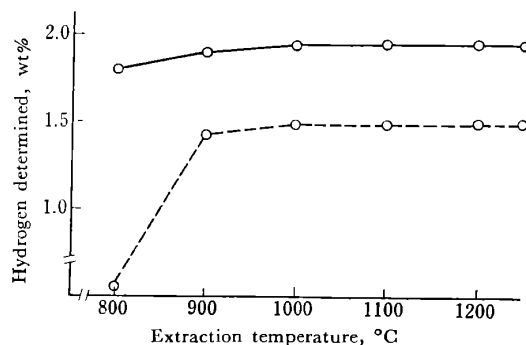


Fig. 2 Effect of temperature on the extraction of hydrogen

—○— Zirconium hydride (powder); --○-- Uranium-zirconium hydride; Extraction time: 20 min

3.3 抽出時間

ヘリウム流量 200 ml/min, 抽出温度 1200°C で抽出時間を検討した. 結果を Fig. 3 に示す. 抽出時間を 10, 20, 30, 40 分にしたとき, それぞれの定量値に差がないことから, 抽出時間を 10 分以上にすればよいことが分かり, 定量操作の抽出時間を 20 分とした. 一方, 不活性ガス抽出-ガスクロマトグラフ法でジルコニウム中の 30 ppm 程度の水素を定量するには 1100°C で, 抽出時間を (40~50) 分にする必要があるという報告がある⁴⁾. このように抽出時間に差ができた理由は, 水素を重量法で定量したため, 0.1mg 以下の水素が抽出されても重量変化として測定できないためと考えた. 水素化ジルコニウム及びウラン-水素化ジルコニウム中の水素含量が多いことを考慮すれば, 例え 0.1mg 程度の水素が試料中に残っていても, ほとんど定量値に影響しないので抽出時間は 20 分でよいと考えた.

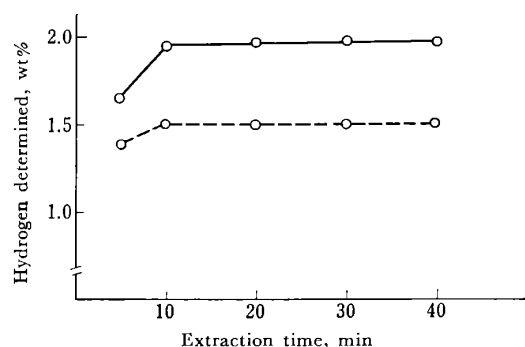


Fig. 3 Effect of time on the extraction of hydrogen

—○— Zirconium hydride (powder); - -○- - Uranium-zirconium hydride; Extraction temperature: 1200°C

3.4 回収率

抽出曲線 (Fig. 2, 3) から定量操作の抽出条件を 1200°C, 20 分と定めることができたが, この条件で水素が定量的に抽出できることを確認するため, 次のような回収実験を行った. ジルコニウム (5φ×6 mm, 水素<0.01 wt%) の表面を金属やすりでみがき, アセトン洗浄後ひょう量し, Fig. 4 に示す装置に入れた. 系内を回転ポンプ, 水銀拡散ポンプで 10⁻⁵ Torr 程度に排気した後, 液体窒素で冷却したモレキュラシーブを通して精製した水素を 200 Torr 導入し, 400°C, 15 時間加熱した. 放冷後, 再びひょう量し, 重量増加を水素の吸収量とした. なお, 吸収した水素はジルコニウム-水素系の状態図⁵⁾ から見て水素化ジルコニウムになっている. このジルコニウム中の水素を 2.4 の定量操作に従って定量し, 水素吸収量と比較した. 結果を Table 1 に示す.

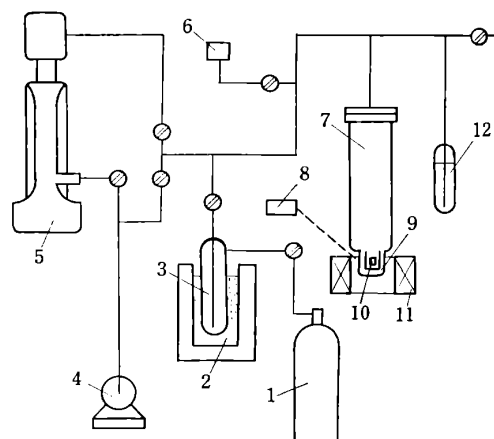


Fig. 4 Apparatus for absorption of hydrogen by zirconium

1: Hydrogen tank; 2: Liquid nitrogen; 3: Molecular sieve 5A; 4: Rotary pump; 5: Mercury diffusion pump; 6: Ionization gauge; 7: Reaction tube; 8: Pyrometer; 9: Chamber; 10: Zirconium rod; 11: Heater; 12: Mercury

Table 1 Recovery of hydrogen from absorbed hydrogen by zirconium

Weight gain ^{a)} (mg)	Water found (mg)	Hydrogen (mg)	Recovery (%)
22.0	202.1	22.5	102.3
32.8	294.3	32.7	99.7
34.5	310.4	34.5	100.0
25.4	227.7	25.3	99.6
30.5	274.5	30.5	100.0
Av. 100.3±1.1% ^{b)}			

a) Amount of hydrogen absorbed by zirconium, corresponding to $ZrH_{1.2} \sim ZrH_{1.9}$; b) Standard deviation

(100.3±1.1)% の回収率が得られ, 前記の抽出条件で水素がほぼ完全に抽出できていることが分かった. なお, ウラン-水素化ジルコニウムについて, 水素の回収実験を行わなかったが, ジルコニウム⁶⁾と比較してウラン⁷⁾中の水素の拡散係数は大きいのでウランが共存していても水素の抽出を妨害しないと考えた.

4 分析結果

2種類の水素化ジルコニウムと, ウラン-水素化ジルコニウム中の水素を定量した結果を Table 2 に示す. いずれの試料も相対標準偏差 3% 以下で水素を定量することができた. NSRR 燃料の安全性を検討するうえでは水素が相対標準偏差 3% 程度で定量できればよいといわれており, 得られた分析結果はこの種の検討に本法が有用であることを示している.

Table 2 Results of analysis

Sample	Sample weight (mg)	Water found (mg)	Hydrogen (wt%)
Zirconium hydride ^{a)} (powder)	86.7	15.0	1.92
	93.5	16.9	2.01
	90.0	15.2	1.88
	99.8	18.2	2.03
	93.2	16.2	1.93
	91.5	16.1	1.96
	116.7	20.3	1.93
Av. 1.95 ± 0.05^d wt%			
R.S.D. ^{e)}			2.6%
Zirconium hydride ^{b)} (block)	194.0	37.2	2.13
	145.5	28.0	2.14
	143.1	26.9	2.09
	80.9	15.3	2.10
	139.2	26.6	2.12
	138.0	26.3	2.12
	146.0	27.9	2.12
Av. 2.12 ± 0.02 wt%			
R.S.D.			1.0%
Uranium-zirconium hydride ^{c)} (block, U : 12 wt%)	177.5	24.1	1.51
	340.5	46.1	1.50
	364.2	48.4	1.48
	224.6	30.4	1.50
	372.3	49.5	1.48
	422.0	56.4	1.49
	181.5	24.2	1.48
Av. 1.49 ± 0.02 wt%			
R.S.D.			1.3%

a) Commercial grade; b) Used as neutron moderator of NSRR;
c) Used as fuel of NSRR; d) Standard deviation; e) Relative standard deviation

5 結 言

(1) 水素化ジルコニウム及びウラン-水素化ジルコニウム中の水素の抽出曲線から抽出条件を決めた。

(2) 上記条件で水素が定量的に抽出できることを水素の回収実験によって確認した。

(3) この方法は NSRR 燃料の安全性を確認するのに有用と考える。

終わりに、本稿をまとめるに当たり、御助言をいただいた日本原子力研究所安全工学部塩沢周策氏に感謝します。

(1975 年 10 月, 本会第 24 年会において一部発表)

文 献

- 1) 齊藤伸三, 塩沢周策, 山崎 了, 那須昭一, 藤城俊夫, 塩沢憲一: JAERI-M 6021, 1 (1975).
- 2) L. C. Covington, et al.: "*Determination of Gaseous Elements in Metals*", Edited by L. M. Melnick, et al., p. 595 (1974), (John Wiley & Sons, Inc.,

New York).

- 3) Ref. 2), p. 302.
- 4) 後藤秀弘, 細谷 稔: 金属誌, **35**, 16 (1971).
- 5) J. W. Raymond, : NAA-SR-9374 (1964).
- 6) B. Lustman, F. Kerze, Jr.: "*The Metallurgy of Zirconium*", p. 607 (1955), (McGraw-Hill Book Company, Inc.).
- 7) A. N. Holden: "*Physical Metallurgy of Uranium*", p. 156 (1958), (Addison-Wesley Publishing Company, Inc.).

☆

Determination of hydrogen in zirconium hydride and uranium-zirconium hydride by inert gas extraction-gravimetric method. Akira HOSHINO and Shuichi Iso (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

An inert gas extraction-gravimetric method has been applied to the determination of hydrogen in zirconium hydride and uranium-zirconium hydride which are used as neutron moderator and fuel of nuclear safety research reactor (NSRR), respectively.

The sample in a graphite-enclosed quartz crucible is heated inductively to 1200°C for 20 min in a helium stream. Hydrogen liberated from the sample is oxidized to water by copper(I) oxide-copper(II) oxide at 400°C, and the water is determined gravimetrically by absorption in anhydrous. The extraction curves of hydrogen for zirconium hydride and uranium-zirconium hydride samples are shown in Figs. 2 and 3. Hydrogen in the samples is extracted quantitatively by heating at (1000~1250)°C for (10~40) min.

Recoveries of hydrogen in the case of zirconium hydride were examined as follows: a weighed zirconium rod (5 φ×6 mm, hydrogen <0.01 wt%) was placed in a chamber shown in Fig. 4. The chamber was evacuated to 10⁻⁵ Torr. After the chamber was filled with purified hydrogen to 200 Torr, the rod was heated to 400°C for 15 h, and again weighed to determine the increase in weight. Hydrogen in the rod was then determined by the proposed method. The results are in excellent agreement with the increase in weight as shown in Table 1.

Analytical results of hydrogen in zirconium hydride samples and an uranium-zirconium hydride sample are shown in Table 2.

(Received Mar. 6, 1976)

Keywords

Gravimetric method

Hydrogen determination

Inert gas extraction

Uranium-zirconium hydride

Zirconium hydride