

ZrCo 기반 저장용기로부터 삼중수소 공급을 위한 수소 방출에 대한 수치해석적 연구 (II)

유하늘¹ · 조아래¹ · 광건희¹ · 윤세훈² · 장민호² · 강현구² · 주현철^{1†}
¹인하대학교 기계공학과, ²국가핵융합연구소

A Numerical Investigation of Hydrogen Desorption Reaction for Tritium Delivery from Tritium Storage Based on ZrCo

HANEUL YOO¹, ARAE JO¹, GEONHUI GWAK¹, SEIHUN YUN², MINHO CHANG²,
HYUNGOO KANG², HYUNCHUL JU^{1†}

¹School of Mechanical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun, Namgu, Incheon 402-751, Republic of Korea

²National Fusion Research Institute, Gwahangno 113, Yuseong-gu, Daejeon-city 305-806, Republic of Korea

Abstract >> In this paper, a three-dimensional hydrogen desorption model is applied to a thin double-layered annulus ZrCo hydride bed and validated against the temperature evolution data measured by Kang et al.¹⁾ The present model reasonably captures the bed temperature evolution behavior and the 90% hydrogen discharging time. In addition, the performance of thin double-layered annulus bed is evaluated by comparing with a simple cylindrical bed using hydrogen desorption model. This study provides multi-dimensional contours such as temperature and H/M atomic ratio in the metal hydride region. This numerical study provides fundamental understanding during hydrogen desorption process and indicates that efficient design of the metal hydride bed is critical to achieve rapid hydrogen discharging performance. The present three-dimensional hydrogen desorption model is a useful tool for the optimization of bed design and operating conditions.

Key words : ZrCo metal hydride(지르코늄코발트 금속수소화물), Hydrogen desorption(수소탈장), Heat transfer(열전달), Hydrogen storage(수소저장), Numerical simulation(수치시뮬레이션)

Nomenclature

C : rate constant, s⁻¹
c_p : specific heat, J·(kg·K)⁻¹
E : activation energy, J·(mol)⁻¹
H/M : hydrogen to metal atomic ratio
ΔH : reaction heat of formation, J·(kg)⁻¹

ΔS : entropy change, J·(kg·K)⁻¹
h : heat transfer coefficient, W·(m²·K)⁻¹
(H/M) : Hydrogen to Metal atomic ratio
K : permeability, m²
k : thermal conductivity, W·(m·K)⁻¹
M : molecular weight, kg·mol⁻¹
P : pressure, Pa
R : universal gas constant, 8.314 J·(mol·K)⁻¹
t : time, s
T : temperature, K
 \vec{u} : velocity vector, m·s⁻¹

[†]Corresponding author : hcju@inha.ac.kr

[접수일 : 2013.1.28 수정일 : 2013.2.12 게재확정일 : 2013.2.28]

Copyright © 2013 KHNES

Greek letters

τ	: shear stress, $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
ϵ	: porosity
μ	: dynamic viscosity, $\text{kg}\cdot(\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$
ρ	: density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Superscripts

g	: gas phase
s	: solid phase
eff	: effective value

Subscripts

d	: desorption
emp	: empty
eq	: equilibrium
h	: heating-
out	: outlet
m	: mass equation
sat	: saturation
ref	: reference value
T	: energy equation
u	: momentum equation
0	: initial

1. 서 론

ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor) 핵융합 연료주기는 토카막 배출가스 처리과정(Tokamak Exhaust Process, TEP), 수소동위원소 분리시스템(Isotope Separation System, ISS), 수소동위원소 저장 및 공급시스템(Storage and Delivery System, SDS)을 거쳐 다시 토카막에 공급된다²⁾. 이러한 연료주기 중 SDS는 용기의 가열(heat-up), 수소동위원소의 공급(delivery), 용기의 냉각(cool-down), 수소동위원소의 저장(storage) 이렇게 크게 4가지 단계로 이루어져있다. 원활한 SDS의 작동을 위해서는 수소동위원소의 저장 속도, 공급 속도뿐만 아니라 저장을 하기 위한 온도까지의 냉각속도, 공급을 하기

위한 온도까지의 가열속도가 중요하다.

금속수소화물에서의 수소 저장 및 방출은 각각 발열반응(exothermic reaction), 흡열반응(endothermic reaction)으로 용기의 디자인 및 작동조건이 수소 저장-공급 성능에 큰 영향을 미친다. 이렇게 금속수소화물에서 수소 저장 및 공급 시 나타나는 현상에 대한 이해를 돕기 위하여 많은 이론적 연구가 진행되어왔다^{3,4)}. 하지만 이러한 연구들의 대부분은 수소 저장에 관하여 서술하였으며 수소 방출에 초점을 맞춘 연구는 많지 않다. Wang 등⁵⁾은 2차원 수소 흡-탈장 모델을 개발하였고 실험결과와 비교를 통하여 개발한 모델을 검증하였다. 해당연구를 통하여 수소 탈장 반응 시 같은 반응속도를 가지고 있다면 금속수소화물의 열전도도가 높을수록 외부와의 활발한 열 교환으로 인하여 더욱 빠른 수소 방출이 가능해질 것이라고 예측하였다. Mellouli 등⁶⁾은 효율적인 수소 저장 및 방출을 위하여 각기 다른 열교환 방식을 갖는 세가지 종류의 용기를 제안하였다. Mellouli 등에 의해 개발된 모델을 이용하여 각 용기에서의 수소 저장 및 방출 성능을 비교/분석함으로써 열교환방식이 용기의 성능에 큰 영향을 미치는 것을 밝혀냈다. 하지만 이러한 연구들은 수소저장을 위한 합금인 LaNi계열과 Mg계열의 금속에서 이루어졌으며 개발한 모델의 대부분은 2차원을 모델이며 완벽하게 검증되지 않았다. 검증한 경우 단지 온도와의 비교를 통해 검증하였을 뿐 수소 방출속도를 비교하지는 않았다.

본 연구에서는 수소 방출 시 나타나는 주요 열 및 물질전달 매커니즘(mechanism)을 고려하여 ZrCo 기반 금속수소화물에서의 3차원 수소 탈장 모델을 개발하였다. 개발된 모델을 Kang 등¹⁾에 의해 측정된 온도, 방출시간과 같은 실험데이터와 비교/분석함으로써 모델의 정확성을 검증하였고 디자인한 용기를 평가하기 위하여 동일부피의 원통형용기와의 방출성능을 비교하였다. 또한 개발한 모델을 통하여 용기내의 온도 및 H/M 원자비 분포와 같은 결과를 확인하였다. 본 연구는 용기형상의 설계 및 최적의 작동조건 도출에 기여할 것으로 기대된다.

2. ZrCo 수소 탈장 모델

2.1 모델 가정

본 연구에서 개발된 금속수소화물에서의 수소 탈장 모델은 탈장반응으로 인한 열 및 물질전달 과정을 포함하며 모델 적용을 위한 가정은 다음과 같다. (1) 수소는 이상기체로 가정함. (2) 용기 내의 금속수소화물은 동종 다공성 미디어(media)로 가정함. (3) 금속수소화물과 기체 수소기체 사이에는 국부적 온도평형임. (4) 수소 흡·탈장동안 금속수소화물의 부피팽창은 무시함. (5) 금속수소화물의 공극률, 기체 투과도, 열전도도와 같은 물성치는 탈장반응 동안 일정함.

2.2 지배방정식 및 생성항

본 연구에서 개발된 수소 탈장반응 모델은 질량(mass), 운동량(momentum), 에너지(energy) 보존법칙에 의해 표현된다.

질량 보존식 :

수소 :

$$\frac{\partial \varepsilon \rho^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g \vec{u}) = -S_m \quad (1)$$

금속 :

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial \rho^g}{\partial t} = S_m \quad (2)$$

모멘텀 보존식 :

$$\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial \rho^g \vec{u}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\rho^g \vec{u} \vec{u}) \right] = -\nabla P + \nabla \cdot \tau + S_u + \rho^g \vec{g} \quad (3)$$

에너지 보존식 :

$$\frac{\partial \bar{\rho} c_p T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g c_p^g \vec{u} T) = \nabla \cdot (k^{eff} \nabla T) + S_T \quad (4)$$

Table 1 Source terms and effectiveness values in each conservation equations

mass	$S_m = C_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \left(\frac{P^g - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho^s - \rho_{emp}^s)$	(5)
momentum	$S_u = -\left(\frac{\mu}{K}\right) \vec{u}$	(6)
thermal energy	$S_T = S_m [\Delta H - T(c_p^g - c_p^s)]$	(7)
	$\bar{\rho} c_p = (1-\varepsilon) \rho^s c_p^s + \varepsilon \rho^g c_p^g$	(8)
	$k^{eff} = (1-\varepsilon) k^s + \varepsilon k^g$	(9)

각 보존식에 나타나 있는 생성항들을 Table 1에 정리하였다. 본 탈장모델에 나타나있는 보존식에 관한 자세한 설명은 기존 연구⁷⁾에 나타나 있으므로 본 연구에서는 간략히 서술하였다.

2.3 초기 / 경계조건 및 모델 구현

수소 탈장을 위한 초기상태는 열역학적 평형을 이루고 있다고 가정하였다.

$$T = T_0, P = P_0, \rho^s = \rho_0^s \quad (10)$$

여기서 ρ_0^s 는 수소가 금속수소화물에 흡장이 되어 있는 상태의 밀도를 말한다.

또한 용기 외벽에서의 가열효과에 의한 경계조건은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-k^{eff} \frac{\partial T}{\partial n} = h(T - T_h) \quad (11)$$

지금까지 기술한 금속수소화물의 수소 탈장 모델은 상용 전산유체(computational fluid dynamics, CFD) 패키지(STAR-CD)를 이용하여 각 수치 셀의 수렴조건을 레지듀얼(residual) 10^{-6} 이하로 적용하여 실행되었으며, 지배방정식과 이와 관련된 생성항들은 유저 서브루틴(user subroutine)기능을 이용하여 코드화되었다.

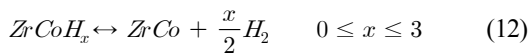
Table 2 Thermal properties of the ZrCo and ZrCo hydride and initial/boundary conditions for hydrogen desorption

Description	Value
Rate constant, C_d	0.04 s^{-1}
Activation energy, E_d	$13000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Specific heat of hydrogen gas, C_p^g	$14.890 \text{ kJ}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
Specific heat of the metal, C_p^s	$0.630 \text{ kJ}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
Thermal conductivity of hydrogen gas, k^g	$0.351 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
Thermal conductivity of the metal, k^s	$4.2 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
Porosity of the metal, ϵ	0.629
Permeability of the metal, K	10^{-8} m^2
Heat transfer coefficient, h	$1652 \text{ W}(\text{m}^2\cdot\text{K})^{-1}$
Hydrogen-free metal density, ρ_{emp}^s	7620 kg m^{-3}
Saturated metal density, ρ_{sat}^s	7712.7 kg m^{-3}
Initial temperature	$350 \text{ }^\circ\text{C}$
Outlet pressure	2000 Pa
Heating temperature, T_h (desorption)	$350 \text{ }^\circ\text{C}$

3. 결과 및 논의

본 연구에서는 개발된 수소 탈장 모델을 ZrCo 기반의 수소저장용기에 적용하여 수소 탈장 시 나타나는 현상에 대하여 연구하였다.

ZrCo 수소 탈장 반응식을 식 (12)에 나타내었다.



Part 1⁸⁾에 서술하였듯이 Kang¹⁾등에 의한 실험에서 ZrCo 금속수소화물에 저장된 수소의 평균적인 H/M 원자비는 1.8이다. 실험과의 비교를 통하여 모델을 검증하기 위하여 본 연구에서 식 (12)의 x 를 1.8로 가정하였다. 수소 탈장 시물레이션을 위한 물성치 및 경계조건을 Table 2에 나타내었다.

ZrCo는 평형압력이 낮은 H/M 원자비에서 온도에

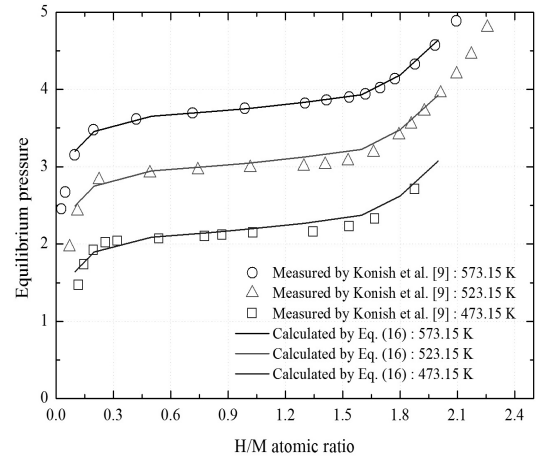


Fig. 1 Equilibrium pressure as a function of the H/M atomic ratio and temperature for hydrogen desorption on ZrCo: symbols measured by Konish et al.⁹⁾ and solid lines calculated by Eq. (13)

대한 영향보다 H/M 원자비에 대한 영향이 더욱 큰 특성을 가지고 있다. 본 연구에서는 보다 정확한 모사를 위해서 평형압력을 온도와 H/M 원자비의 함수로 정의하였고 Konish 등⁹⁾에 의해 측정된 평형압력을 7차 다항식으로 근사하였다. 평형압력 계산에 사용한 계수들을 Table 3에 정리하였다. 식(13)을 이용하여 계산한 평형압력과 Konish 등⁹⁾에 의해 측정된 평형압력을 Fig. 1에 비교하였다.

$$\begin{aligned}
 P_{eq} &= \exp\left(\frac{\Delta H}{R^g T} - \frac{\Delta S}{R^g}\right) \\
 &= \left(a_0 + \sum_{x=1}^n a_x \left(\frac{H}{M}\right)^x\right) \times \exp\left(\frac{\Delta H}{R^g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)
 \end{aligned} \quad (13)$$

Fig. 2는 삼중수소를 저장하기 위한 저장용기의 형상이다. 해당 용기는 얇은 두 개의 ZrCo 층으로 이루어져 있는 형상으로 이에 관한 자세한 설명은

Table 3 Coefficients for calculating the equilibrium pressure at desorption process

Desorption							
a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
-242.095	3728.572	-16673.0	41866.56	-65004.3	65867.29	-44522.4	19703.34

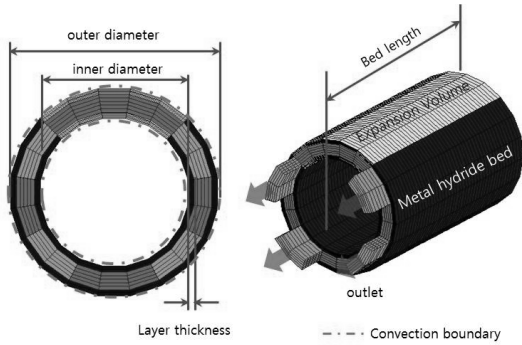


Fig. 2 Mesh configuration of the thin double-layered annulus hydrogen storage vessel

Kang 등¹⁾의 논문을 참고하기 바란다.

Fig. 3는 수소 탈장반응 동안 실험적으로 측정된 온도와 모델을 이용하여 계산한 결과를 비교한 그림이다. 반응초기 높은 온도와 H/M 원자비로 인하여 활발한 탈장반응을 하게 되고 이에 따라 온도가 급격히 감소하게 된다. 하지만 시간이 지남에 따라 외벽에서의 가열효과로 인하여 온도가 상승하는 것을 알 수 있다. 또한 H/M 원자비 1.8 기준 90%탈장되는 시간이 실험에서는 약 18분으로 측정되었고 개발된 모델을 통해서서는 19.6분으로 예측되었다. 용기 내부의 온도변화와 90% 탈장도달속도가 실험에서 측정

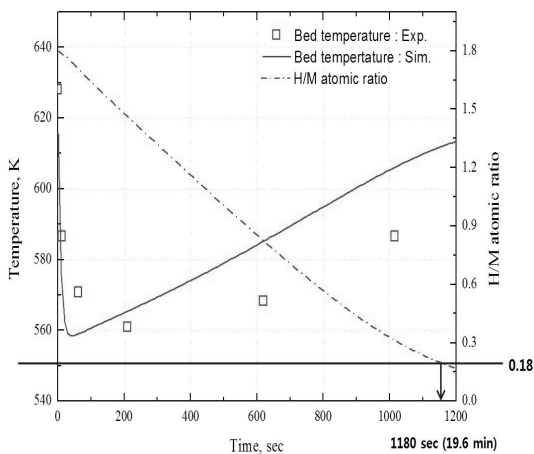


Fig. 3 Comparison between the measured (symbols) and calculated bed temperature (line) evolution profile during hydrogen desorption process in the thin double layered annulus bed

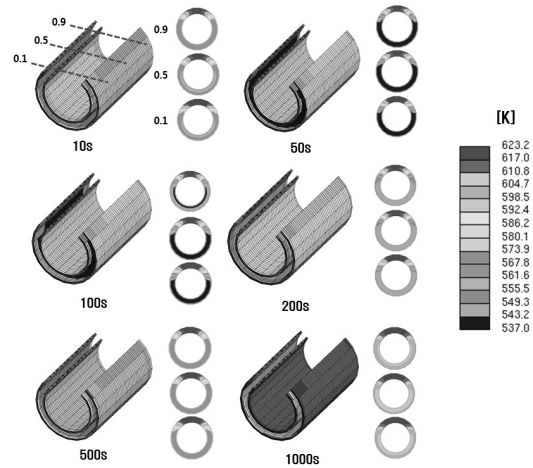


Fig. 4 Temperature contours of the thin double-layered annulus hydrogen storage at 10s, 50s, 100s, 200s, 500s and 1000s

한 결과와 모델에 의해 예측된 결과가 비슷하게 나타난 것으로 보아 개발된 모델이 수소 탈장반응 동안 용기 내부에서 일어나는 현상을 일정부분 예측했음을 알 수 있다. 하지만 실험결과와 예측 결과가 정확하게 일치하지는 않는데 이는 $ZrCoH_5$ 가 탈장하면서 나타나는 체적의 변화를 무시하였기 때문에 나타나는 오차인 것으로 보인다.

Fig. 4는 두 개의 ZrCo층에서 시간에 따른 3차원 온도분포를 나타낸 그림이다. Fig. 3에서 확인했던 것과 마찬가지로 격렬한 탈장반응으로 인하여 반응 초기에는 온도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있으나 시간이 지남에 따라 외벽에서의 가열효과로 인하여 용기 외벽의 온도가 올라가는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 두 개의 ZrCo 층에서 시간에 따른 3차원 H/M 원자비 분포를 나타낸 그림이다. 반응초기 균일한 온도, H/M 원자비를 띄기 때문에 용기 전체에서 균일하게 탈장반응이 일어나지만 시간이 지남에 따라 벽면에서의 가열로 벽면부근의 평형압력이 용기 중심부에 비해 높아지게 되고 이에 따라 벽면부근에서의 수소 탈장이 활발히 유도되는 것을 알 수 있다. 하지만 ZrCo층이 매우 얇게 설계되어있기 때문에 벽면과 용기 중심부에서 큰 H/M 원자비 편차를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

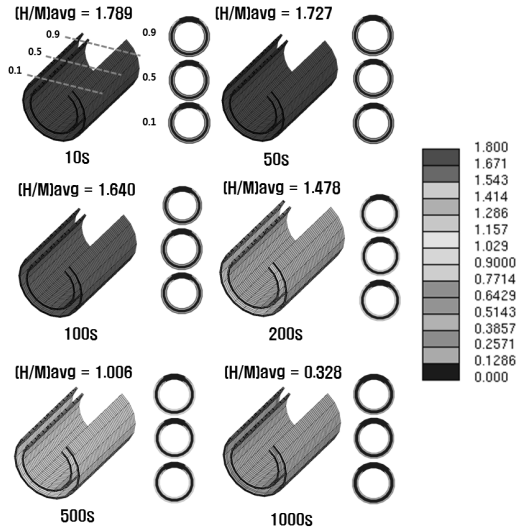


Fig. 5 H/M atomic ratio contours of the thin double-layered annulus hydrogen storage at 10s, 50s, 100s, 200s, 500s and 1000s

설계한 용기의 탈장성능을 평가하기 위하여 기존 용기와 동일한 길이와 부피를 원통형 용기를 제작하였다. 또한 동일한 양의 ZrCo를 도메인으로 설정하였다. 설계한 용기의 개략도를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 7은 탈장반응 동안 두 개의 얇은 층으로 이루어진 용기와 원통형 용기의 평균 온도와 H/M 원자비를 비교한 그림이다. 얇은 층으로 이루어진 용기의 경우 반응초기 온도가 약 558K까지 감소하는 반면 원통형용기는 상대적으로 용기중심부에서는 가열효과가 나쁘기 때문에 온도가 약 534K까지 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 온도의 상승률 역시 얇은 층으로 이루어진 용기가 더욱 큰 것을 알 수 있다. H/M 원자비를 1.8으로 기준했을 때 약 90%까지 탈장하는

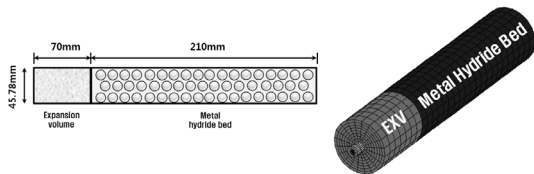


Fig. 6 Schematic geometry and mesh configuration of the cylindrical metal hydride bed for comparing the desorption performance

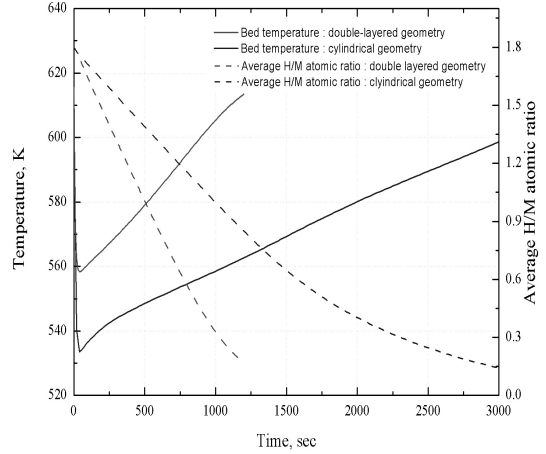


Fig. 7 Comparison of the temperature (solid line) and H/M atomic ratio (dashed line) evolution profiles between the thin double layered annulus bed and cylindrical bed

데 걸린 시간이 원통형 형상의 경우 약 46분으로 예측되어 기존 형상(19.6분)에 비해 느린 수소 방출속도를 띄는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 원통형용기에서 시간에 따른 3차원 온도 분포 및 H/M 원자비 분포를 나타낸 그림이다. Fig. 4에서 설명한 것과 마찬가지로 반응초기 탈장반응으로 인하여 용기의 온도가 급격히 감소하지만 시간이

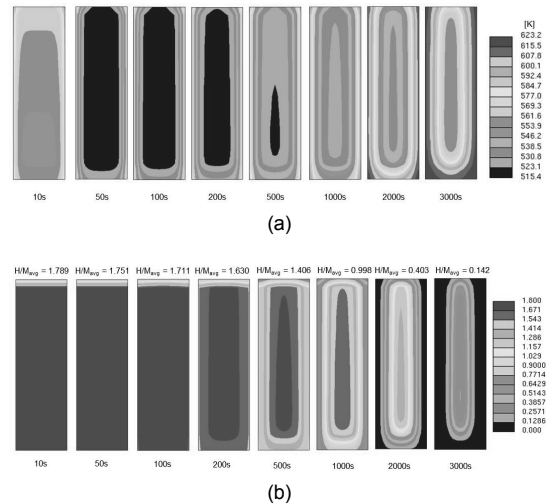


Fig. 8 Temperature (a) and H/M ratio (b) contours in a cross section of the cylindrical hydrogen storage at eight stage (10s, 50s, 100s, 200s, 500s, 1000s, 2000s, 3000s)

지남에 따라 용기 외벽에서의 가열로 인하여 용기 외벽부근의 온도가 상승하는 것을 Fig. 8 (a)에서 확인할 수 있다. 하지만 두 개의 얇은 층으로 이루어진 용기와는 달리 원통형용기는 용기 중심부분과 벽면 부근에서의 가열효율이 다르기 때문에 용기 중심부와 외벽의 온도 편차가 큰 것을 알 수 있다. 이로 인해 용기 외벽에서 탈장반응이 우선적으로 일어나게 되고 용기 중심부에서는 탈장반응이 서서히 일어나 중심과 외벽의 H/M 원자비 편차가 크게 나타난다. 3000초의 경우 외벽부근에서는 이미 탈장반응이 모두 종료되었고 오직 용기 중심부에서만 탈장반응이 일어나는 것을 Fig. 8 (b)를 통해 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 ZrCo 금속수소화물 기반의 수소저장용기에서 수소 탈장 시 나타나는 열 및 물질전달 현상을 고려한 3차원 수소 탈장 모델을 개발하였다. Kang 등¹⁾에 의해 측정된 용기 내부의 온도 변화와 수소 탈장 도달시간을 모델에 의해 계산된 결과와 비교하여 개발된 모델의 정확성을 검증하였다. 또한 개발된 모델을 이용하여 설계한 용기와 동일한 부피를 갖는 ZrCo 원통형용기와 탈장성능을 비교하였다. 수소 탈장 시물레이션을 통해 나타난 주요 열 및 물질 전달현상을 아래에 정리하였다.

- 1) 수소 방출과정은 흡열반응으로 반응초기에는 높은 온도와 H/M 원자비로 인하여 활발한 반응이 일어나 온도가 급격히 감소한다. 하지만 시간이 지남에 따라 용기 외벽에서의 가열로 인하여 용기 외벽부근의 온도가 높아지게 된다. 이로 인해 외벽부근에서의 탈장반응이 우선적으로 일어나게 되나 얇은 층으로 설계되어져 있기 때문에 용기 중심부와 외벽에서 큰 H/M 원자비 차이를 띠지는 않는다.
- 2) 1.8의 H/M 원자비 기준으로 90%까지 탈장하는데 소요되는 시간은 약 19.6분으로 예측되었는데 이는 실험에서 측정된 18분과 근사한 결과이다.
- 3) 원통형 용기의 경우 두 개의 얇은 층으로 이루어진 용기에 비해 용기 중심부와 외벽부근의 가열 차이가 크기 때문에 용기 내부에서의 온도 불균일정도가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 상대적으로 용기의 온도 상승이 늦기 때문에 90% 탈장 도달시간 역시 46분으로 얇은 이중층으로 이루어진 용기에 비해 늦게 나타나는 것을 알 수 있다.

이와 같이 빠른 수소 방출을 위해서는 용기의 최적화된 설계가 필요함을 알 수 있다. 본 연구를 통해 개발된 모델은 수소 탈장 시 나타나는 현상에 대한 이해를 도와 용기의 디자인 및 작동변수 최적화에 도움을 줄 것으로 기대된다.

후 기

This research was supported by National Fusion Research Institute of Korea through the ITER Project contract.

참 고 문 헌

1. H. G. Kang, S. Cho, M. K. Lee, S. H. Yun, M. H. Chang, H. Chung, D. S. Koo, K. M. Song and D. Kim, "Fabrication and test of thin double-layered annulus metal hydride bed", Fusion Engineering and Design, Vol. 86, 2011, pp. 2196-2199.
2. K. M. Song, S. H. Sohn, H. Chung, S. H. Yun, K. J. Jung, "Tritium Fuel Cycle of the International Thermonuclear Experimental Reactor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, 2012, pp. 595-603.
3. A. K. Phate, M. P. Maiya, S. S. Murthy, "Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32, 2007, pp. 1969-1981.
4. F. Askri, M. B. Salah, A. Jemni, S. B. Nasrallah,

- “Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 897-905.
5. Y. Wang, F. Yang, X. Meng, Q. Gou, Z. Zhang, I. S. Park, S. Kim and K. J. Kim, “Simulation study on the reaction process based single stage metal hydride thermal compressor”, Vol. 35, 2010, pp. 321-328.
 6. S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni and S. Ben Nasrallah, “Numerical study of heat exchanger effects on charge/discharge times of metal-hydrogen storage vessel”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 3005-3017.
 7. K. Kang, J. Nam, H. Yoo, H. Ju, “Numerical Study of Hydrogen Desorption in a Metal Hydride Hydrogen Storage Vessel”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, 2011, pp. 363-371.
 8. H. Yoo, S. Yun, M. Chang, H. Kang, H. Ju, “A Numerical Investigation of Hydrogen Absorption Reaction Based on ZrCo for Tritium Storage (I)”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, 2012, pp. 448-454.
 9. S. Konishi, T. Nagasaki and K. Okuno, “Reversible disproportionation of ZrCo under high temperature and hydrogen pressure”, *J. Nuclear Materials*, Vol. 223, 1995, pp. 294-299.