



Title	高温材料と核燃料およびグラファイトとの両立性
Author(s)	村岡, 進
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2282
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高温材料と核燃料および
グラファイトとの両立性

昭和 5 2 年

村 岡 進

目 次

緒 言	1
1. 序 論	2
1.1 両立性	2
1.2 拡 散	3
1.2.1 現 象	3
1.2.2 拡散の数学的解析	3
1.2.3 拡散の機構と型	9
1.2.4 拡散係数の測定法	13
文 献	15
2. 予備考察	16
2.1 Ta炭化物中の炭素の拡散	16
2.2 Taとセラミック燃料の両立性	22
2.3 耐熱合金の浸炭現象	27
文 献	34
3. Taとグラファイトの両立性	36
3.1 序 言	36
3.2 実験方法	38
3.3 実験結果と考察	38
3.4 結 論	56
文 献	57
4. Taと UO_2 , UCとの両立性	58
4.1 序 言	58
4.2 実験方法	58
4.3 実験結果と考察	63
4.4 結 論	71
文 献	73
5. Hastelloy Xとグラファイトの両立性	74
5.1 序 言	74
5.2 実験方法	75
5.3 実験結果と考察	78
5.4 結 論	87
文 献	89
6. 総 括	90
謝 辞	94
発表論文	95

緒 言

石油をはじめとする従来の化石燃料の枯渇が予想されるため、世界的に新しいエネルギー開発の機運が高まってきている。中でも原子力エネルギーは特に注目をあび、その有効利用を図るため多くの開発研究が続けられている。原子力発電はそのシステムが高速増殖炉、高温ガス炉ひいては核融合炉など、従来の軽水炉に比べ高温、高出力密度化の傾向を有し、その為その構造材や構成材はより厳しい環境条件下での使用に耐えることが要求される。

本論文は JMTR^(*) におけるキャプセル照射、ループ照射に関して生ずる問題として、金属と核燃料および金属とグラファイトとの両立性について、実用的見地に立って炉外で行なった研究をまとめたものである。

内容は大きく分けて高融点金属である Ta とグラファイト、Ta と UO_2 、UC 燃料および実用耐熱合金である Hastelloy X とグラファイトの両立性の3つからなっている。

両立性の概念は広義に解釈すれば、材料とそれを取りまく環境との反応をすべて含むものであるが、ここでは主として、固体-固体間の反応について言及する。

両立性とは対象となっている材料や燃料の相互反応が起こるか否か、そして反応に係わる元素の供給、移動速度が実用上問題となるものかどうか、更に言えば反応によってもたらされる当該材料、燃料の物性変化が工学的にいかなる意味をもつかどうかの尺度を表わす言葉として使われているが、この厳密な定義づけは難しく常にあいまいさがつきまとう。しかし、両立性が物質同士の反応によってもたらされる材料、燃料等の物性の変化を問題とする以上、拡散の研究や相変態の研究等がその基礎的知見を与えることは論をまたない。

本研究においては、まず Ta-グラファイトの固体-固体反応から Ta の浸炭現象について考察を行ない、Ta-UC の両立性に関する基礎的知見を得ることを試みた。Ta- UO_2 、UC の両立性は実用的見地に立ってとらえた。Hastelloy X については実用温度での浸炭挙動を解明すると共に、その置かれる環境の効果について考察を加えた。

*) Japan Materials Testing Reactor

1. 序 論

1.1 両立性

両立性あるいは共存性 (Compatibility)(*) とは「2種類以上の材料を互いに接触状態においたとき生ずる両者の化学反応や相互拡散などによる侵食の程度が実用上耐えうるかどうかをはかる工学的尺度」と言われる位に実用的な概念である。

一般的に、固体と固体とが反応する場合、まず2相の接している部分を通して、1相から他相への物質移動が生じ、両相の反応により反応生成物層ができ、それがさらに拡大するためには、それを通して反応物が拡散侵入する物質輸送が行われなくてはならない。これらの反応機構において、反応速度は反応物と反応生成物の境界層の移動によって決定される。このように両立性を論ずるには、化学反応、熱力学、材料の構造、相状態そして物質の移動(拡散)など多岐にわたる知見が必要とされる。

具体的に、炭化物、窒化物燃料のように活性な化合物にとっては、両立性は実用上大きな問題となってくる。

この種の両立性は、まず核燃料の化合物としての化学的安定性と、被覆材との反応により生成された反応生成物の安定性の比較が一つの目安となる。つまり、反応生成物の方が熱力学的に安定であれば、その固体どうしの反応は進むであろう。そして、固体の反応が三元以上の金属間化合物をつくる場合において、そのうちの二元の金属間化合物の生成が考えられるときは、その生成自由エネルギー分だけ反応は進み易くなると考えられる。

反応が熱力学的には起こり得るものであっても、その反応が実際に進行するにはあるエネルギー障壁を越える必要がある。一般に、固体内の諸変化や界面反応は活性化過程を想定した場合、速度論として知られている指数関数的な温度依存性を持ついわゆる Arrhenius の式で表現することができる。反応速度を K としたとき一般的に

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

なる関係式で表現される。

ここで、 K_0 は温度に無関係で物質によって決まる係数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 Q は経験的活性化エネルギーである。

Q の値はふつう $10 \text{ kcal/mol} \sim 100 \text{ kcal/mol}$ である。したがって、Arrhenius の式から、実用温度付近で温度が 10°C 上昇すると反応速度は約2倍になることがわかる。

*) 両立性は広くは材料とそれに係わる環境との反応を含める言葉であるが、ここでは2種の固体間の変化という狭い意味に限定する。

このようにごく大ざっぱに見ても、固体内反応や界面反応において温度の影響は非常に大きいものである。

固体-固体反応において、いくつもの段階が連続しているような反応の速度は最も遅い段階で制御を受ける。ここで問題にするような高温固相反応を律速するもの(律速過程)は拡散であることが経験的に知られており、拡散現象の把握は両立性評価には必須の条件であると云える。

物質中の原子の移動に関しては基本的には拡散対を使つての実験から拡散係数を求めることで解析することができる。この拡散係数、反応速度、反応層厚さ、時間、そして濃度の総合的關係の中で反応層深さは \sqrt{Dt} の関数として表わされ、この値が実用的な概念として両立性をはかる情報を与えてくれる。ここで、 D は拡散係数、 t は反応時間である。

1.2 拡散

1.2.1 現象

拡散は物質中を物質が運ばれてゆく現象である。その駆動力は常に熱力学的に解析することができる。つまり、拡散によつて物質中の自由エネルギーの傾斜は減少することになり、これは原子的尺度でみるならば無秩序な原子の移動の差引きの結果として生じる。

拡散現象は歴史的には19世紀初めに気体同士の混合現象として発見されたと云われている。その後、気体や液体中での拡散に関する研究が行われ、1855年に至つてAdorf Fickによつて拡散の数学的記述としての理論が確立された。彼の理論はきわめて普遍的なもので、1950年頃からの固体における拡散の研究の発展の中で、現在においてもその正当性は全く失われていない。固体中の原子やイオンの拡散に関する研究は、いわゆる固体理論(相転移、析出、クリープ、焼結、結晶成長、酸化、浸炭、固体-固体反応などに関する基礎理論)の研究に密接に関連づけられるものである。

更に固体中の拡散の研究によつて結晶中の格子欠陥、特に点欠陥の挙動および結晶中の原子間結合力に関する有用な知見を得ることができる。すなわち結晶格子中に存在する点欠陥として空孔を考えると、熱振動により、ある確率で空孔と隣接原子の位置交換が行われる。このように点欠陥の濃度や移動の機構を理論的に原子の拡散係数やその温度依存性と関連づけることができるので、拡散の研究がしばしば点欠陥研究の手段とされている。

結晶中に格子欠陥が存在しなければ、あるいは存在しても点欠陥が動かないなら、原子の拡散や固相反応等の物質輸送は起こり得ない。どんな結晶の中でも拡散は進行しているのであるが、それが認識されるにはある程度以上の頻度で点欠陥が移動しなければならない。

1.2.2 拡散の数学的解析

固体中の拡散に関する法則性は本質的には流体におけるそれと同じである。拡散の法則性についてはまず流体について見い出された。濃度が不均質な系において、その濃度分布を均質化する方向に物質が移動する現象が拡散である。

いま最も簡単な例として、Fig. 1-1に示すような濃度勾配を有する拡散系を考える。ここで拡散物質は定常状態において、 X 軸の方向に流れてゆく。つまり、この図において拡

散する成分の流束 J_x は左から右に向って正であり、濃度勾配 $\frac{\partial C}{\partial x}$ は負である。この時の J_x と $\frac{\partial C}{\partial x}$ の関係について経験則として次式が成立している。

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 D は拡散係数と呼ばれ、 cm^2/sec の次元を持つ。この式は "Fick の第 1 法則" として知られているものである。第 1 法則はそれぞれの位置における濃度 C が時間に依らずに一定となった状態、すなわち定常拡散流に対して適用すれば D を決定するのに用いることができるが、固体中での拡散では定常状態を得るのが難かしいため、第 1 法則のみを用いて D を決定する手法は殆んど適用できない。

定常状態が成り立たず、ある位置での濃度 C が時間とともに変化している場合は (1) から導かれる次式で、拡散の時間的経過に伴う濃度分布が表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

これは "Fick の第 2 法則" と呼ばれている。

(2) 式と同じ形の方程式は熱や質量の移動に関する実際的な問題によくでてくる。(2) 式の場合、濃度 C は距離 x 、時間 t および D によって変化する。 D が濃度 (従って x にも) に依存しないならば (2) 式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

となる。

溶質をまったく含んでいない試料中をごく微量の溶質が拡散する拡散 (不純物拡散) や試料を構成している成分の同位体が微量拡散する場合 (いわゆる自己拡散) は上記の仮定が満足されており、従って (3) 式を適用することができる。

(3) 式は一般に拡散方程式と呼ばれているものであり、いろいろな初期条件と境界条件に対する解が知られている。

以下にいくつかの解をあげる⁽¹⁾。

定常状態の解

各位置において $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ であるから、(3) 式より、

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (4)$$

したがって、 $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{const.}$

$$C = C_0 + C_1 x \quad \text{となる。}$$

ここで、 C_0 、 C_1 は定数である。

非定常状態の解

一般に (3) の解には、境界条件が、(i) 無限、半無限、(ii) 有限の場所で与えられているかどうかで、二通りの型に分れる。ここでは実際の拡散実験において、もっともよく適用される (i) の型について考察する。なお (ii) の型では、 C は三角関数の無限級数の形で表わされる。

(1) 無限系での解 (薄膜解)

いま α という量の溶質が、溶質を全く含んでいない長い棒状試料の一端に薄膜状にぬられており、この試料を時間 t だけ拡散焼鈍させたとき、試料中の溶質の濃度は、試料の反

対側の端まで拡散が進行してしまわない限り、次式のようになる。

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5)$$

ここで、 x は最初の溶質をぬった面に対して垂直な方向にとるものとする。(5)式は(3)式を満足していると共に次の初期条件を満たしている。

$$\left. \begin{array}{l} C=0 \quad \text{for } x > 0 \\ C=\infty \quad \text{for } x = 0 \end{array} \right\} \text{ at } t=0$$

また、溶質の全量は $\int_0^{\infty} C(x, t) dx = \alpha$ となる。(5)式より、 $C(x, t)$ に比例する量を適当な方法で測定し (C の絶対値を知る必要はない)、 $\ln C$ を x^2 に対してプロットすると直線が得られるのでその勾配から D を求めることができる。

(2) 半無限系での解

純粋な物質、 A と B が拡散せずに接合された場合、つまり、半無限物体中の拡散であり、薄膜の条件ではなく、次に与えられるような初期条件での濃度分布について以下にその解を示す。

$$\left. \begin{array}{l} C=0 \quad \text{for } x < 0 \\ C=C' \quad \text{for } x > 0 \end{array} \right\} \text{ at } t=0$$

この場合、 $x > 0$ において、 $\Delta\alpha$ の厚さの単位面積の小さな切片を考える。この切片には最初 $C'\Delta\alpha$ の溶質を含んでいる。もしもこの切片の周囲に最初溶質を全然含んでいないとすれば、少し拡散が起った後の分布は、(5)式で与えられ、(5)式の α を $C'\Delta\alpha$ で置き換えた形をとる。この小片からの効果を重ねることにより、上記の初期条件のもとに、 $x < 0$ に亘る濃度分布を得ることができる。つまり、(5)式において $\Delta\alpha \rightarrow 0$ となる極限状態では

$$C(x, t) = \frac{C'}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{\infty} \exp\left[-\frac{\xi^2}{4Dt}\right] d\xi \quad (6)$$

ここで $\eta = \xi / 2\sqrt{Dt}$ とおけば

$$C(x, t) = \frac{C'}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\eta} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (7)$$

(7)式はガウスの誤差関数を使って次のように書くことができる。

$$C(x, t) = \frac{C'}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (8)$$

ここで、

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

かつ $\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z)$

(8)式によると、面 $x=0$ での濃度は時間には依存しない。つまり、 $C(0, t) = \frac{C'}{2}$ となる。つまり、(8)式は次の初期境界条件の解でもある。

$$\begin{array}{l} C = C'/2 \quad \text{for } x = 0 \quad \text{at } t > 0 \\ C = C' \quad \text{for } x > 0 \quad \text{at } t = 0 \end{array}$$

(5)式は濃度ゼロの基準点をずらせることにより、初期濃度あるいは表面濃度がゼロでない

場合にも拡張することができる。たとえば、初期条件が

$$\left. \begin{array}{l} C = C_0 \quad \text{for } x > 0 \\ C = C' \quad \text{for } x < 0 \end{array} \right\} \text{ at } t = 0$$

のときは

$$C(x, t) - C_0 = C' - C_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (9)$$

となる。

以上の解は言うまでもなく、 D が濃度に依存しない一定値である時の解であり、自己拡散や不純物拡散に対して適用できるものである。

次に相互拡散および反応拡散における解析法を示す。同一の相であるが、組成の異なる拡散対相互間での拡散に伴う組成変化を調べ相互拡散の解析を行うことにより相互拡散係数や各成分の固有拡散係数を求めることができる。また、異種金属間や組成の異なる拡散対を用いた実験で、拡散領域中に形成される新しい中間相の層厚さの成長速度を解析することによって、その相における拡散係数を決定することができる。つぎにこれらの解析法を示す。

(1) Boltzmann⁽²⁾Matano⁽³⁾の方法

前述の(5)式~(9)式の解はすべて D の濃度依存性について無視した場合のみ成立つ。しかるに試料中で組成が異なる場合や相互拡散の場合は濃度勾配が存在し $\tilde{D}^{(*)}$ は濃度 C (従って x)の関数になる。したがって、(2)式は次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

(10)式は解析的に解くことは一般には不可能である。しかしながら実験によって濃度分布曲線 $C(x, t)$ が与えられると、以下に示すごとく図積分と図微分で \tilde{D} を求めることができる。(10)式において、濃度 C は x および t の関数であるが、新しい変数 $\eta = x / t^{1/2}$ を導入すると C は η のみの関数として表現することができ、(10)式より

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(\tilde{D} \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (11)$$

が得られる。

無限長の拡散対に対する初期条件として、

$$\left. \begin{array}{l} C = C_0 \quad \text{for } x < 0 \\ C = 0 \quad \text{for } x > 0 \end{array} \right\} \text{ at } t = 0$$

を考えたとき、 η のみで

$$\begin{array}{l} C = C_0 \quad \text{for } \eta = -\infty \\ C = 0 \quad \text{for } \eta = \infty \end{array}$$

が成立つので、この条件で(11)式を積分すると、 $\tilde{D}(C)$ は

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_c \int_0^C x dC \quad (12)$$

*) 相互拡散係数の場合は特に区別して \tilde{D} と表示している。

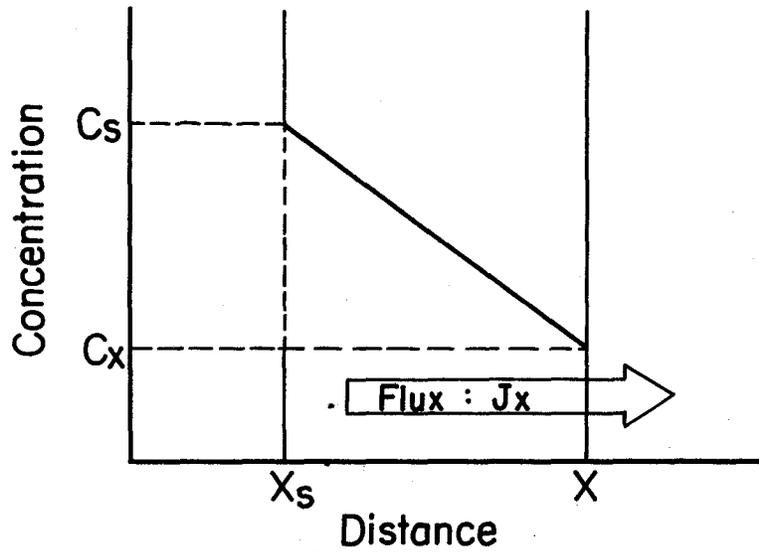


Fig.1-1 Typical steady state diffusion
 (C_s : surface concentration, C_x : concentration at x)

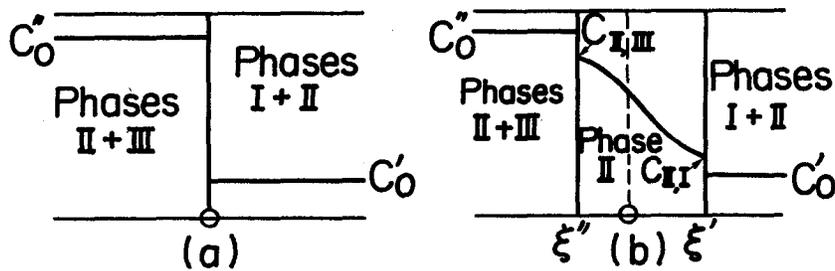


Fig.1-2 Diffusion in three-phase system after Wagner
 a) Concentration in conglomerates of phases II and III ($x < 0$) and of phases I and II ($x > 0$) at $t=0$; b) Concentration in conglomerate of phase II and III ($x < \xi''$), in phase II ($\xi'' < x < \xi'$) and in conglomerate of phases I and II ($x > \xi'$) at $t > 0$

で与えられる。

ここに $\int_0^{C_0} x dC = 0$ の条件が存在し、この式が $x = 0$ を規定する面 (Matano 界面) となる。

(2) Wagner の方法⁽⁴⁾

Wagner は Fig. 1-2 に示すような 3 相系の拡散における相互拡散についての解析法を提唱している。

$$\begin{aligned} \text{初期条件は} \quad C &= C_0'' & \text{for} \quad x < 0 \\ C &= C_0' & \text{for} \quad x > 0 \end{aligned}$$

で表わされる。時間 t 経過後に均一相 II は $\xi'' < x < \xi'$ に存在するとして、(2)式

($\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D}_{II} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$; ここで \tilde{D}_{II} は相互拡散係数) の解は、既に述べたように、次のようになる。

$$C = A - B \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{\tilde{D}_{II} t}} \right], \quad \xi'' < x < \xi' \quad (13)$$

境界条件として、相 I と平衡している相 II の界面では

$$C \xi' - 0 = C_{II, I} \quad (14)$$

また相 III と平衡している相 III の界面では

$$C \xi'' - 0 = C_{II, III} \quad (15)$$

次に相 II の界面 ξ' , ξ'' での物質の収支より

$$\left[C_{II, I} - C_0' \right] d\xi' = -\tilde{D}_{II} dt \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi'} - 0 \quad (16)$$

$$\left[C_0'' - C_{II, III} \right] d\xi'' = \tilde{D}_{II} dt \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi''} + 0 \quad (17)$$

となる。ここで、界面 ξ' , ξ'' が次式に従って移動すると仮定する。ここで r' , r'' は無次元パラメータである。

$$\xi' = r' \cdot 2 \sqrt{\tilde{D}_{II} t} \quad (18)$$

$$\xi'' = r'' \cdot 2 \sqrt{\tilde{D}_{II} t} \quad (19)$$

(13), (18), (19) 式を (14), (15), (16), (17) 式に代入して、整理すると r' , r'' に関して次の式が得られる。

$$\frac{C_{II, III} - C_{II, I}}{C_{II, I} - C_0'} = \sqrt{\pi} r' \exp(r')^2 \left\{ \operatorname{erf}(r') + \operatorname{erf}(r'') \right\} \quad (20)$$

$$\frac{C_{II, III} - C_{II, I}}{C_0'' - C_{II, III}} = \sqrt{\pi} r'' \exp(r'')^2 \left\{ \operatorname{erf}(r') + \operatorname{erf}(r'') \right\} \quad (21)$$

つまり、 C_0' , C_0'' , $C_{II, I}$, $C_{II, III}$ の値が与えられるならば、(20), (21) 式によって、図式的または数値解析によって、 r' , r'' を求めることができる。

r' , r'' が求まれば (18), (19) により、界面の移動速度から \tilde{D}_{II} を求めることができる。

1.2.3 拡散の機構と型

流体中の原子や分子の拡散はブラウン運動として知られている拡散物質の酔歩理論で比較的容易に取り扱うことができる。固体中の原子の拡散も類似の酔歩問題として拡散原子の移動距離と拡散係数の関係が得られるが、これは拡散機構に大いに依存している。比熱の理論の教えるように原子は常に結晶格子の平衡位置の周囲で振動しており、時おりある結晶格子の中で一つの原子がある場所から他の場所へジャンプする。これが拡散過程の基本的な考え方である。結晶固体中での拡散機構に関しては格子欠陥の研究の中でかなり明らかにされ⁽¹⁾⁽⁵⁾、特に金属結晶における自己拡散、相互拡散、置換型不純物拡散などは空孔を媒介にして起こることが判っている。現在迄に結晶中の原子拡散の機構として提唱されているものを次にあげる。

(1) 空孔機構 (Vacancy Mechanism)

空孔を媒介とする拡散機構である。Fig. 1-3 に示すように、結晶格子内に存在する空孔に隣の格子点から原子がジャンプして移動する方式である。原子の抜けたもとの格子点は空孔となる。つまり、空孔と原子の位置交換でこれが次から次へ繰り返される時、空孔(従って原子)は酔歩運動を行う。空孔機構は他の機構に比べて、拡散に要するエネルギーが小さく、金属やイオン化合物で広く観察される。

(2) 格子間機構 (Interstitial Mechanism)

Fig. 1-4 に示すように、格子間にある原子がジャンプによって一つの格子間位置から他の格子間位置へ移動する機構。空孔機構に比べて格子の歪みが大きいので、格子間原子が小さな場合に起こり易い。

(3) 準格子間機構 (Interstitialcy Mechanism)

格子間原子の大きさが、格子点に存在する原子と同程度の場合に起こり易い機構で、その様子を Fig. 1-5 に示す。図中の格子間原子①が最近接原子②に衝突しこれを格子間サイト③に押し出して、その原子の占めていた格子サイトに、①が飛び込む方式である。AgBr 結晶中の Ag の拡散、⁽⁶⁾螢石型立方晶の UO_{2+x} 中の酸素イオンの拡散⁽⁷⁾ は準格子間機構によると云われている。

(4) 密集イオン機構 (Crowdion Mechanism)

Fig. 1-6 に示すように最密充てん方向に余計な原子があり、そのために他の原子が格子位置からずれている。この配置では移動方向が一方向だけで、移動するエネルギーは極めて小さい。

(5) 直接交換機構とリング機構 (Direct Exchange Mechanism and Ring Mechanism)

直接交換機構を Fig. 1-7 に、リング機構を Fig. 1-8 に示す。これらの機構では等価の位置にある 2 原子またはそれ以上の原子がジャンプして互の位置を交換することにより移動する。これらの機構では他の原子の受ける力が大きいので、非常に疎な結晶中を除いては可能性は小さく、固体の結晶についてこれらの機構が認められた例は未だない。

(6) 弛緩空格子拡散機構 (Relaxed Vacancy Mechanism)

Fig. 1-9 に示すように、空孔付近のいくつかの原子が弛緩領域を形成し、この領域での拡散は不規則な衝突運動によると考えられる。

これ迄に述べた固体内の原子拡散は、固体結晶中の空孔や格子間原子などの点欠陥を媒介

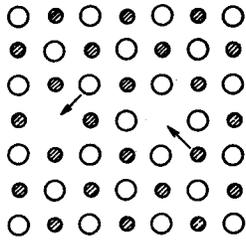


Fig.1-3 Vacancy mechanism

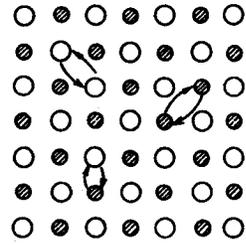


Fig.1-7 Direct exchange mechanism

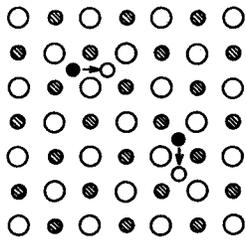


Fig.1-4 Interstitial mechanism

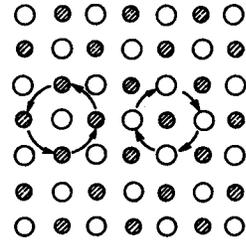


Fig.1-8 Ring mechanism

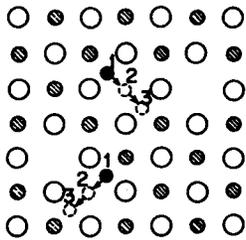


Fig.1-5 Interstitialcy mechanism

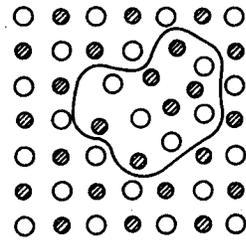


Fig.1-9 Relaxed vacancy mechanism

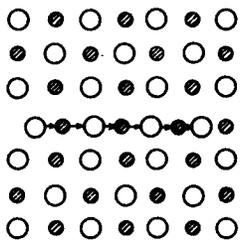


Fig.1-6 Crowdion mechanism

とする原子の移動の機構である。固体内の拡散では、さらに格子内の点欠陥以外の構造欠陥を媒介とする拡散の経路がある。

以下に、固体内の原子の移動経路により分類される拡散型について展望する。実用的な過程での拡散型は次の4つに大別することができる。

(1) 体積拡散 (Volume Diffusion)

これは格子拡散 (Lattice Diffusion), 体拡散 (Bulk Diffusion) とも云われるもので、固体結晶の内部を通して原子が移動する拡散を言う。

(2) 表面拡散 (Surface Diffusion)

相の表面、例えば固体-気体界面や固体中の割れ目に沿っての原子の拡散を言う。

(3) 粒界拡散 (Grain Boundary Diffusion)

結晶粒界に沿っての原子の拡散を言う。

(4) 転位拡散 (Dislocation Pipe Diffusion)

線格子欠陥の一つである転位に沿っての原子の拡散を言う。

これらの型の拡散は互いが独立して起こることはあり得ないが、実験の方法でその表面、粒界、転位におけるDを測定することは可能である。例えば単結晶、多結晶の両方を用いると粒界拡散の様子を測ることができる。Fig. 1-10にAg中のAgの体積拡散係数 $D_v^{(8)}$ 、粒界拡散係数 $D_b^{(9)}$ 、表面拡散係数 $D_s^{(10)}$ を比較して示す。それらの活性化エネルギーは各々46.0 kcal/mol, 20.2 kcal/mol, 10.3 kcal/molとなっている。更にAgの転位拡散の活性化エネルギーは19.7 kcal/molとの報告がある。⁽¹¹⁾ 活性化エネルギーの相違は正に構造欠陥の違いに対応している。上記の4つの型のうち、(2)、(3)、(4)の型は高速路拡散と言われ、ここでは完全結晶格子の場所に比べて、エネルギーが高く、原子の平均ジャンプ頻度が大きいため拡散は一般に速い。

高速路拡散の中では、粒界拡散の研究がもっとも進んでいる。特に放射性トレーサー法が採用されてから、急速な進展をとげた。粒界拡散における粒界拡散係数 D_b を最初に導き出したのはFisher⁽¹²⁾である。彼は粒界拡散の寄与の大きい系の拡散後の濃度分布の解を求めている。

次にいわゆるFisherの近似式を示す。

$$C(x, y, t) = C_0 \exp[-\xi(t) \cdot x] \operatorname{erfc}(y/2\sqrt{D_v t})$$

$$\text{但し、} \xi(t) = \sqrt{2D_v / \delta D_b} (\pi D_v t)^{-1/4} \text{とする。}$$

ここで、 $C(x, y, t)$ は表面から x の距離の所での時間 t における濃度、 y は粒界($x=0$ 面と直交)と直交する方向の距離、 C_0 は定数、 D_v は見かけの体積拡散係数、 δ は粒界の幅、そして D_b は見かけの粒界拡散係数である。

粒界拡散が体積拡散より著しく大きい多結晶においては粒界内の拡散原子の濃度は短時間で飽和するので、全体の拡散は粒界から粒内への内部拡散に帰一される。この場合粒界拡散の全体の拡散に対する寄与の割合は $\delta D_b / d D_v$ の形で表わされる。ここで、 d は結晶子の粒径である。

Fisherは粒界内の任意の場所の濃度が拡散焼鈍の間ずっとその最終状態の値に近い一定の値をとっており、粒内での拡散流束は粒界に垂直であると仮定して近似式を導いている。その後、更に進んだ考察として、表面濃度が一定の場合の解析として、Whipple⁽¹³⁾の式がある。

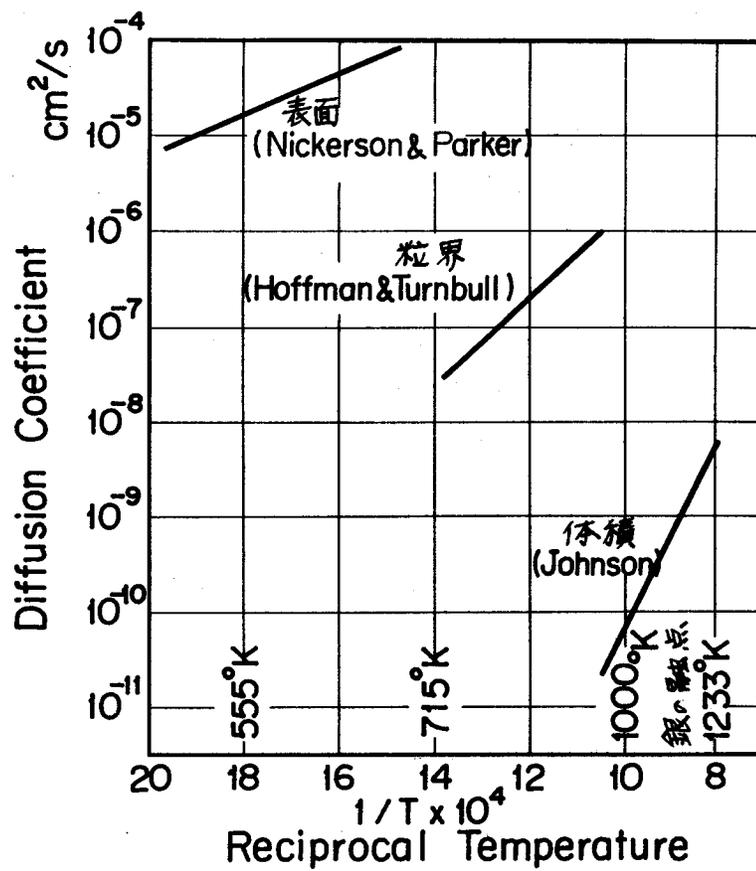


Fig.1-10 Self-diffusion coefficients of Ag

Suzuoka⁽¹⁴⁾の式は薄膜源からの粒界拡散に対するもので、 $\ln C(x, t) \sim x^{5/6}$ を提唱している。粒界の幅が大きくその拡散量を見捨てる場合にはMimkesとWuttig⁽¹⁵⁾の式がある。

1.2.4 拡散係数の測定法

拡散係数の測定は、拡散挙動がFickの法則に従うとして、与えられた境界条件のもとでの(3)式の解を実験的に求めることに帰する。測定法を大別すると直接測定法と間接測定法の2通りになる⁽¹⁶⁾。ここで、直接測定法とは拡散焼鈍した試料について何らかの方法で拡散物質の濃度分布を測定し、(3)式の解にもとづいて拡散係数Dを求めるものである。間接測定法としては、例えば、組成の異なる2つの試料を接合拡散させ、拡散領域の組成変化を調べたり、拡散領域中に形成される新しい中間相の層厚の成長速度を解析することによってその相における拡散係数を求めるものである。以下に2つの方法の概略を述べる。

(1) 直接測定法

a) 化学分析法

注意深い切削加工や研磨によって拡散対から薄い層を削り取る。その後これらの層の溶質濃度を化学分析または分光分析で分析する。この方法は層内の濃度勾配を見捨てる場合には、精度はあまり良くない。

b) X線法

X線回折による格子定数の測定やX線マイクロアナライザーによる濃度分布測定から求める^{(17), (18)}。X線マイクロアナライザーによれば拡散物質の濃度分布や相互拡散の様子を知ることができるが、BやCのような軽元素ではかなりの濃度で存在しないと検出できない。

c) 硬度測定法

金属の浸炭のように拡散の進行につれ金属に硬度変化が如実に現われる場合にはこれを測定することによって炭素濃度分布を調べることができる。方法が至極簡単であるが精度が悪く、一応の目安を得る以上は期待できない。

d) トレーサー法

溶質として放射性同位元素を用い、試料表面にトレーサー(放射性追跡子)を付着させ、所定の拡散焼鈍を行なった後、放射能測定により試料中の同位元素の濃度分布を求める。この方法は放射性同位元素が容易に入手されるようになってから広く応用されており、他の方法より優る点は、自己拡散係数および不純物拡散係数をかなり高い精度で測定できる点である。よく用いられる手法は次のようなものである。

1) 切片法 (Sectioning Method)

精密旋盤、マイクローム、研磨紙などによって試料を端から少しづつ削りとり、切断片やチップの放射能を測定し、試料中の放射性同位元素の濃度を最初の表面からの距離の関数として決定する。

2) 残留放射能法 (Residual Activity Method)

拡散距離が著しく小さかったり、試料が硬すぎたりして、1)の方法で測定することが困難な場合に適している。試料表面を適当な方法で最初の表面に平行に研磨しつつ、そのたび毎に新しい試料表面からの放射能を測定することによってDを決定する方法である。⁽¹⁹⁾

3) オートラジオグラフィ (Autoradiographic Method)

写真乾板に放射性同位元素の放射線を感光させることにより、放射性同位元素の濃度分布を観察する方法で、拡散の型や異方性を調べるのに適している^{(20), (21)}。

4) 表面放射能法 (Surface Activity Method)

試料表面でトレーサーの放射能を拡散焼鈍前後に測定し、その比と拡散時間からDを計算する。この方法は試料の切削を行わない簡便な方法で、拡散距離も少なくすむが、欠点として、試料表面の粗さや焼鈍中のトレーサーの蒸発損失等から来る測定誤差が大きいことがあげられる。

5) α スペクトル退化法 (α -Spectrum Degradation Method)

α 線を放射する同位体をトレーサーとする場合に適する。 α 線と透過する物質との間に仮りに相互作用がないとすると、エネルギースペクトルは単色であるが、実際には常に相互作用があるので、スペクトルは低エネルギー側へ退化する。この退化量を測定することによって、 α 線の物質中での透過距離を求めるものであり、試料を切削することなく数100Å間隔で、同位体濃度-距離の関係を得ることができる。

(2) 間接測定法

1) 層成長法 (Layer Growth Method)

拡散により反応層が時間の関数として一様に増加してゆく場合、その反応層の成長速度と反応生成物の状態図から拡散係数を求める方法である。これは金属炭化物中の炭素の拡散のように反応生成物が非常に硬かったり、炭化物の結晶自体が得難いなどの場合には適した方法である。Brizes⁽²²⁾やRoy⁽²³⁾らは、この方法によって炭化物中の炭素の拡散係数を求めている。いずれも多くの仮定を設けており、さらに炭化物の非化学量論性のために組成幅全体に対する平均の拡散係数しか求まらないのが欠点である。

本研究の第3章においてはこの方法でTa炭化物中の炭素の拡散現象について検討を行う。

2) 内部摩擦法 (Internal Friction Method)

弾性論的立場から金属中の格子間原子の拡散係数を測定する方法である。Snoek⁽²⁴⁾がフェライト中の炭素や窒素原子まわりの歪を測定するのに用いた方法で、体心立方結晶構造をもつ立方体の軸の一つが、結晶に加えられた機械的な力でわずかに引きのばされると格子間原子の再分布が起こる。もしも、外力が振動しているならば侵入型原子の一つの安定位置から次の位置に移動する速さと外力の変化の周期を一致させることができる。この外力による振動の減衰の様子から、侵入型原子のまわりの歪やその移動の速さを求めることができ、したがって拡散係数を求めることができる。

[文献]

- (1) Shewmon P.G. : " Diffusion in Solids ", McGraw-Hill, New York, (1963)
- (2) Boltzmann L. : Ann. Physik, 53, 960 (1894)
- (3) Matano C. : Japan Phys., 8, 109 (1933)
- (4) Jost W. : " Diffusion in Solids, Liquids, Gases ", Academic Press ,
New York, 74 (1960)
- (5) Hirano K. : Kotai Buturi, 1, 32 (1966)
- (6) Miller A.S. and Maurer R.J. : J. Phys. Chem. Solids, 4, 196 (1958)
- (7) Contamin P., Bacmann J.J. and Marin J.F. : J. Nucl. Mater., 42, 54
(1972)
- (8) Johnson W.A. : Trans. AIME, 143, 107 (1941)
- (9) Hoffman R.E. and Turnbull D. : J. Appl. Phys., 22, 634 (1951)
- (10) Nickerson R.A. and Parker E.R. : Trans. Amer. Soc. Metals, 42, 376
(1950)
- (11) Turnbull D. and Hoffman R.E. : Acta Metall., 2, 419 (1954)
- (12) Fisher J.C. : J. Appl. Phys., 22, 74 (1951)
- (13) Whipple R.T.P. : Phil. Mag., 45, 1225 (1954)
- (14) Suzuoka T. : Trans. Japan Inst. Metals, 2, 25 (1961)
- (15) Mimkes J. and Wuttig M. : J. Appl. Phys., 41, 3205 (1970)
- (16) Miyake M. : 日本原子力学会 昭和43年核燃料・炉材料分科会予稿集 90 (1968)
- (17) Resnick R. and Seigle L. : Trans. AIME, 236, 1732 (1966)
- (18) Fries R.J. : J. Chem. Phys., 37, 320 (1962)
- (19) Mackliet C.A. : Phys. Rev., 109, 1964 (1958)
- (20) Krueger H. and Hersh H.N. : Trans. AIME, 203, 125 (1955)
- (21) Hoffman R.E. and Turnbull D. : J. Appl. Phys., 22, 643 (1951)
- (22) Brizes W.F., Cadoff L.H. and Tobin J.M. : J. Nucl. Mater., 20, 57
(1966)
- (23) Roy U. : Acta. Metall., 16, 243 (1968)
- (24) Snoek F.L. : Physica, 8, 711 (1941)

2. 予備考察

2.1 Ta 炭化物中の炭素の拡散

Ta は IVa~VIIa 族のいわゆる高融点金属の中でも比較的機械的性質、耐食性そして加工性において優れているので化学装置用材料として用いられてきた。最近では高融点、低い蒸気圧および低い熱伝導率といった特性を利用して、電子工業の分野をはじめ高温用の構造材や構成材としての用途が増してきており、その化合物である炭化物、窒化物そして合金も注目されている。

原子力工業における現在の熱中性子炉においては、中性子経済のために Ta のような吸収断面積の大きな材料は中性子吸収体として使われる他は多量には使用されないが、高速増殖炉や核融合炉ではこの制限も緩和されるし、炉心あるいは中性子領域から遠い熱交換器やその他のコンポーネントへの使用は大いに期待される。

Table 2-1 に Ta の代表的な物理的、核的性質を示す。

Ta は他の V a 族金属である V, Nb などと同様に炭化物としては、金属を M とすると M_2C , MC なる二種の安定した化合物をつくる。そして、金属そのものは bcc 型、 M_2C 炭化物は hcp 型、 MC 炭化物は fcc 型の結晶構造をもつことも共通している。

特に Ta-C 系と Nb-C 系は状態図的にその組成幅や MC 炭化物の融点などにおいて似ている。

これらの系は少なくとも 2 つ以上の M_2C 相が存在し、高温で表われる $\beta-Ta_2C$, $\beta-V_2C$ および $\gamma-Nb_2C$ 相は L'_3 構造であり、他の相との相違は炭素元素の配列の若干の違いによるものである。Table 2-2 に V 族炭化物の構造と格子定数を比較して示す。(1)

Table 2-3 に TaC , Ta_2C の物理的性質を示す。Fig. 2-1 に Ta-C 系の状態図(2)を示す。Fig. 2-2 に V, Nb, Ta における C の溶解度曲線を示す。(3) Ta の場合 V に比べ C の固溶量は小さいが、最大固溶量は数 at % に達しており低温でその固溶度は急激に減少している。

Ta と炭素の反応を考える際順序として、Ta 中の炭素の拡散現象について理解しておく必要がある。bcc 金属である Ta 中の炭素の拡散に関しては Table 2-4 に示すように異なった測定法で研究されており、Ta 中の拡散の機構が $300^\circ\text{C} \sim 2200^\circ\text{C}$ の広い範囲にわたって格子間機構によることが孫ら(4)によって見い出されている。

しかるに、Ta 炭化物中の炭素の拡散に関しては、1965 年頃からいわゆる層成長法によって化学拡散係数を求める研究が、Resnick,(5) Brizes,(6) Fromm,(7) Tobin,(8)らによって行われ、その知識は飛躍的に広まったと言える。なお、Resnick は X 線回折実験で TaC 中の炭素の拡散係数を格子定数の変化からも求めている。(9) Ta をはじめ V, Nb, Mo, W などの炭化物一般に言えることであるが、炭化物が MC , M_2C と二層あるいはそれ以上形成される場合、特に高温域での生成境界付近での化学拡散係数はばらつきが大きくなり、各研究者間の一致も良くないようである。TaC, VC, NbC, ZrC 中の炭素の拡散係数

Table 2-1 Physical Properties of Ta

Atomic number	73	Vapor pressure	9.5×10^{-11} mmHg at 1737°C
Atomic weight	180.95	Thermal expansion	$\Delta\ell/\ell = 6.6 \times 10^{-6} (T-300)$ $+ 5.2 \times 10^{-10} (T-300)^2$ from 300° to 2700°K
Atomic diameter	2854 Å	Latent heat of fusion	7,500 kcal/mol
Atomic radius	1.47 Å	Electrical resistivity	125 $\mu\Omega$ -cm at 20°C 54.8 $\mu\Omega$ -cm at 1000°C 87 $\mu\Omega$ -cm at 2000°C
Atomic volume	10.90 cm ³ /g·at.	Work function	4.10 eV
Structure type	b. c. c.	Young's modulus	1.9×10^4 Kg/mm ²
Lattice parameter	3.296 Å	Absorption cross section for thermal neutron	2.1.3 barn
Density	16.6 g/cm ³		
Melting point	2997 °C		
Boiling point	6030 °C		
Color	Somewhat dark but similar to platinum		

Table 2-2 Structures and Lattice Parameters of Fifth-Group Carbides⁽¹⁾

Phase	Designation	Structure type	Lattice parameter (Å)
V ₂ C	α -V ₂ C ($T < 800^\circ\text{C}$)	Orthorh ζ -Fe ₂ N	$a = 4.577$; $b = 5.742$; $c = 5.037$ $a = 11.49$; $b = 10.06$; $c = 4.55$
	β -V ₂ C ($T > 800^\circ\text{C}$)	Hexag L_3'	$a = 2.885$; $c = 4.570$ at VC _{0.47} $a = 2.902$; $c = 4.577$ at VC _{0.56}
ζ -VC _{1-x}	(At ~ 40 at. % C)	Unknown	
VC _{1-x}	—	Cubic B1	$a = 4.131$ at VC _{0.73} $a = 4.166$ at VC _{0.87}
Nb ₂ C	α -Nb ₂ C ($T < 1230^\circ\text{C}$)	Orthorh ζ -Fe ₂ N	$a = 10.92$; $b = 4.974$; $c = 3.090$ $a = 12.36$; $b = 10.855$; $c = 4.968$
	β -Nb ₂ C ($1230 < T < 2500^\circ\text{C}$)	Hexag probably ϵ -Fe ₂ N	$a = 5.407$; $c = 4.974$
	γ -Nb ₂ C ($T > 2500^\circ\text{C}$)	Hexag L_3'	$a = 3.127$; $c = 4.965$ at NbC _{0.49} $a = 3.127$; $c = 4.972$ at NbC _{0.50}
	ζ -NbC _{1-x}	(At ~ 40 at. % C)	Unknown
NbC _{1-x}	—	Cubic B1	$a = 4.431$ at NbC _{0.71} $a = 4.470$ at NbC _{0.99}
Ta ₂ C	α -Ta ₂ C ($T < 2180^\circ\text{C}$)	Hexag C6	$a = 3.100$; $c = 4.931$ at TaC _{0.46} $a = 3.102$; $c = 4.940$ at TaC _{0.50}
	β -Ta ₂ C ($T > 2180^\circ\text{C}$)	Hexag L_3'	$a \cong 3.102$; $c \cong 4.940$
	ζ -TaC _{1-x}	(At. ~ 40 at. % C)	
TaC _{1-x}	—	Cubic B1	$a = 4.412$ at TaC _{0.74} $a = 4.456$ at TaC _{0.99}

Table 2-3 Physical Properties of TaC and Ta₂C

	TaC	Ta ₂ C
Structure type	f. c. c.	h. c. p.
Density	14.47 g/cm ³	14.95 g/cm ³
Melting point	4000±75°C	3300±100°C (β-Ta ₂ C)
Color	Golden	Gray
Coefficient of thermal expansion	6.3×10 ⁻⁶ (at RT)	
Standard heats of formation	-34,100±500 cal/g-atm Me (at 298.15°K)	-24,900 ⁺⁰ -1000 cal/g-atm Me (at 298.15°K)
Electrical resistivity	25 μΩ-cm (at RT)	
Young's modulus	3.73×10 ⁶ Kg/cm ²	

Table 2-4 Data of the Diffusion Coefficient of C in Ta⁽⁴⁾

	D (cm ² /sec)	E (kcal/mol)	Method
T.S. Ké	0.0019	25	internal friction
C. A. Wert	0.015	27	internal friction & elastic after effect
R.W. Powers et al.	0.015	39.6	internal friction
R.W. Powers et al.	0.0054	38.4	elastic after effect
D.F. Kalinovich et al.	0.0028	24.6	tracer method
P. Son et al.	0.012	40.3	tracer method

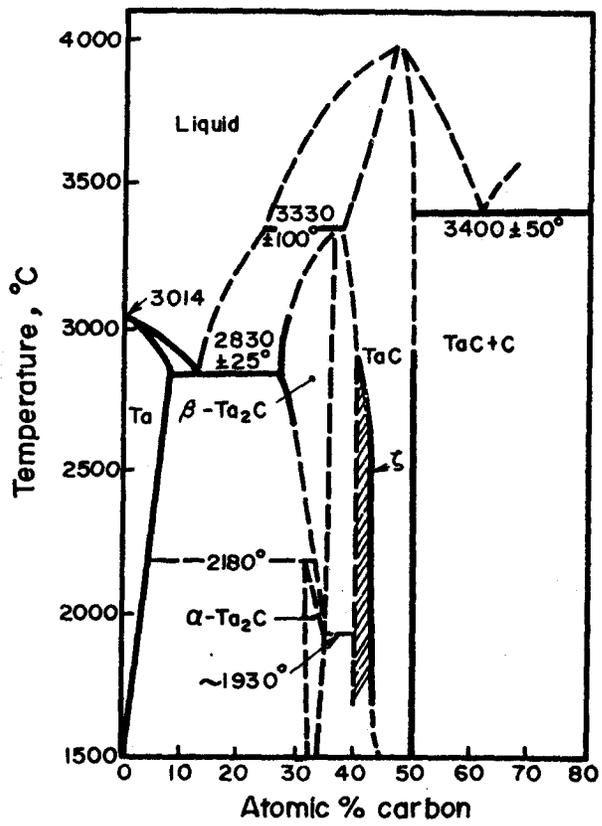


Fig.2-1 Proposed phase diagram for tantalum-carbon⁽²⁾

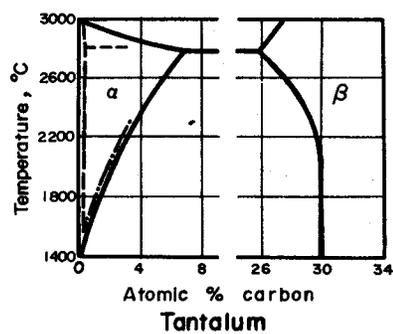
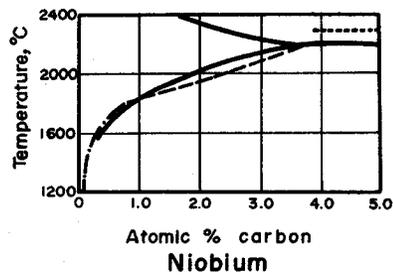
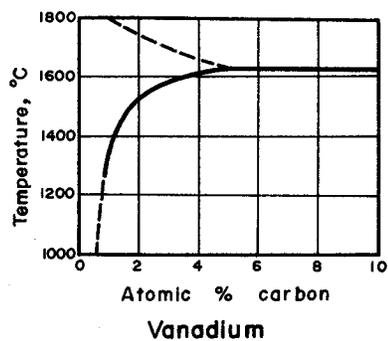


Fig. 2-2 Carbon solubility-temperature relationships⁽³⁾

の測定が層成長法とトレーサー法といった全く異ったアプローチでなされており、いわゆる化学拡散係数と自己拡散係数に大きな隔たりがあり、前者は后者の10倍～100倍、拡散の活性化エネルギーは自己拡散の方が、15～20 kcal/mol程大きくなっている。このような相違の理由に関して、NbC について古今ら⁽¹⁰⁾が検討を加えており、彼等によると拡散機構として空孔機構を考へることによりこれを説明できるとしている。

Table 2-5 にこれら炭化物系の反応速度係数をTable 2-6 に化学拡散係数を示す。反応速度係数と反応層厚さの関係は次式で与えられるので、反応速度係数は実用的観点から両立性を検討する一つの目安とされる。

$$W = K_0^{1/2} \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \sqrt{t}$$

但し、 K_0 は定数、 Q は反応の活性化エネルギー、 R はガス定数そして、 t は反応時間である。

2.2 Ta とセラミックス燃料の両立性

金属材料と核燃料間の両立性に関しては軽水炉における燃料被覆管(あるいは板)であるZr合金、Al合金と UO_2 との使用条件下での反応性といった観点から研究が進んできた。⁽²⁰⁾しかるに昨今、高速炉において燃料被覆管には一応ステンレス鋼SUS316が採用されステンレス鋼と(Pu, U) O_2 、UC, UNなどの組合せで、その間に熱媒体として液体Naを考慮した環境下での両立性の問題が検討されており⁽²¹⁾⁽²²⁾、他方SUS以上に高温に耐える安定な被覆管としてNbベースやVベース合金の開発が進められている。さらに、高速炉はもとより、高温ガス炉、熔融塩炉などの開発研究の進展と相まって、単に燃料被覆管にとどまらず、例えば核燃料の中心温度測定用のシース材などの核燃料と直接接触する可能性のある金属材料との高温下での両立性の知見が必要となってきた。ここで候補になる金属材料としてはNb, Mo, Ta, Wなどの高融点金属とそれらの合金がある。

これらの金属材料は原子炉内で使用されるので中性子照射を受けると共に核燃料からの核分裂生成物のリコイルによる損傷が考えられる。さらに核燃料物質そのものおよびその中の不純物による接触界面からの侵食を受ける。このように原子炉内の両立性の現象は中性子照射下での主として固体-固体間の高温下における化学反応として理解される。一般に固体と固体の反応は固体中の拡散が律速となる場合が多い。拡散現象は放射線照射の影響を受け、照射により固体中の化学種の拡散が促進される照射促進拡散と抑制される照射抑制拡散が考えられる。現在、これらの研究はまだ十分でないが、照射促進拡散を示唆する測定例が多く見られ⁽²⁴⁾、このことは固体の化学的安定性を損なう働きをするので、重要な問題とされている。原子炉内における両立性はこの中性子照射による照射損傷の問題のほか、炉内における燃料側から被覆材への強い温度勾配、接触面圧力の変化、燃料の燃焼による組成変化等々の複雑な要素があり、最終的には原子炉内で、実際の条件下での試験をやってみないと本当の所は判らないが、そのことが炉外での基礎的実験の価値を低めるものではない。

金属材料と核燃料の反応は両者の構成元素の相互拡散を伴い、中間に高次の反応生成物が

Table 2-5 Parabolic Rate Constants of Va Group Carbides

Carbide	K_0 (cm^2/sec)	$-Q$ (kcal/mol)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.	
VC	2.13	67.0	1900~2600	(1)	
Nb ₂ C	0.3	80.7	1700~2300	(2)	
	4.02	61.0	1900~2300	(5)	
	2.2×10^{-2}	68.8	1427~1815	(3)	
	1.08×10^{-2}	69.9 ± 2.6	1427~2300	(4)	
	9.2×10^{-2}	72.8	1700~2200	(5)	
	NbC	17.6	96.2	1700~2300	(2)
		1.08	83.0	1900~2300	(5)
		4.5×10^{-2}	73.0	1427~1815	(3)
		3.63	88.8 ± 2.6	1427~2300	(4)
		0.20	77.1	1700~2200	(5)
Ta ₂ C	1.94×10^{-2}	77.1 ± 5.0	1200~1975	(6)	
	7.0	89.0	2100~2600	(7)	
	1×10^3	115.0	2100~2650	(5)	
	11.80	99.4 ± 4.0	2100~2745	(4)	
TaC	1.04	86.0	1800~2650	(5)	
	1.38	89.6	2100~2600	(7)	
	1.27×10^{-2}	70.7 ± 8	1200~2740	(4)	

Table 2-6 Diffusion Coefficient of C in Va Group Carbides

Carbide	D_0 (cm^2/sec)	$-Q$ (kcal/mol)	Method	Ref.
VC	1.0×10^{-1}	55.2	layer growth	(8)
	2.6×10^{-1}	58.3	layer growth	(1)
Nb ₂ C	2.3×10^{-3}	39.9	layer growth	(5)
	7.6	88.2	layer growth	(2)
	1.2	79.0	layer growth	(5)
	0.35	74.2	layer growth	(5)
	1.0×10^{-6}	32.3	tracer	(8)
	0.5	102.0	tracer	(9)
	0.86	87.5	tracer	(10)
Ta ₂ C	1×10^3	115.0	layer growth	(7)
	7.0	89.0	layer growth	(5)
	2.70	85.0	layer growth	(7)
TaC	0.18	85.0	layer growth	(9)
	8.8	98.8	layer growth	(7)
	3.9	118.7	tracer	(9)

形成されると考えるのが最も一般的である。その反応生成物の成長速度は温度、時間の関数である。この反応で問題にされるものとして、一つは金属材料の劣化（脆化）であり、反応によって実質的肉厚を減少させるといった腐食の概念に通じるものである。もう一つは例えばUのような燃料物質の金属材料中への移行の問題がある。これは照射によるホットスポットの形成を招き金属材料の部分的溶融ひいてはその破損へとつながる可能性があり、共に原子炉の安全性に対して重大な影響を与える。

これを防ぐにはその使用温度において全く反応しないか、たとえ、反応してもその反応速度が使用条件下では無視できる位に小さいような金属材料を選択することが必要となってくる。このような観点に立つて、本研究ではTaと UO_2 、UCとの両立性の問題について取りあげる。Taの物性については第1節に示した。

ここでは、 UO_2 、UCの物性およびTa、V、NbなどのVa族金属との間の相状態、熱力学データなどの基礎的知見を概観する。

UO_2 、(Pu, U) O_2 といった酸化物燃料はU金属に比べて熱伝導率が低い、脆い、密度が小さいなどの欠点はあるが、融点が高く、高燃焼度に対して安定性があり、現在発電炉に用いられている核燃料はほとんど UO_2 である。また、同じくセラミック燃料であるUC、(U, Pu)Cなどは UO_2 よりも熱伝導度が大きく、金属密度が高いなどの長所を有していることから、特に高速炉用燃料の対象にされている。なお高温ガス炉においては UO_2 、 UC_2 、(U, Th) C_2 あるいは $UC_2 + ThO_2$ が使用される。

Table 2-7に UO_2 、UCの代表的物性を示す。U化合物はU原子の原子価の多様性のため2成分系の化合物に限ってみても、種々のstoichiometricな化合物を作る反面、比較的範囲の広い組成幅を持つnonstoichiometricな化合物をつくるといった特徴がある。Fig. 2-3にHoekstraら⁽²⁵⁾によってまとめられた $UO_2 \sim UO_3$ までの状態図を示す。U-O系の代表的な化合物としては UO_2 、 U_4O_9 、 U_3O_8 、および UO_3 があげられ、結晶構造は順にホタル石型、ホタル石型、斜方晶系、六方晶系と報告されている。 UO_2 は一番古くから結晶構造が知られてきているが、正確に確認されたのは1963年のWillis⁽²⁶⁾による単結晶を使った中性子回折実験であった。 UO_2 は過剰のOを固溶して UO_{2+x} ($x > 0$)なるいわゆるhyperstoichiometric UO_2 になるが、結晶構造は本質的には UO_2 のそれと同じで、ただその格子中に過剰のO原子を無秩序に含んだものである。相関係では UO_2 は室温付近でstoichiometricな化合物であるが、高温では組成に幅を生じ、hypostoichiometric側では、偏晶点(2450°C)でO/U比は1.65であり、hyperstoichiometric側では1600°CにおいてO/U比は2.28になる。 U_4O_9 は $2.20 \leq O/U \leq 2.25$ の組成幅があり、 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ の3つの相転移が見られる。 U_3O_8 にはいくつかの転移が報告されているが、一応 $\alpha - U_3O_8$ 内における1次転移および $\delta - U_3O_8 \rightarrow \alpha - U_3O_8$ への転移の2種類に分けることができる。 UO_3 には少なくとも6変態($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon - UO_3$ 相、高圧相として $\xi - UO_3$)が存在するとされているが相互の相関係ははっきりしない。

U-C系の化合物にはUC、 U_2C_3 、 UC_2 が存在することが認められている。現在迄に多くの研究者により、X線回折をはじめ種々の物性測定に基づいてU-C系の状態図が提出されている。Fig. 2-4にBenz⁽²⁷⁾らによる状態図を示す。UCの結晶構造は面心立方晶

Table 2-7 Physical Properties of UO₂ and UC

	UO ₂	UC
Structure type	f. c. c.	f. c. c.
Lattice parameter	5.470 Å	4.961 Å
Density	9.67	12.98
Melting point	2860 °C	2315 °C
Color	Blown~Black	Gray
Vapor pressure	$\log P_{UO_2} = 21979 - \frac{76410}{T}$ atm (at T°K)	$\log P_{UC} = 18426 - \frac{49200}{T}$ atm (at T°K)
Coefficient of thermal expansion	1.115×10^{-6} (25~1750°C)	11.6×10^{-6} (20~1500°C)
Specific heat	$1.92 + 1.62 \times 10^{-3} T - 3.96 \times 10^{-5} T^2$ cal/mol°C (298~1500 °K)	$17.9 - 3.7 \times 10^{-3} T - 6.3 \times 10^{-5} T^2$ cal/mol°C (370~670 °K)
Electrical resistivity	$10^2 \sim 10^4 \mu\Omega\text{-cm}$ (at 25°C)	4.1 $\mu\Omega\text{-cm}$ (at 25°C)
Hardness (K ₁₀₀)	750~850	560
Young's modulus	$1.76 \sim 2.11 \times 10^6$ Kg/cm ²	$1.76 \sim 2.21 \times 10^6$ Kg/cm ²
Poisson ratio	0.302	0.29

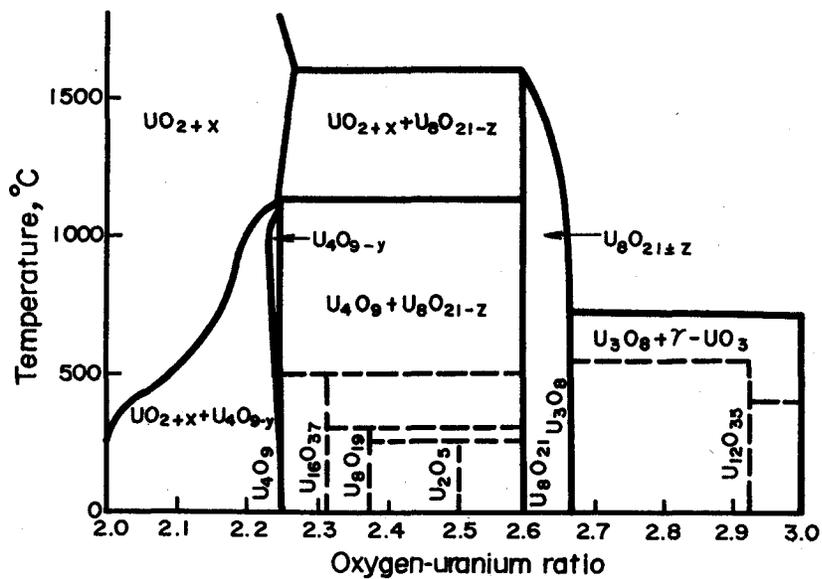


Fig.2-3 The U-O phase diagram(25)

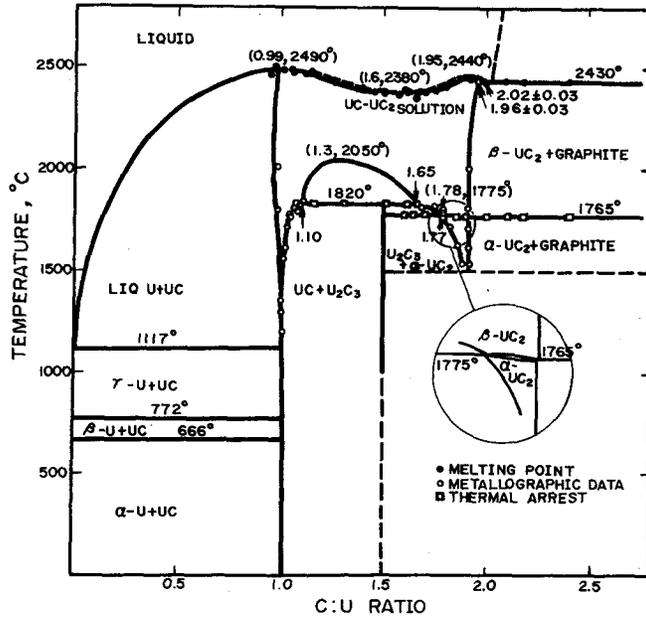


Fig. 2-4 The U-C phase diagram⁽²⁷⁾

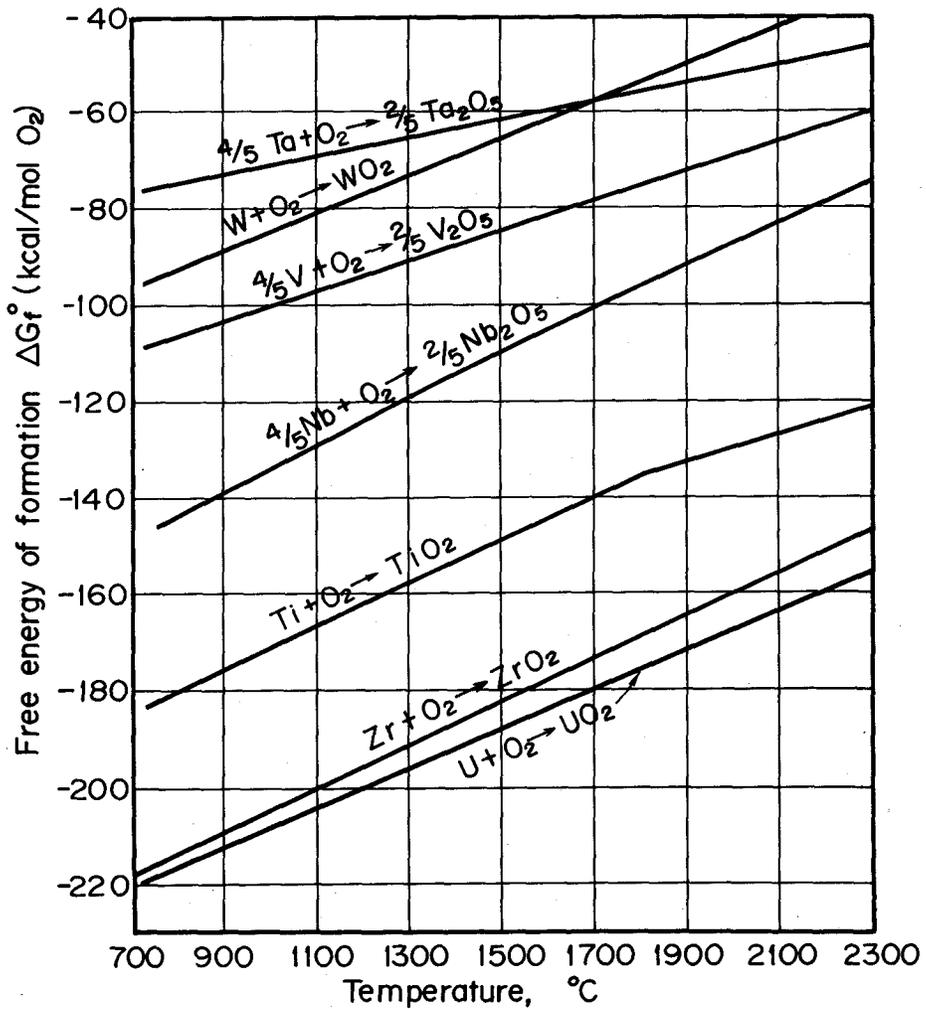


Fig. 2-5 Comparison of free energy of formation of oxides

であり、 1000°C 以下では固溶体の範囲が極めて狭く化学量論的組成に近いが温度の上昇と共にその範囲が広がり過剰のUを固溶し nonstoichiometric になる。 UC_2 は 1765°C を境に相変態を起こし高温では面心立方晶の $\beta\text{-UC}_2$, 低温では体心立方晶の $\alpha\text{-UC}_2$ として存在する。C/U比の値は $1.85 \sim 1.94$ で常に hypostoichiometric な組成をなす。 U_2C_3 は体心立方の結晶構造を持ち変態は認められている。また U_2C_3 には nonstoichiometric なものはなく、融点は存在せず、 $1700^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ の間で $\text{UC} + \text{UC}_2$ に分解する。

金属材料と UO_2 の両立性に関しては、単純な比較では UO_2 より安定な酸化物をつくる金属はいくつかあるが、Fig. 2-5 に示すように、いわゆる高融点金属である Nb, Ta, Mo, W, Zr, V などの酸化物より、 UO_2 の方が熱力学的には数段安定である。しかし、Burnett⁽²⁸⁾ によると高温ではこれらの金属はすべて、 UO_2 との反応で金属酸化物を生成し、Re は金属間化合物 URe_2 , U_2Re を生成するとしている。この不一致はおそらく、 UO_2 の nonstoichiometry 性に起因するものと思われる。

Va族元素のU-O-M系の相状態に関する情報は乏しく、わずかにVに関し若干の報告があるにすぎない⁽²⁹⁾ とまれ、両立性についての知見を必要とする場合は実用条件下での研究、実験にまたねばならない。

金属材料とUCの両立性については、Nb, Ta, Ti やZr はUよりも安定な炭化物形成元素である。Fig. 2-6 に炭素1当量あたりの各種炭化物の生成の標準自由エネルギーを比較して示す。Va族元素であるV, Nb, TaはいずれもU-C-M系内に安定する三元化合物を有しない。U-C-Taは全率に固溶し、Schramm⁽³⁰⁾ や Parthé⁽³¹⁾ によって、三元化合物 $\text{Ta}_{10}\text{UC}_4$ の存在が主張されたが、いずれも構造決定はなされずその後立証もされていない。U-C-Ta系の状態図は Benesovsky⁽³²⁾ や Allinson⁽³³⁾ によって発表されており、Fig. 2-7 に Allinson の状態図を示す。これらよりTa-UC間では $\text{Ta} + \text{UC} \rightarrow \text{TaC}(\text{or Ta}_2\text{C}) + \text{U}$ の反応が考えられ、両者の両立性は反応速度あるいは反応物質の拡散速度にかかってくると言えよう。

2.3 耐熱合金の浸炭現象

いわゆる耐熱合金は1930年頃、アメリカ、イギリスで開発されたのにはじまり、第二次世界大戦中精力的に行われたガスタービン、大型ジェット機エンジンの開発に伴い、材料には過酷な程の性能が要求されてきた。現在においては数百を越える耐熱合金が開発されており、その殆んどはFe基、Ni基そしてCo基の三種類の合金に分類される。ここではそのうち原子力材料としてもっともよく使用されているFe基とNi基合金を対象に展望する。

原子力分野において高温構造に用いられる金属材料はその使用条件下で極めて長時間、安定な機械的性能を維持することが要求される。耐熱合金と称される金属材料も一般に、 800°C 以上の高温下では化学的に極めて活性になるものと考えられる。高温下での環境との反応としては腐食、浸炭そして脱炭があり、いずれの反応によっても材質の変化、主として高温靱性や強度の劣化をもたらされる。高温でのクリープや疲労といった複雑な現象も表面酸化

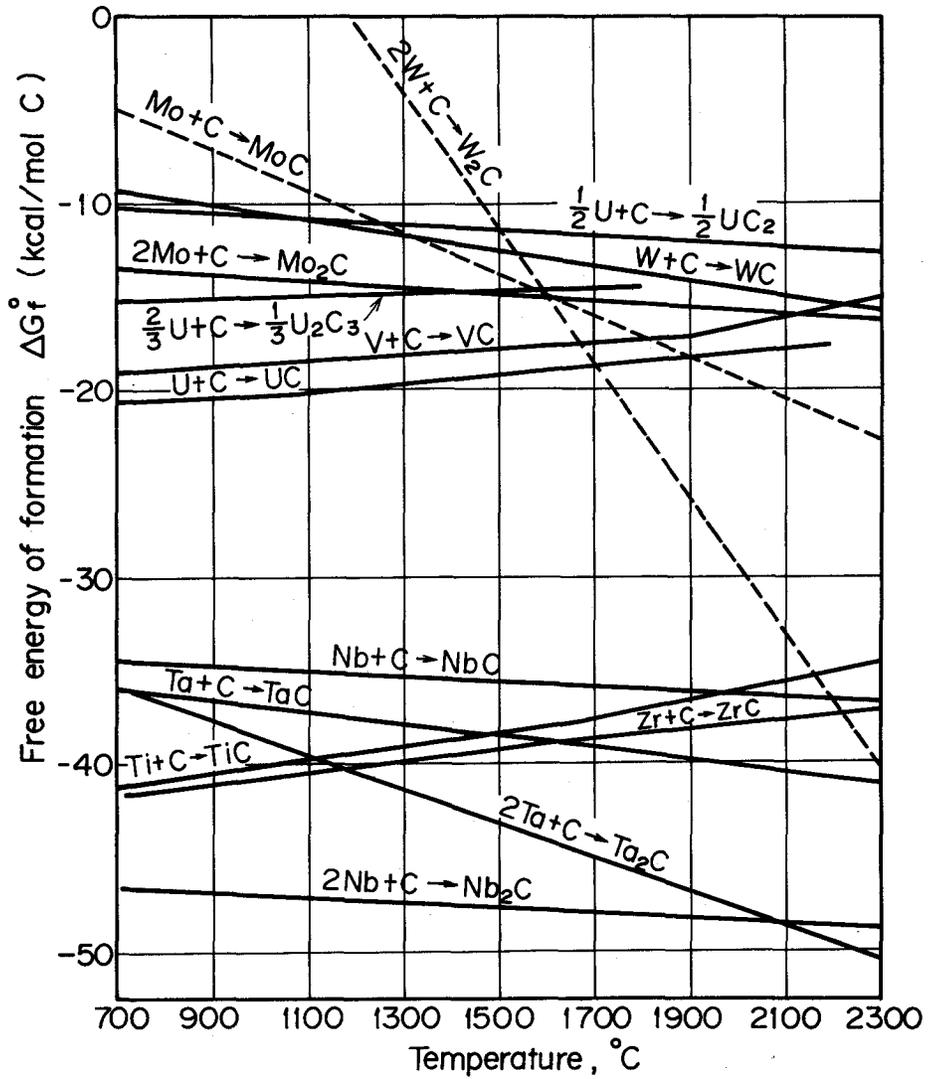


Fig. 2-6 Comparison of free energy of formation of carbides

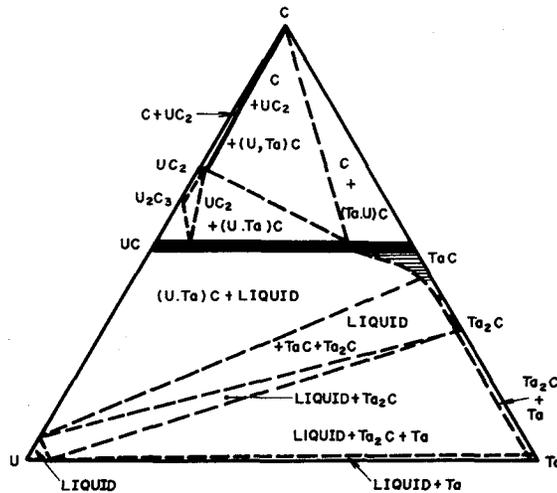


Fig. 2-7 Uranium-tantalum-carbon ternary system at 1200°C (33)

や浸炭反応といった表面現象の著しい影響を受けることが明らかになってきているが⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、まだ多くの未知、未解決の問題があり、安全性の面からも酸化や浸炭の挙動を明らかにしておく必要がある。

浸炭現象は大きく分けて、金属と固体の炭素との反応である固体浸炭とCOやCH₄ガスとの反応である気体浸炭がある。固体浸炭に関して、Gerdsら⁽³⁶⁾は900°C~1010°Cでいくつかの純金属及び合金とグラファイトの両立性実験を行い金相観察と反応断面の微小硬度測定により浸炭性の評価を行っている。彼らによるとInconel XについてAlnicoのNi基合金が優れており、Fe基合金であるSUS鋼やNi基合金であってもNicrome V, Inconel (76Ni-15.5Cr)は反応性に富むようである。著者がHastelloy XをはじめIncoloy 800, Inconel 601, Inconel 625の4種の合金について、800°C~1000°Cで流動He中で固体浸炭実験を行った所、Hastelloy Xがもっとも優れた耐浸炭性を示した。⁽³⁷⁾ Table 2-8にSkinnerら⁽³⁸⁾による、各種SUS鋼およびNi基合金の982°Cにおける固体浸炭の結果を示す。これによるとSi含有量が2.5%迄であれば、Siの多い程浸炭は抑えられるようである。一般にオーステナイト系耐熱鋼の浸炭はNi, Si含量の多い程抑制されると言われている。気体浸炭に関してはEnglish⁽³⁹⁾がCH₄+N₂中のIncoloy 800, HK40などの浸炭性を調べている。

Robertsら⁽⁴⁰⁾のCH₄+H₂中の浸炭データをFig. 2-8に示す。これによると、760°Cにおいて、Hastelloy X, Inconel 625の浸炭速度はSUS 304鋼の1/5, Inconel 600の1/2で耐浸炭性が優れている。Antillら⁽⁴¹⁾は400°C~800°Cにおいて、COおよびCH₄ガス中の各種合金の浸炭挙動を観察しており、5500 μatmのCH₄を含むXe中で700°C, 800°Cにおける浸炭速度を測定して、合金表面の酸化膜の存在が浸炭を抑制することを示している。Fe基, Ni基耐熱合金の殆んどすべてにおいてその耐食性を担っているのが表面に形成されている酸化膜であり、それを介しての浸炭の挙動は単純なものではないばかりでなく、ふつう酸化反応が競合しておこるので必ずしも形成元素の平衡論の予測通りには進まないが、概してNi基合金の方がFe基合金よりも耐浸炭性に富むようである。

Fig. 2-9にFe基, Ni基耐熱合金の代表的なものについての、Ni-Cr-Feの三元状態図における位置関係を示す。いずれもCrを10~20%含み耐酸化性を向上させている。各合金ともこれら主要元素の他に十数種類に及ぶ元素が添加されておりMo, W, Nb, Ti, Ta, ZrなどはCrと共に炭化物生成元素であり、MC, M₂₃C₆, M₆Cなどの炭化物をマトリックス内に形成し合金の強度の向上に寄与する反面、浸炭による過剰の炭化物の析出、特に粒界への析出は強度や延性の低下をきたす。Table 2-9にHastelloy X, SUS 316, Incoloy 800そしてInconel 600についての代表的物性を示す。依田ら⁽³⁵⁾は低炭素SUS 316鋼において、機械的性質と浸炭深さの関係について報告しているがそれをTable 2-10に示す。

一般に、浸炭は合金中の炭素の拡散で進む。SUS鋼中の炭素の拡散の研究に関してはAndersonら⁽⁴²⁾の他、いくつかの報告が見られるが、他のFe基, Ni基合金については殆んど見られない。

Table 2-8 Result of Pack Carburization Test

Alloy	Composition	Si content (%)	Increase in C content (%)
80 - 20	80Ni, 20Cr ,	1.46	0.06
Inconel 600	77Ni, 15Cr ,	0.15	0.11
60 - 15	60Ni, 15Cr , Fe	1.28	0.02
Incoloy 800	34Ni, 21Cr , Fe	0.34	0.04
SUS 330	35Ni, 15Cr , Fe	0.47	0.23
SUS 330	35Ni, 15Cr+Si, Fe	1.00	0.08
SUS 310	20Ni, 25Cr , Fe	0.38	0.02
SUS 314	20Ni, 25Cr+Si, Fe	2.25	0.03
SUS 309	12Ni, 25Cr , Fe	0.25	0.12
SUS 347	8Ni, 18Cr+Nb, Fe	0.74	0.57
SUS 321	8Ni, 18Cr+Ti, Fe	0.49	0.59
SUS 304	8Ni, 18Cr , Fe	0.39	1.40
SUS 302-B	8Ni, 18Cr+Si, Fe	2.54	0.22
SUS 446	28Cr , Fe	0.34	0.07
SUS 430	16Cr , Fe	0.36	1.03

Carburized at 982°C

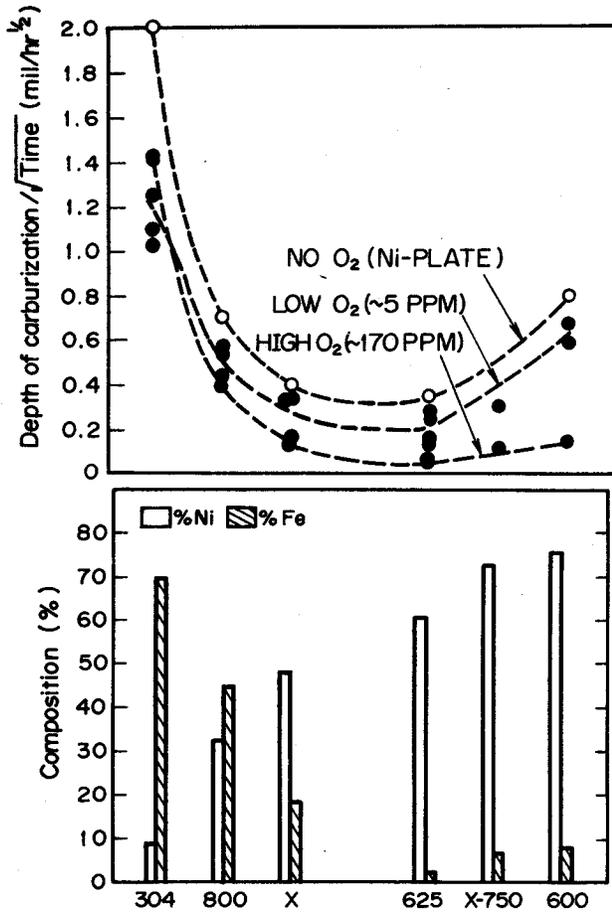


Fig.2-8 Effect of iron and nickel content of commercial alloys containing ~20% Cr on carbon absorption characteristics. Tests conducted in 35% CH₄, 5% H₂ environment at 760°C⁽⁴⁰⁾

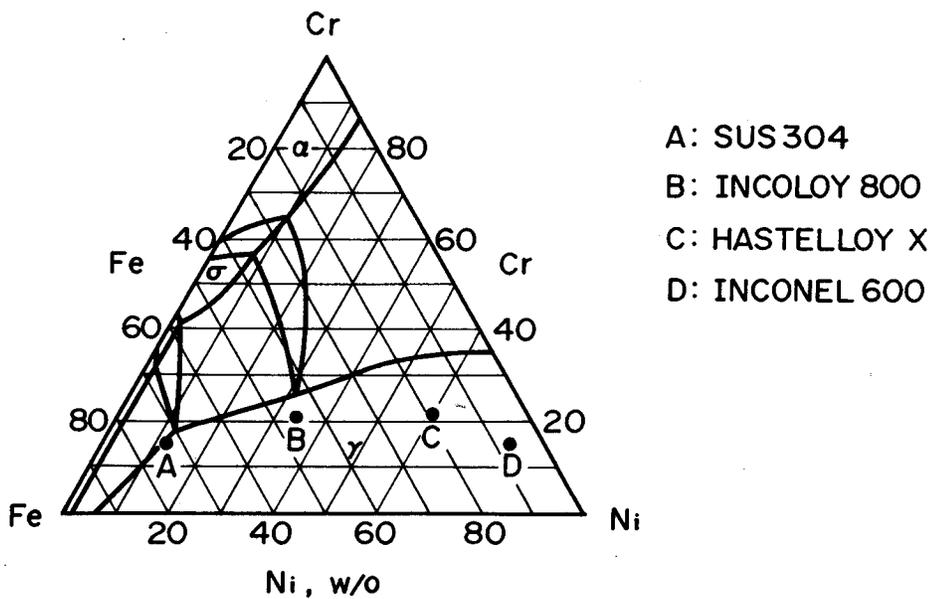


Fig.2-9 Phase diagram of the system Fe-Ni-Cr at 850°C

Table 2-9 Physical and Mechanical Properties of Refractory Alloys

	Hastelloy X	Inconel 600	SUS 316	Incoloy 800
Density (at RT)	8.43	8.42	7.98	8.02
Melting range (°C)	1259~1353	1370~1425	1370~1400	1357~1385
Mean coefficient of thermal expansion ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	16.56 (26~1000°C)	14.5 (RT~1000°C)	16.0 (0~100°C) 17.5 (0~500°C)	16.25 (RT~900°C)
Thermal conductivity (cal / sec cm °C)	0.03 (RT)	0.045 (RT)	0.037 (100°C)	0.038 (RT)
Specific heat (cal / g °C)	0.11~0.19 (RT~1000°C)	0.10~0.15 (RT~800°C)	0.12 (0~100°C)	0.12 (RT)
Young's modulus (Kg / mm^2) at RT	2.0	2.17	1.97	1.96
Poisson ratio at RT	0.32	0.29	0.29	0.36
Ultimate tensile strength (Kg / mm^2)	Plate 80.1 (RT) 2.25 (900°C) 2.3 (1260°C)	Plate 60~77 (RT) (as rolled)	53.9 (RT) 48.1 (538°C) 21.6 (760°C)	53.2 (30°C) 21.2 (760°C) 6.2 (982°C)
Yield strength at 0.2% offset (Kg / mm^2)	Plate 36.7 (RT) 18.3 (900°C) 3.4 (1158°C)	Plate 25~46 (RT) (as rolled)	2.44 (RT) 1.18 (538°C) 9.8 (760°C)	18.6 (30°C) 11.0 (760°C) 5.0 (982°C)
Elongation (%)	Plate 43.0 (RT) 47.0 (900°C) 21.0 (1260°C)	Plate 50~30 (RT) (as rolled)	6.38 (RT) 4.62 (538°C) 1.49 (760°C)	60 (30°C) 85 (760°C) 131.5 (982°C)

Table 2-10 Effect of Depth of Carburization on the Mechanical
Properties of SUS 316 at 700°C (35)

Carburization Treatment	Depth of Carburization		U.T.S. Kg/mm ²	Y.S. Kg/mm ²	Elongation %	Charpy Energy Kg/m
	μ	%				
As Received	—	—	25.5	14.1	44.4	19.98
700 °C × 5hr	50>	10.9	26.9	13.8	41.4	19.31
700 °C × 10hr	50>	10.9	26.6	13.8	41.7	19.31
700 °C × 50hr	50	10.9	25.4	13.7	34.7	19.09
700 °C × 100hr	150	32.1	28.3	18.5	30.0	17.45
800 °C × 25hr	200>	42.4	28.5	17.0	21.2	17.80
800 °C × 120hr	250	52.5	36.5	29.8	9.4	13.96

[文献]

- (1) Louis E. Toth : "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, 80 (1971)
- (2) Storms E.K. : "The Refractory Carbides" Academic Press, New York, (1967)
- (3) Gebhardt E., Fromm E. and Roy U. : Z. Metallkde 57, 682 (1966)
- (4) Son P., Ihara S., Miyake M. and Sano T. : J. Jpn. Inst. Met. 30, 1137 (1966)
- (5) Resnick R., Steinitz R.S. and Seigle L. : Trans. AIME, 233, 1915 (1965)
- (6) Brizes W.F. : J. Nucl. Mater., 26, 227 (1968)
- (7) Fromm E., Gebhardt E. and Roy U. : Z. Metallkde 57, 808 (1966)
- (8) Tobin J.M., Adelsberg L.M., Cadoff L.H. and Brizes W.F., "Proceedings of the Conference on Nuclear Application of Nonfissionable Ceramics", Am. Ceram. Soc., 257 (1966)
- (9) Resnick R. and Seigle L. : Trans. AIME, 236, 1732 (1966)
- (10) Kokon H., Son P., Miyake M. and Sano T. : J. Jpn. Inst. Met. 37, 1065 (1973)
- (11) Adelsberg L.M. and Cadoff L.H. : J. Am. Ceram. Soc. 51, 213 (1968)
- (12) Brizes W.F., Cadoff L.H. and Tobin J.M. : J. Nucl. Mater. 20, 57 (1966)
- (13) Bornstein N.S., Hirakis E.C. and Friedrich L.A. : TIM-927, Pratt and Whitney, U.S.A. (1965)
- (14) Wallace T.C. : "Fundamentals of Refractory Compounds", Plenum, New York, 133 (1968)
- (15) Fujikawa Y., Son P., Miyake M. and Sano T. : J. Jpn. Inst. Met. 34, 1259 (1970)
- (16) Krikorian N.H., Wallace T.C., Krohn R. and Bowman M.G. : The Formation of Carbide Surface on Ta and Ta-W Alloys, Proc., 3rd International Symp. on High Temp. Tech., Sept. 17 (1967)
- (17) Brizes W.F. : WANL TNR-205 (1967)
- (18) Gel'd P.V. and Liubimov V.D. : Izv. Akd. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo, NO. 6, 119 (1961)
- (19) Andriyevskiy R.A., Klimenko V.V. and Khromov Yu.F. : Fiz. Metal. Metalloved., 28, 298 (1969)
- (20) Belle J. : "Uranium Dioxide", USAEC, U.S.A. (1961)
- (21) Perry K.J. et al. : "Fast Reactor Fuel Element Technology" ANS, 411 (1971)

- (22) Elkins P.E. : NAA-SR-7502 (1964)
- (23) Hebeisen J.C. et al. : BMI-1895 (1971)
- (24) Matzke A. Höh, Hj. : J. Nucl. Mater., 48, 157 (1975)
- (25) Hoekstra H.R., Siegel S. and Callagher F.X. : J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3237 (1970)
- (26) Willis B.T.M. : Proc. Roy. Soc., Ser. A, 274, 122 (1963)
- (27) Benz R., Hoffmann C.G. and Rupert G.N. : High Temp. Sci. 1, 342 (1969)
- (28) Burnett S.J. : AERE-R-4657 (1969)
- (29) Efremova O.A. and Korba L.M. : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 169, 1123 (1966)
- (30) Schramm C.H. et al. : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., 188, 195 (1950)
- (31) Parthé E. and Pensler J.P. : Trans. AIME, 215, 1070 (1959)
- (32) Benesovsky F. and Rudy E. : Zur Kenntnis der Systeme U-Zr(Hf, Nb, Ta)-C, Planseeber, Pulvermet 9, 65 (1961)
- (33) Allinson J.D. : AERE-R-4702 (1965)
- (34) Wood D.S. et al. : Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, Paper NO. 18, 218 (1971), Inst. Civil Engrs., London
- (35) Yoda R. et al. : 金材研報告 15, 228 (1972)
- (36) Gerds A.F. and Mallet M.W. : BMI-1261 (1958)
- (37) Muraoka S., Itami H. and Nomura S. : JAERI-M 6088 (1975)
- (38) Skinner E.N., Mason J.F. and Moran J.J. : Corrosion, 16, 593 t (1960)
- (39) English R.H. : Nace Conf., Paper NO. 46 (1969), Houston, Texas
- (40) Roberts D.I. et al. : Nucl. Mat. 19, conf-730801 (Aug. 1973)
- (41) Antill J.E., Peakall K.A. and Warburton J.B. : BNES CONF., Proc. on the Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, Paper NO. 15 (1971) Inst. Civil Engrs., London
- (42) Anderson W.J. and Sneeby G.V., Atomic International (USA) Report, NAA-SR-5282 (1960)

3. Taとグラファイトの両立性

3.1 序 言

Taはその高温性質が優れている点で、高温材料としての用途は広い。原子力材料としては、原子炉用核燃料の被覆材として、更に制御棒材やその他の高温部材としての使用が考えられる。実際に研究用原子炉であるJMTRでは UO_2 燃料の中心温度測定のための熱電対の被覆材として、Taが使用されている。更に、炭化物燃料や高温ガス炉用燃料・材料の照射が増えてきつつある現在、Taは一層注目されてきている。従って、Taと他の燃料・材料との高温下での両立性について研究しておくことは重要である。

この章では次章で述べるTaと UO_2 、およびUC核燃料との両立性について基礎的知見を得ることを目的として、Taとグラファイトの両立性について実験を行うとともに、TaとCとの反応によって生成される炭化物層の成長速度定数からTaC、 Ta_2C 中のCの拡散係数を求めた。

TaC、 Ta_2C 中のCの拡散に関する測定例はまだそれ程多くなく、その結果も測定法によりかなり異なっている。

炭化物層成長法によるTa炭化物中のCの化学拡散係数の測定はResnickら⁽¹⁾、Fromm⁽²⁾らおよびBrizes⁽³⁾らによってなされておりそれらを比較してTable 3-1に示すが、その結果はよく一致していると言えよう。

それに対し、TaC中のCの自己拡散係数の測定はAndriyevskiyら⁽⁴⁾によってなされているが、前述の化学拡散係数との間に大きな開きがある。

このような傾向は NbC ^{(4)~(7)}、 ZrC ^{(4),(8),(9)}、 VC ^(10~11)などIVa~VIa金属の炭化物においては一般的に見られる現象であって、化学拡散係数は自己拡散係数の概略10~100倍であり、拡散の活性化エネルギーは自己拡散の方が大きい。

拡散係数は組成に依存するものと考えられる。例えばResnickら⁽¹²⁾はFig. 3-1に見られるように、Ta炭化物 TaC_x 中の化学拡散係数の組成依存性を示している。しかるに自己拡散係数の組成依存性は、化学拡散係数のそれに比べ更に大きく、 NbC におけるこの組成依存性の違いを詳細に検討して古今ら⁽⁷⁾は遷移金属炭化物中の炭素の拡散機構が空孔機構であることを示唆している。

このようにIVa~VIa金属の炭化物における拡散現象は炭化物のnonstoichiometry性と深い関係があり、研究対象として興味深いものがある。

ここではTaとCの反応により生成される炭化物層の成長速度とTa-C系の状態図より、いくつかの仮定のもとに、 $1400^{\circ}C \sim 2350^{\circ}C$ の温度範囲でTa炭化物中の炭素の化学拡散係数を導出し、これ迄の測定値と比較検討を行った。

Table 3-1 Diffusion Coefficients of C in TaC and Ta₂C

	$D_{\text{TaC}}^{\text{C}}$ (cm^2/sec)	$D_{\text{Ta}_2\text{C}}^{\text{C}}$ (cm^2/sec)	Temp. (°C)
Resnick et al. (1)	$1.04 \exp \frac{-86,000}{RT}$	$7.0 \exp \frac{-89,000}{RT}$	1,800~2,700
Fromm et al. (2)	$8.8 \exp \frac{-98,000}{RT}$	$2.70 \exp \frac{-85,000}{RT}$	2,200~2,745
Brizes et al. (3)	$2.0 \exp \frac{-90,700}{RT}$	$1 \times 10^3 \exp \frac{-115,000}{RT}$	2,100~2,650
Present data		$1.7 \times 10^{-3} \exp \frac{-26,000}{RT}$	1,400~1,800
	$4.5 \exp \frac{-103,000}{RT}$	$6.2 \times 10^2 \exp \frac{-146,000}{RT}$	1,800~2,350

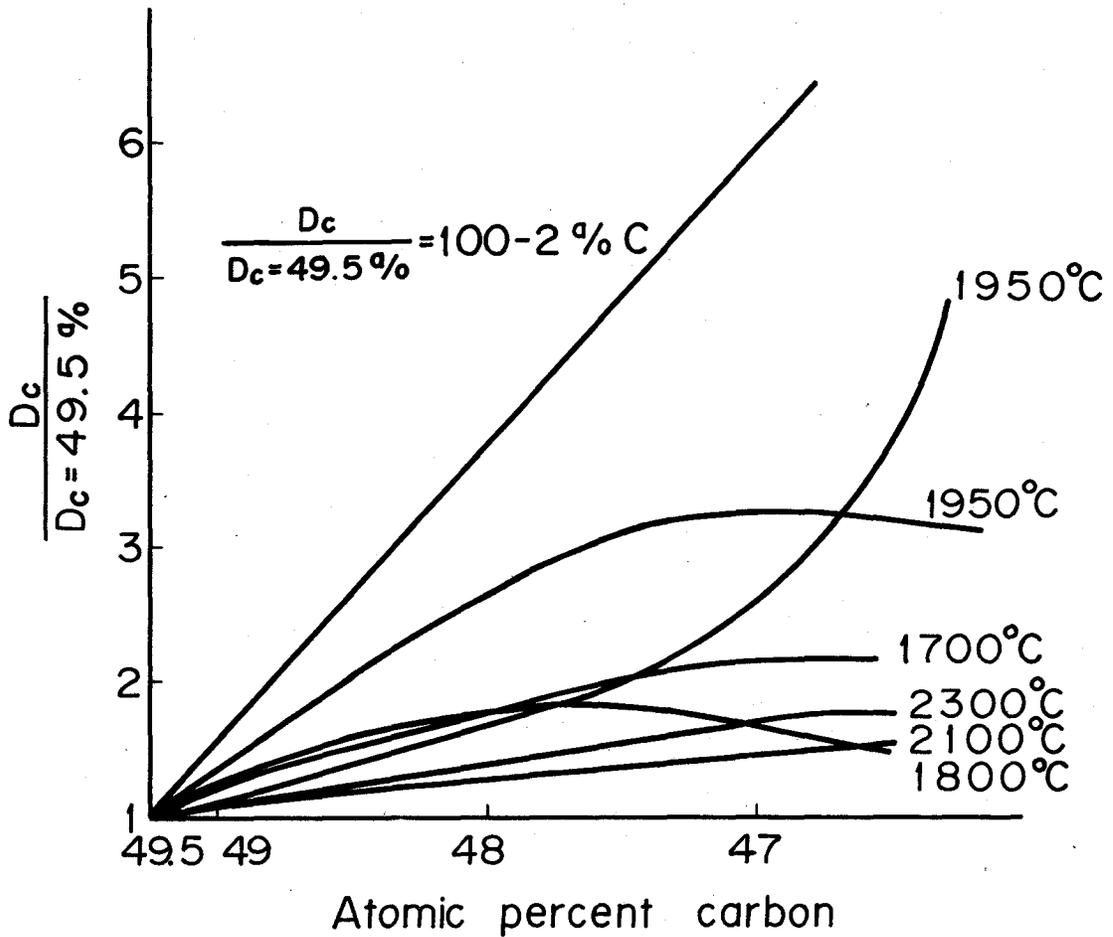


Fig.3-1 Ratio of the diffusivity of carbon in TaCx to that in TaC_{0.98} vs carbon content (12)

3.2 実験方法

実験に用いた試料は Ta, グラファイトとも市販のもので, Ta の化学組成を Table 3-2 に示す。Ta は電子ビーム溶解で精製したもので, 純度は $> 99.9\%$, 結晶粒度は平均 $0.1 \mu\text{m}$ である。グラファイトは固形状のものと粉末状のものを使用した。グラファイトの純度は前者は原子炉級, 後者は 97% C 以上のものである。

Ta 試料は $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のブロック形状に切り出し, 表面をエメリー紙で研磨後, 電解研磨して, 表面の加工層を取り除いた。なお, 反応後の Ta 試料のエッチングには, HF, HNO₃, H₂SO₄ 混合液 (混合比 3 : 1 : 1) を用いた。

(1) グラファイトブロックによる実験

この実験は, JMTR のキャプセル中での実際の Ta とグラファイトの接触状態を再現させる目的で, 約 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ のグラファイトブロックと Ta ブロックを Fig. 3-2(a) の如く積み重ね, 両者を Ta ワイヤで強く縛り密着させた。試料は均一に加熱できるように, Ta ワイヤで加熱炉中に吊す方法をとった。加熱炉は, 1800°C 以下では高周波誘導加熱炉を, 2100°C 以上ではデグサ抵抗加熱炉を用い, 雰囲気は 2100°C までは $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ の真空とし, 2260°C では 20 mmHg の Ar 雰囲気とした。

加熱温度, 時間等の実験条件は Table 3-3 に示した。

Ta はあらかじめ 1300°C で焼鈍処理を施したものと施さないものの 2 種類を使用し, 反応の相違の有無について観察した。グラファイトは実験前に #1000 のエメリー紙で研磨して, Ta との密着性をよく保った。後述するように, TaC, Ta₂C の拡散係数に対する Arrhenius プロットが 1800°C 付近で折れ曲っているのがわかったのであるが, これがちょうど先に述べたように, 使用した加熱炉の種類や加熱雰囲気の違いに起因しているかどうかを調べるため, 2100°C で高周波誘導加熱炉を用いて真空中での反応実験を行ったところ, 炉の種類, 雰囲気による違いは見られなかった。

(2) 炭素粉末による実験

$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の Ta 試料と炭素粉末を Fig. 3-2 (b) に示すグラファイト製のつぼに詰めてデグサ抵抗加熱炉で, $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ の真空度, $1400^\circ\text{C} \sim 2350^\circ\text{C}$ の温度範囲で両者の反応実験を行った。これは炭素の形態が, グラファイトブロックである場合と炭素粉末である場合との反応挙動の相違をみるためである。

粉末の粒度は, 30 ~ 100 mesh, 100 ~ 200 mesh, 300 mesh の 3 種について比較実験を行った。加熱温度, 時間などの実験条件は Table 3-3 に示したとおりである。

3.3 実験結果と考察

800°C で 50 hrs 加熱した試料では, 反応層の生成を観察することはできなかったが, 1200°C 以上の各温度では反応層が観察された。

2100°C で 5 hrs 加熱した Ta 試料の顕微鏡写真を Photo. 3-1 に示す。Photo. 3-1 の反応第一層は面心立方晶の TaC で表面は黄色味を帯びたなめらかな層(*)である。第二

*) stoichiometric な TaC は黄金色である。

Table 3-2 Chemical analysis of Ta slabs

Nb	40	(ppm max.)	Mo	20	(ppm max.)
C	40	"	Fe	20	"
O	40	"	H	10	"
N	20	"	Ti	10	"
W	20	"	Si	10	"
Ta	99.977	%			

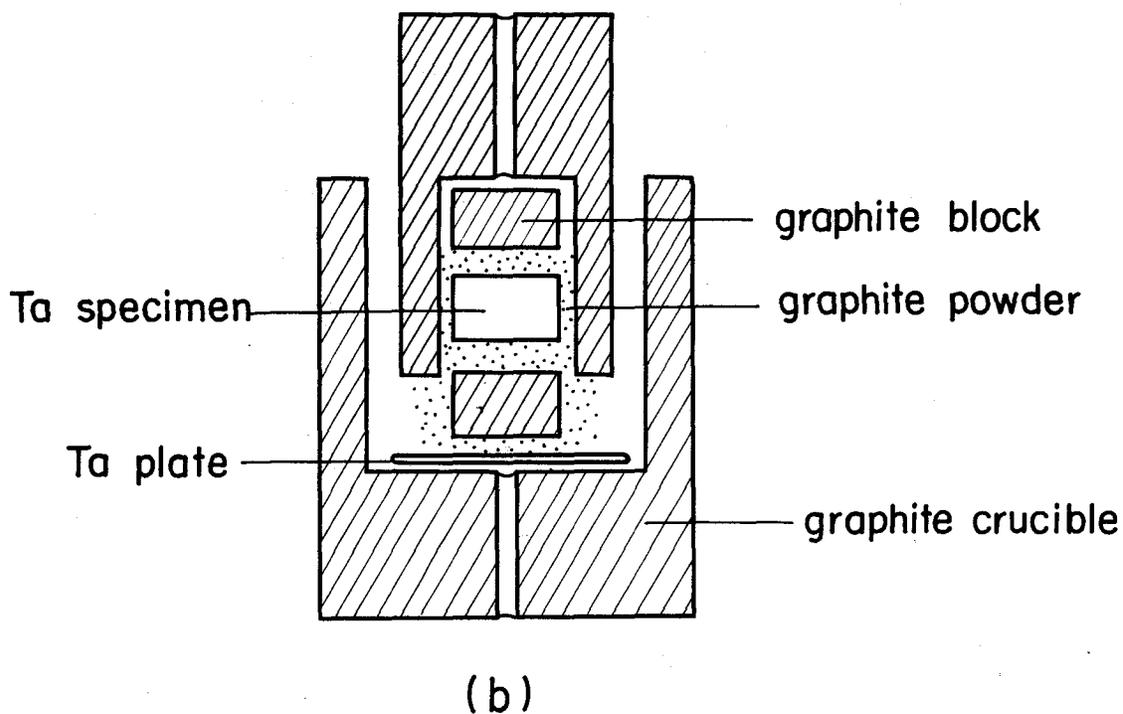
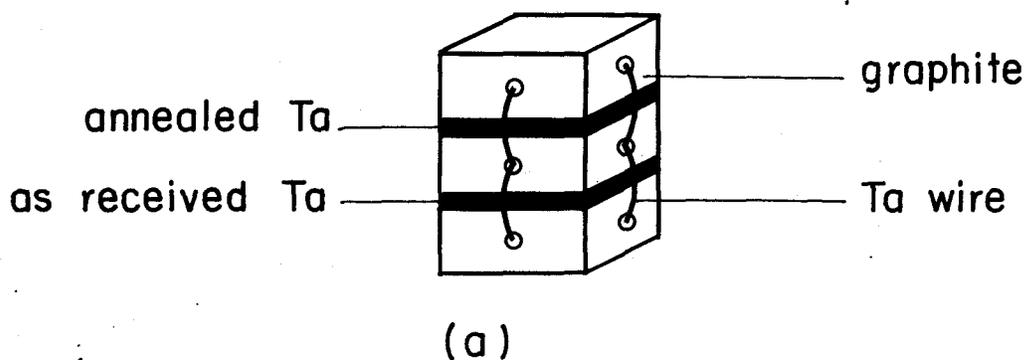


Fig.3-2 Schematic arrangement of diffusion annealing specimen

Table 3-3 Experimental Condition of Diffusion Annealing

Time(hrs) Temp.(°C)	0.2	2	5	10	20	50	100	Atmosphere
800						○		in vacuum
1200			○	○	○	○		in vacuum
1400			○	○	○△	○		in vacuum
1500							△	in vacuum
1600			○	○△	○	○		in vacuum
1700						△		in vacuum
1800		○	○△	○				in vacuum
1900			△					in vacuum
2100		○	○	○				in vacuum
2200	△							in vacuum
2260		○	○	○				in Ar
2350	△							in vacuum

○ : Ta-graphite block experiment
 △ : Ta-graphite powder experiment

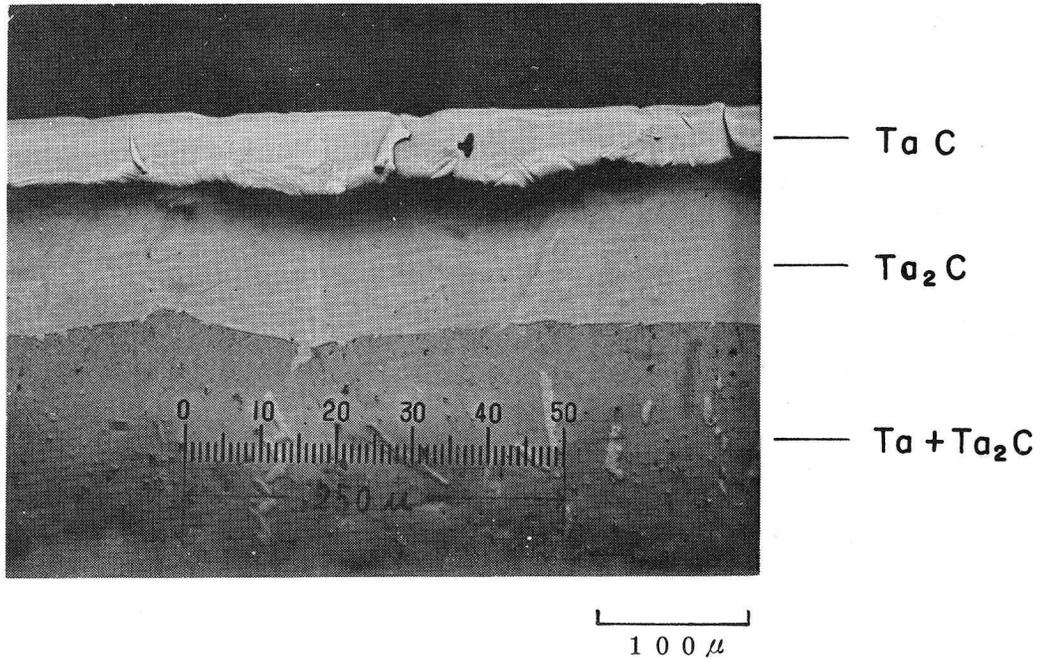


Photo.3-1 Reaction zone of a typical tantalum sample reacted with carbon at $2100^{\circ}C$ for 5 hours.

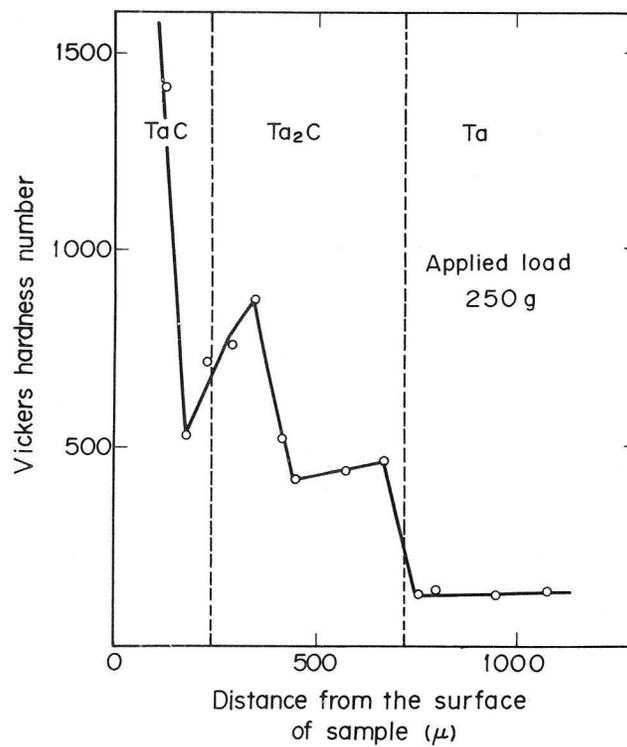


Fig.3-3 Vickers hardness of a tantalum sample reacted with carbon at $2260^{\circ}C$, 10hrs

層の稠密六方晶の Ta_2C は灰色の層として観察された。第一層が TaC , 第二層が Ta_2C であることは X 線回折法による同定, X 線マイクロアナライザーによる解析および硬度測定から確認を行った。

Fig. 3-3 は $2.260^{\circ}C$, 10 hrs 反応させた Ta 試料断面のマイクロピッカース硬度曲線である。図に示すように TaC 中では硬度は初め減少してゆき, TaC と Ta_2C の層境界に近づくと TaC 中に Ta_2C が析出した相 (ξ 相といわれている) が現われて硬度が増す。この傾向は Ta_2C 中でも TaC の多少混在している領域までつづき, しだいに Ta_2C のみになって減少し始める。さらに, Ta_2C と Ta の境界付近で再び硬度の若干の増加が見られ, Ta_2C の減少につれて, 硬度も減少する。Ta 中では曲線の勾配は平坦になり, 硬度の値と金相写真とから反応温度で C が飽和状態になっているものと考えられる。

$1.200^{\circ}C \sim 2.260^{\circ}C$ の各温度での反応層, つまり ($TaC + Ta_2C$) 層, の厚さの成長を時間の関数としてプロットしたのが Fig. 3-4 である。あらかじめ焼鈍した Ta と焼鈍しない Ta の間には差は見い出せなかった。また, 真空中と Ar 中の実験において差異のないことも確認した。

TaC , Ta_2C の引張り強さ, 硬度は Ta に比べ大きい⁽¹³⁾ 反面, 非常に脆いので, 構造材, 被覆材として使用する場合には充分注意しなければならない。

TaC , Ta_2C 各層の厚さについて, 個々に加熱時間を変数に, 加熱温度を助変数にプロットしてみると, Fig. 3-5, Fig. 3-6 に示すように TaC , Ta_2C とも成長速度が放物線則に従うことがわかった。このことは, Ta と C の反応は拡散律速反応であることを示している。 $1.200^{\circ}C$ での反応層は, TaC , Ta_2C の 2 層にはっきり分離した状態で観察することはできなかった。

なお, $1.200^{\circ}C$, $1.500^{\circ}C$, $1.600^{\circ}C$, $1.700^{\circ}C$ で, 粉末の粒度の違いによる反応層の成長の様子を観察した所, 明らかに反応している場所により反応層厚さの違いが見られたが, これは粒度の違いには必ずしも対応していないことが分かった。つまり, Ta と炭素粉末の接触部の様子が問題となるのであり, 加熱の間中接してさえいけば, その接点を通して反応は一樣に進んでおり, 粉末の粒度による反応速度に差はない。また, 炭素粉末とグラファイトブロックの実験の間にも差異は認められなかった。

前述したように, Ta-C の反応が放物線則に従うことから, 拡散律速であることがわかる。Resnick ら⁽¹²⁾ による実験では, $2.500^{\circ}C$ での TaC 中の C および Ta の拡散係数の比が $D_{TaC}^C : D_{TaC}^{Ta} \cong 80 : 1$ であることが示されており, Brizes⁽³⁾ によっても $0.150\text{ cm } \phi$ の Ta ワイヤを完全に炭化させた実験でワイヤの中心に穴やポイドが見られなかったことから, 炭化物層の成長は殆んど C の Ta あるいは Ta 炭化物中の拡散によるもので, Ta が C 中を拡散することの効果は無視できるほどに小さいことが示されている。

反応層厚さ W が時間 t に対して, 放物線則に従うことから $W = \sqrt{Kt}$ であり, これによって層成長の速度定数 K が求まる。

Table 3-4 に各温度, 時間での反応層厚さと速度定数を示す。速度定数を温度の逆数 $1/T$ の関数としてプロット (Arrhenius プロット) したのが Fig. 3-7 である。これより, TaC に関しては, $1.800^{\circ}C$ 付近を境いにゆるやかな曲がりが見られ, Ta_2C に関しては $1.800^{\circ}C$ 付近にはっきりと屈曲点の存在することがわかる。

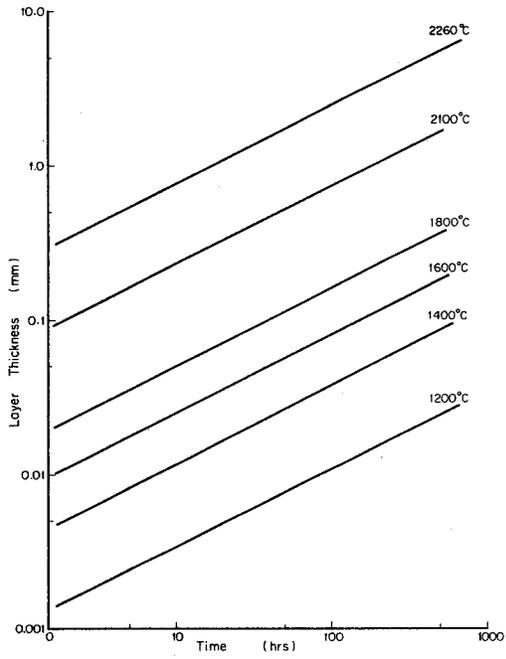


Fig. 3-4 Growth rate of reaction zone (TaC + Ta₂C)

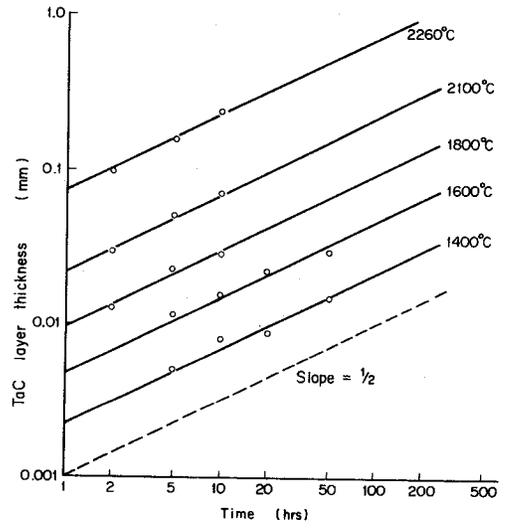


Fig. 3-5 Growth rate of reaction zone (TaC)

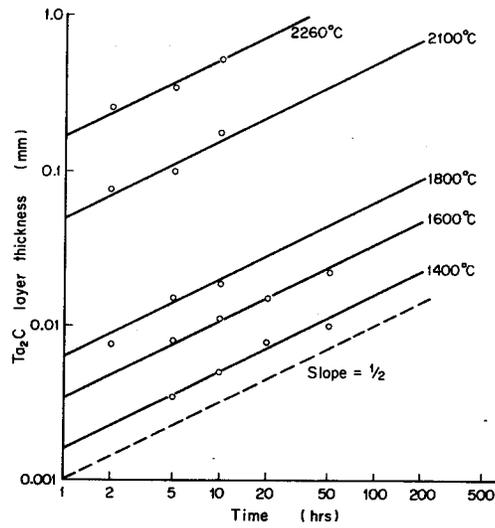


Fig. 3-6 Growth rate of reaction zone (Ta₂C)

Table 3-4 Summary of layer growth rate data and C diffusivity in TaC and Ta₂C

Temp (°C)	Time (hr)	W _{TaC} (**) (10 ⁻³ cm)	K _{TaC} (**) (cm ² /sec)	D _{TaC} ^C (**) (cm ² /sec)	W _{Ta₂C} (10 ⁻³ cm)	K _{Ta₂C} (cm ² /sec)	D _{Ta₂C} ^C (cm ² /sec)
1,400	5	2.7	9.4 × 10 ⁻¹²	2.3 × 10 ⁻¹¹	—	2.0 × 10 ⁻¹²	2.1 × 10 ⁻¹⁰
	10	7.0			—		
	20	9.0			—		
	50	13.0			6.0		
1,500	100	23.7	1.56 × 10 ⁻¹¹	4.0 × 10 ⁻¹¹	15.0	6.3 × 10 ⁻¹²	2.9 × 10 ⁻¹⁰
1,600	5	1.15	3.42 × 10 ⁻¹¹	8.0 × 10 ⁻¹¹	8.0	1.3 × 10 ⁻¹¹	3.5 × 10 ⁻¹⁰
	10	1.45			10.0		
	20	2.20			11.0		
	50	2.58			15.0		
1,700(*)	50	4.25	1.00 × 10 ⁻¹⁰	2.1 × 10 ⁻¹⁰	1.93	2.0 × 10 ⁻¹¹	6.2 × 10 ⁻¹⁰
1,800	2	1.30	2.34 × 10 ⁻¹⁰	5.0 × 10 ⁻¹⁰	7.5	9.71 × 10 ⁻¹¹	1.9 × 10 ⁻⁹
	5	2.25			15.0		
	10	2.90			19.0		
1,900(*)	5	4.66	1.21 × 10 ⁻⁹	2.3 × 10 ⁻⁹	2.39	3.2 × 10 ⁻¹⁰	5.7 × 10 ⁻⁹
2,100	2	2.50	1.56 × 10 ⁻⁹	5.1 × 10 ⁻⁹	7.50	7.3 × 10 ⁻⁹	4.1 × 10 ⁻⁸
	5	5.00			10.00		
	10	7.50			17.50		
2,200(*)	1/5	3.91	2.09 × 10 ⁻⁸	7.1 × 10 ⁻⁸	8.85	1.06 × 10 ⁻⁷	9.5 × 10 ⁻⁷
2,260	5	16.10	1.46 × 10 ⁻⁸	4.9 × 10 ⁻⁸	35.10	7.40 × 10 ⁻⁸	5.8 × 10 ⁻⁷
	10	23.10			53.60		
2,350	1/5	4.68	3.01 × 10 ⁻⁸	7.3 × 10 ⁻⁸	11.04	1.68 × 10 ⁻⁷	1.0 × 10 ⁻⁶

(*) Data from Ta-graphite powder experiment

(**) W: Width of the carbide layer, K: Rate constant, D: Diffusion coefficient

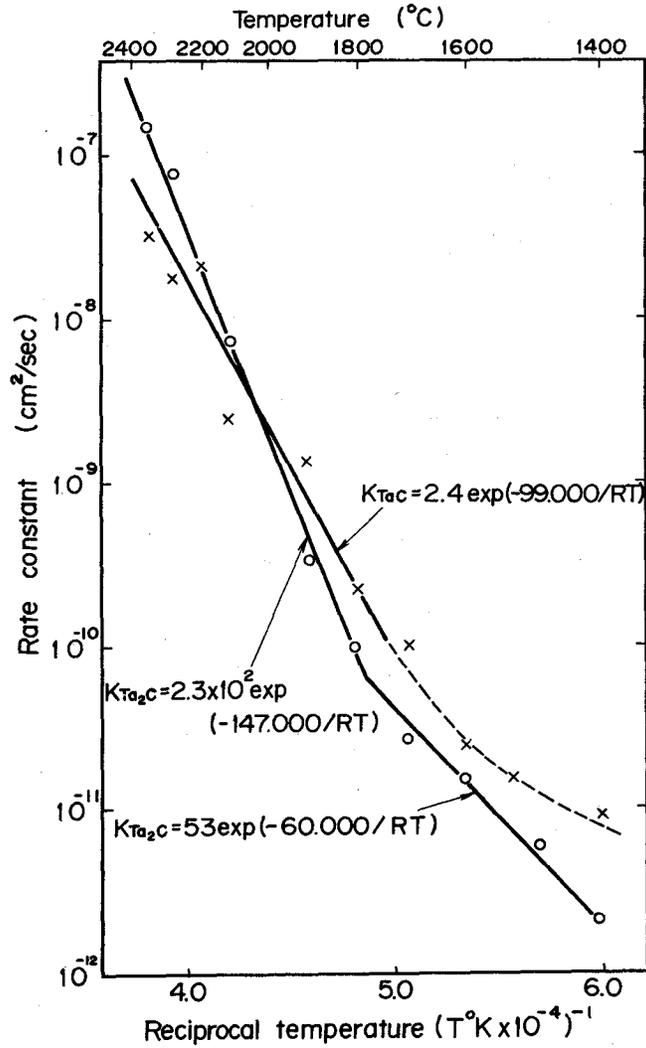


Fig. 3-7 Temperature dependence of the parabolic growth constants of TaC and Ta₂C layer

Table 3-5 Rate constants of TaC and Ta₂C

	K_{TaC} (cm^2/sec)	K_{Ta_2C} (cm^2/sec)	Temp. (°C)
Krikorian(14)		$1.94 \times 10^{-2} \exp \frac{-77,100}{RT}$	1,200~1,975
Brizes et al. (3)	$1.38 \exp \frac{-89,600}{RT}$	$7.0 \exp \frac{-89,000}{RT}$	2,100~2,600
Resnick et al. (1)	$1.04 \exp \frac{-86,000}{RT}$		1,800~2,100
		$1 \times 10^3 \exp \frac{-115,000}{RT}$	2,100~2,650
Present data		$53 \exp \frac{-60,000}{RT}$	1,400~1,800
	$2.4 \exp \frac{-99,000}{RT}$	$2.3 \times 10^2 \exp \frac{-147,000}{RT}$	1,800~2,350

Table 3-5は著者と他の研究者のデータを比較したものである。TaCについては、著者のデータとBrizes, Resnickらのデータとの一致は良い。

Ta₂Cの場合、Krikorianら⁽¹⁴⁾は1.200°C～1.975°Cの温度範囲で実験を行っており、低温領域でのArrheniusプロットは著者の値と一致しているが、1800°C付近の折れ曲がりについては言及していない。一方、1800°C以上の高温領域に関しては、著者の活性化エネルギーの値はResnickらの値より幾分高い。

炭化物層の成長速度とTa-Cの状態図から、炭化物中の炭素の拡散係数を求めることができる。Fig. 3-8は各境界における炭素濃度を模式的に示したものである。Brizesら⁽⁵⁾はWagnerの相境界の移動速度についての取扱いより⁽¹⁵⁾次のいくつかの仮定のもとに、TaC及びTa₂C中での炭素の拡散係数を求める式を導出している。

- (1) 炭化物中の炭素の拡散係数は一定である。つまり濃度依存性を持たない。
- (2) 境界層の移動は炭素原子の運動による。
- (3) 中間層での炭素の濃度分布はlinearである。
- (4) Ta表面での炭素濃度は常に一定である。
- (5) Taと炭素の反応層の生成は直ちに起こる。
- (6) 境界層の移動中も平衡濃度は維持されている。

これらの仮定のもとに求められた、TaC, Ta₂C中の炭素の拡散係数は

$$D_{TaC}^C = \frac{K_1 (C_{1,2} - C_{2,1}) + (K_1 + \sqrt{K_1} \sqrt{K_2}) (C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{1,0} - C_{1,2})} \quad (1)$$

$$D_{Ta_2C}^C = \frac{(\sqrt{K_1} \sqrt{K_2} + K_2) (C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{2,1} - C_{2,3})} \quad (2)$$

である。ここに、 $K_1 = K_{TaC}$, $K_2 = K_{Ta_2C}$ である。 $C_{1,0} \sim C_{3,2}$ はFig. 3-8に示す境界の濃度であり、Brizes⁽³⁾のデータおよびRudyら⁽¹⁶⁾の状態図より求めた。

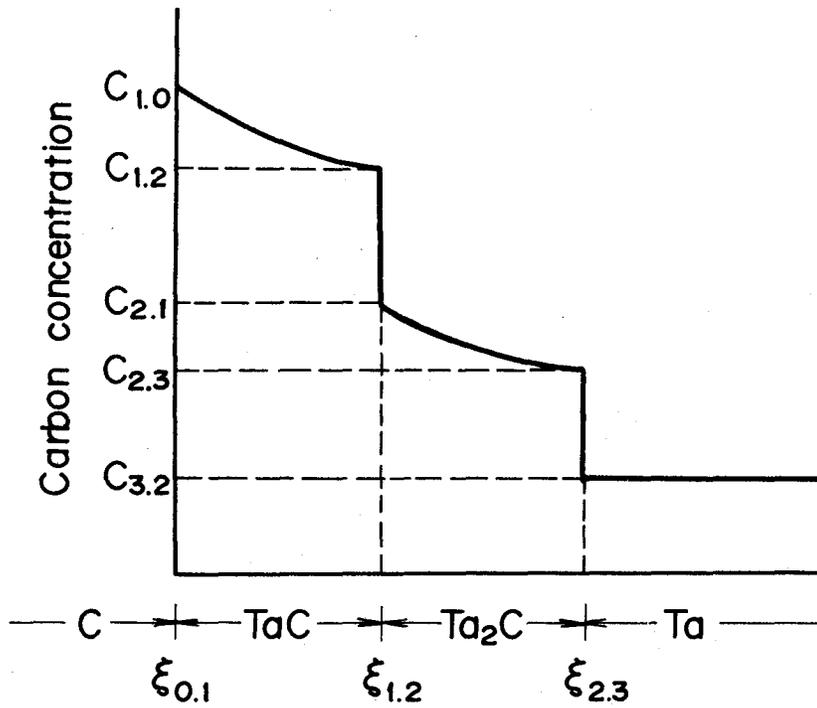
Table. 3-1に著者の求めた D_{TaC}^C , $D_{Ta_2C}^C$ の値を示す。

(1), (2)式より求めた拡散係数 D_{TaC}^C , $D_{Ta_2C}^C$ を温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたのがFig. 3-9である。

Table 3-1に示す各研究者による拡散係数の値を D_{TaC}^C , $D_{Ta_2C}^C$ 各々について比較したのがFig. 3-10, Fig. 3-11である。

著者の D_{TaC}^C は1800°C以上で他の研究者のArrheniusプロットとおおむね良く一致しているが、Fig. 3-9に示すように $D_{Ta_2C}^C$ のArrheniusプロットには1800°C付近を境いに低温部にゆるやかな曲がりが見られる。これは速度定数の曲がりと対応している。一方、 $D_{Ta_2C}^C$ に関しては、 D_{TaC}^C よりはっきりと1800°C付近を境いとして曲線に折れ曲がりが見られ、活性化エネルギーは高温部で146 kcal/molとなっており、比較的高いBrizesの値よりも高い値を示している。ResnickらとFrommらの活性化エネルギーの値は著者の高温部と低温部の値の中間の値となっている。

他のいづれの研究者も1800°C以下での拡散係数は求めておらず、ここで比較検討を行うことはできないが、1800°C付近で拡散係数のArrheniusプロットに曲がりが見られ



$\xi_{0.1}$ = surface ; 0 = carbon phase ; 1 = TaC
 2 = Ta₂C ; 3 = Ta

Fig.3-8 Schematic representation of a concentration-penetration curve.

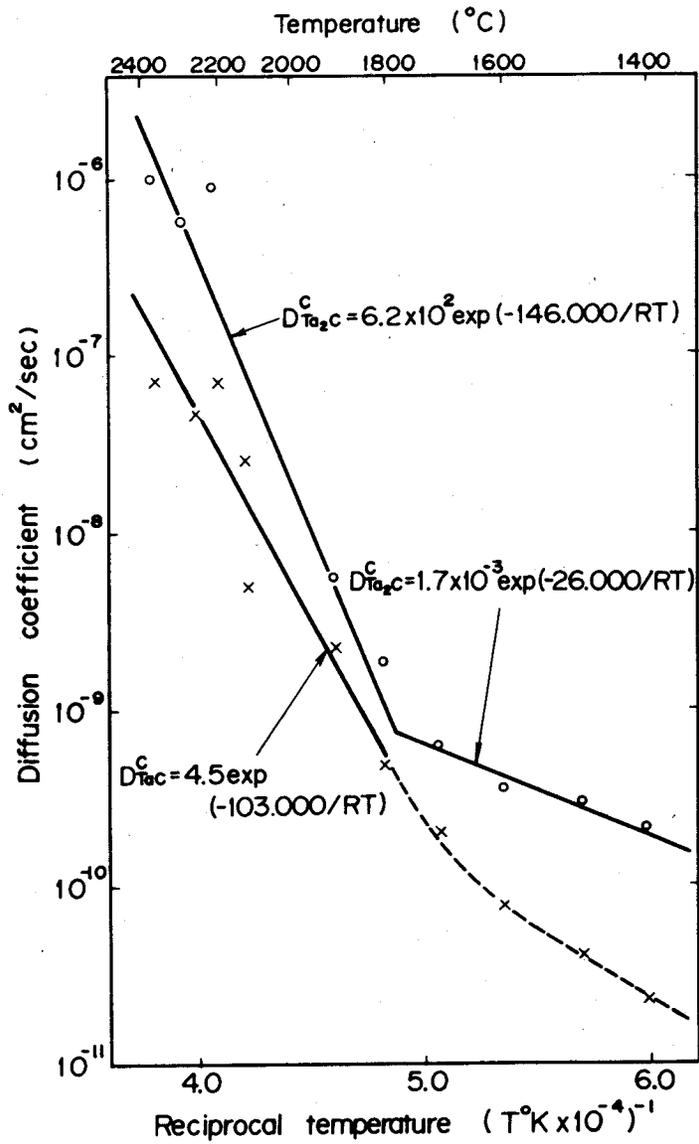


Fig. 3-9 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of carbon in TaC and Ta₂C

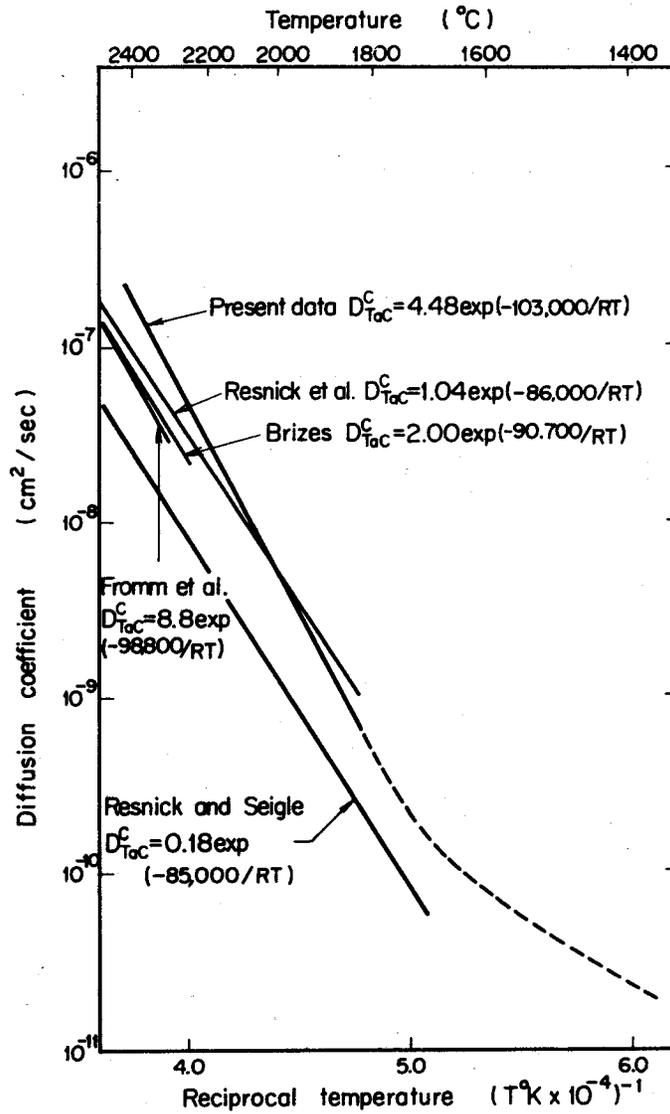


Fig.3-10 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of carbon in TaC

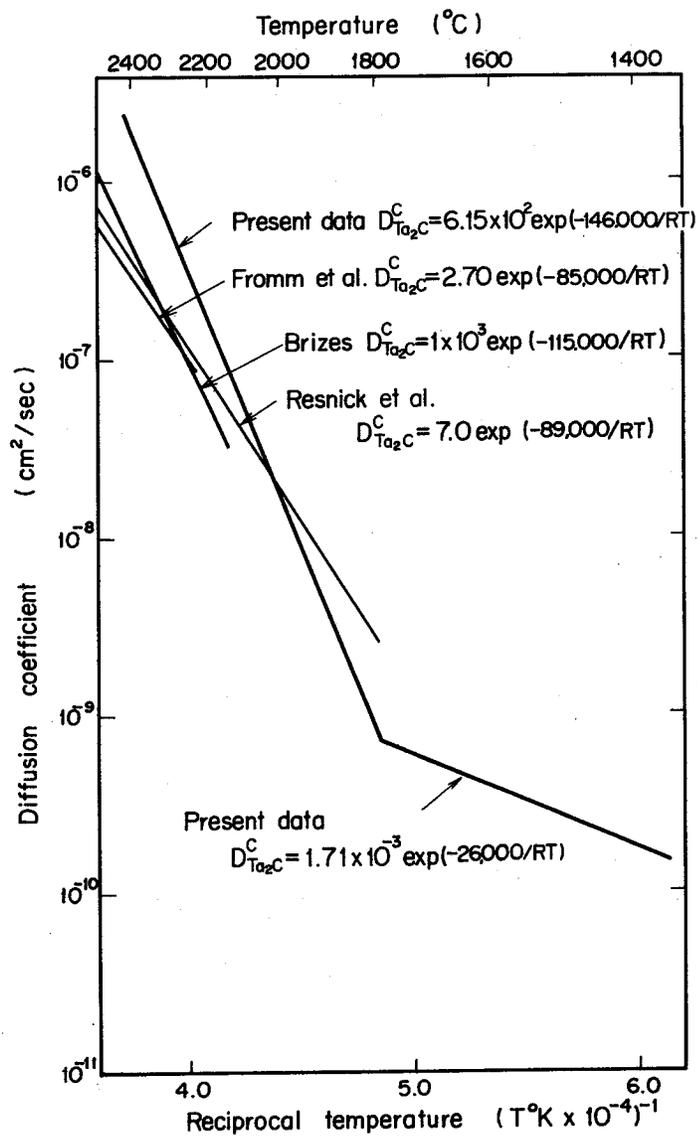


Fig. 3-11 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of carbon in Ta₂C

る原因として、まず、一般的には低温領域における粒界拡散の効果が考えられる。この効果を調べるため、再結晶温度を上まわる 1300°C で結晶成長させた結晶粒度の異なった Ta 試料を使って、 1200°C で長時間拡散加熱を行ったが、結晶粒度の相違による拡散現象の差異は認められなかった。また、試料断面の観察結果からはすべて体積拡散の様相を呈しており、粒界拡散の寄与は極めて少ないものと考えられる。

第2に、拡散が空孔機構で進むと仮定した場合、TaCやTa₂C中の不純物に起因する空孔の効果が低温では著しいと考えられる。しかし、Ta炭化物はアルカリハライド結晶や酸化物のようなイオン結晶ではなく、それ自体がTaC_{0.99}、TaC_{0.7}などのnonstoichiometricな形をとりやすいので、これによる炭化物中の空孔効果が大きく、ために不純物による空孔の効果は無視できると考えられる。仮りに拡散が空孔機構で進むとして、不純物による空孔生成エネルギーを概算してみる。⁽¹⁷⁾

空孔の生成エネルギーをE_f、移動エネルギーをE_mとすると、Ta₂Cの場合、低温での拡散の活性化エネルギーE = E_mからE_m = 26 kcal/mol、高温でのE = E_m + E_f/2でE = 146 kcal/molであるから、これよりE_fを求めるとE_f = 240 kcal/molにもなりかなり無理のあることがわかる。

第3に、Ta₂C中でのCの拡散係数のArrheniusプロットの折れ曲がりTaCのそれらに比べて顕著に見られるのはTa₂Cの相変態、すなわち 1930°C 付近での $\alpha \leftrightarrow \beta$ 変態によるものと考えられる。(Fig. 2-1の状態図参照)

著者は $0.5\text{ mm } \phi$ のTa線を 1800°C で24 hrs浸炭後 2300°C で12 min焼鈍して、ほぼTa₂Cの単一相よりなる線を製作し、それについて $1000^{\circ}\text{C} \sim 2350^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗値を測定した。また、 1900°C で164 hrs浸炭させ大部分TaCからなる線を製作し、これについても、同様に電気抵抗値を測定し、両者の比較を行った。

Fig. 3-12にTa、Ta₂CそしてTaC各々についての温度による電気抵抗値の変化の様子を示す。縦軸は各抵抗値について 1000°C の値を基準にnormalizeした比で示してある。図から明らかなように、ほぼTa₂Cからなる線は、 1930°C 付近で抵抗値の大きな変化が見られ、相変態の存在が確認された。なお、TaCもゆるやかながら、 1900°C 前後で抵抗値が変化しているが、これはFig. 3-9に示した $D_{\text{TaC}}^{\text{C}}$ のArrheniusプロットのゆるやかな曲がりに対応していると言えよう。

これ迄に述べてきたのはすべて炉外における実験からの知見であるが、炉内においては照射によって材料は損傷を受け、格子欠陥の増大を招く。放射線の照射によって、固体中の拡散が促進されることについては古くから知られており、合金系の拡散に対する照射効果についてはDamask^(18,19)やDienes⁽²⁰⁾の総説や論文に詳述されている。固体中の拡散速度は、拡散が格子欠陥を媒介として行われるとすると、格子欠陥濃度に比例する。

熱平衡状態での格子欠陥濃度を C_v^0 とすると、 C_v^0 は次式で与えられる。

$$C_v^0 = A \exp(-E_f/RT) \quad (3)$$

ここで、A：定数

E_f：欠陥生成エネルギー

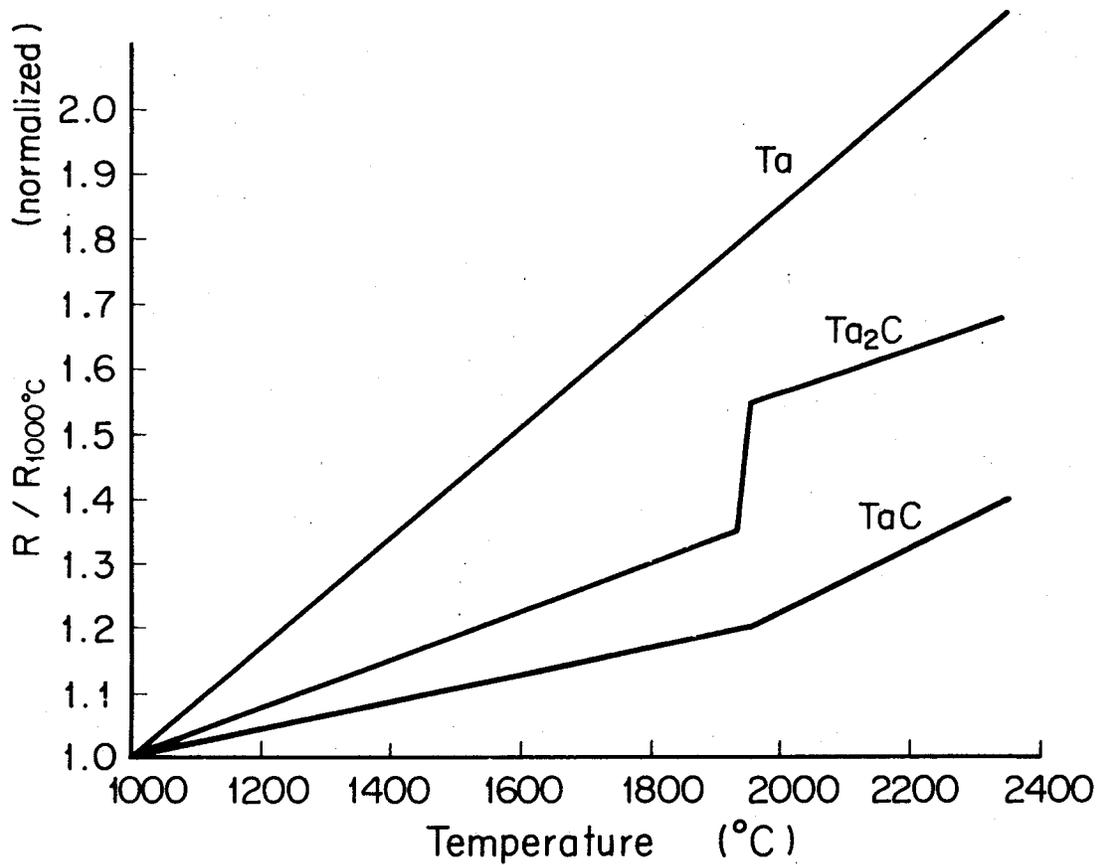


Fig.3-12 Temperature dependence of the electron resistance of Ta, Ta_2C and TaC.

照射により，生成される格子欠陥は，高温では欠陥の熱運動により，再結合して熱平衡濃度に戻るが，低温では熱平衡で戻るより，照射による生成速度の方が大きい。ここで，固体中の拡散に及ぼす照射の効果が，どの程度の温度で表われるかについて，概略検討を行う。

照射によって生成する空格子は，同時に拡散してシンクと結合して消滅する。したがって，照射による空孔の生成速度は²⁰⁾

$$\frac{dC_v}{dt} = K - K_v C_v - \nu_i (C_v + C_v^0) C_i \quad (4)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = K - K_i C_i - \nu_i (C_v + C_v^0) C_i \quad (5)$$

ここで， C_v ：照射によって生成する空孔濃度

C_i ：格子間原子の濃度

K ：照射による欠陥生成速度 (sec^{-1})

K_v ：空孔消滅の速度定数

K_i ：格子間原子消滅の速度定数

ν_i ：格子間原子が隣の空格子位置にジャンプする振動数

C_v^0 ：熱平衡での空孔濃度

(4)，(5)の定常状態， $\frac{dC_v}{dt} = 0$ ， $\frac{dC_i}{dt} = 0$ の解を求めると，次のようになる。

$$C_v = -\frac{1}{2} (\alpha \lambda^2 + C_v^0) + \frac{1}{2} [(\alpha \lambda^2 + C_v^0)^2 + 4K/\nu_v]^{1/2} \quad (6)$$

$$C_i = \frac{1}{2\nu_i} \{ -(\alpha \lambda^2 \nu_v + \nu_v C_v^0) + \frac{1}{2} [(\alpha \lambda^2 \nu_v + \nu_v C_v^0)^2 + 4K \nu_v]^{1/2} \} \quad (7)$$

ここで， α ：空孔のシンク濃度

λ ：空孔，格子間原子のジャンプ距離

ν_v ：空孔のジャンプする振動数

一定のエネルギーを持った線束 ϕ の中性子で金属を照射した場合， K は次式より求められる。

$$K = \sigma_d \bar{N} \phi \quad (8)$$

ここで， σ_d ：中性子の弾性散乱面積

計算に際して，J M T Rにおける燃料領域でのTaの照射を仮定し，(8)式において $\sigma_d = 40$ barn， $\bar{N} = 137$ ， $\phi = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ とした。

その他計算に使用した各定数は，Dines²⁰⁾の文献における計算条件を参考に設定した。Table 3-6にその値を示す。1000K-2400Kにおける C_v^0 と C_v を(3)式，(6)式より求め両者の値を比較することにより，中性子照射の拡散に及ぼす効果を検討した。

その結果, Fig.3-13に示すように, 1000℃付近で C_v と C_v^0 がほぼ等しい値を示しそれ以上では C_v^0 の方が大きくなる。つまり, 照射の拡散促進の効果は図から1200℃以上になるとほとんど無視し得るといえる。なお, Table 3-6において, $E_f = 20 \text{ kcal/mol}$ とした場合には, $C_v \ll C_v^0$ となって, 照射による拡散促進効果は無視しうる程に小さいことがわかる。

Table 3-6 Assumed Constants for Numerical Calculations

λ^2	=	10^{-15}	cm^2
ν	=	10^{13}	sec^{-1}
α	=	10^5	cm^{-2}
K	=	1.1×10^{-10}	sec^{-1}
E_f	=	60	kcal/mol

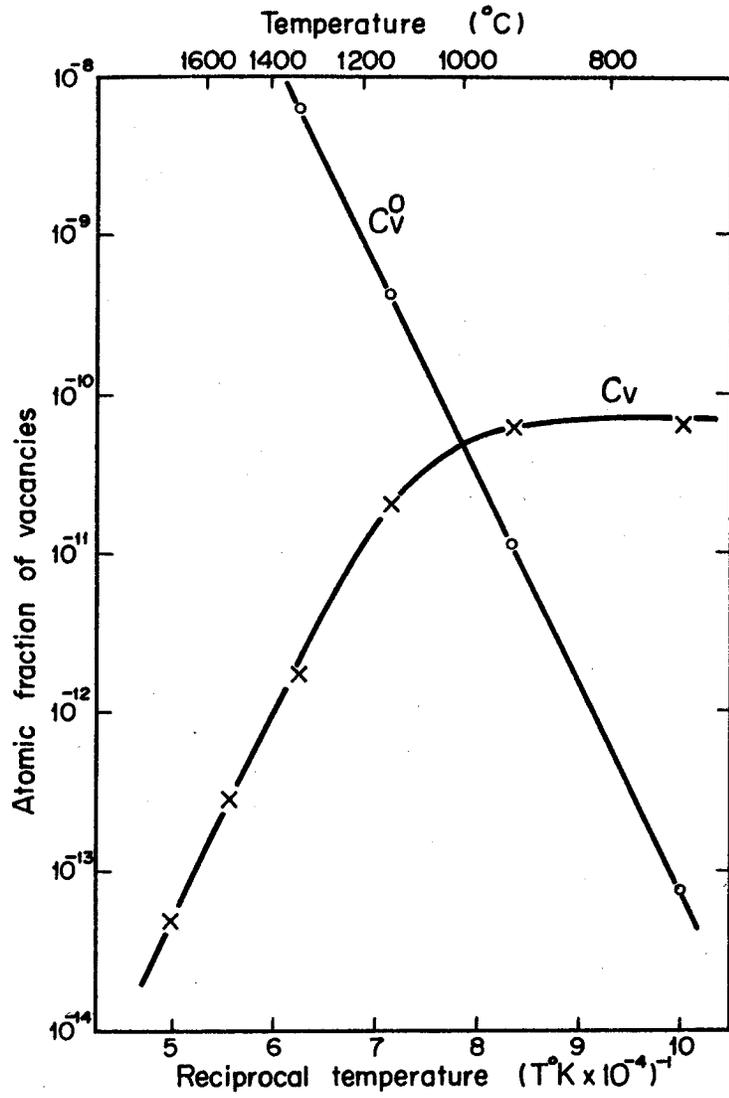


Fig.3-13 Comparison of thermal vacancies C_v^0 and radiation induced vacancies C_v

3.4 結 論

Ta とグラファイトの両立性実験により、Ta とCの反応性について検討を行い、以下の結論を得た。

(1) Ta とグラファイトは 800°C で 50 hrs 加熱しても反応は見られませんが、1200°C 以上では反応が見られ、反応層厚さの成長は Fig. 3-4 に示すように温度、時間に依存し、温度をパラメータにとつた層厚-時間の関係は放物線則に従う。

(2) 1400°C 以上では反応層は TaC, Ta₂C の2層に分けて観察され、各々の層成長の速度定数Kは次式のように表わされる。(エネルギーは kcal/mol で示す。)

1400°C ~ 1800°C

$$K_{Ta_2C} = 53 \exp(-600/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

1800°C ~ 2350°C

$$K_{TaC} = 24 \exp(-990/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$K_{Ta_2C} = 23 \times 10^2 \exp(-147/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(3) (2)の層成長の速度定数と Ta-Cの状態図から、いくつかの仮定のもとに、TaC, Ta₂C 中のCの拡散係数D^Cを求めた。D^Cは温度の関数として、次のように表わされる。

1400°C ~ 1800°C

$$D_{Ta_2C}^C = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-260/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

1800°C ~ 2350°C

$$D_{TaC}^C = 4.5 \exp(-103/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Ta_2C}^C = 6.2 \times 10^2 \exp(-146/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(4) Ta₂C 中のCの拡散係数に対する Arrhenius プロットにおいては Fig. 3-9 に示すように 1800°C 付近にはっきりした屈曲点が見られた。これについては今後詳細に検討する必要があるが、Ta₂C の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点の存在に起因しているものと考えられる。

{ 文献 }

- (1) Resnick R., Steinitz R. and Seigle L. : Trans. AIME, 233, 1915 (1965)
- (2) Fromm E., Gebhardt E. and Roy U. : Z. Metallkde, 57, 808 (1966)
- (3) Brizes W.F. : J. Nucl. Mater., 26, 227 (1968)
- (4) Andriyevskiy R.A., Klimenko V.V. and Khromov Yu.F. : Fiz. Metal. Metalloved., 28, 298 (1969)
- (5) Brizes W.F., Cadoff L.H. and Tobin J.M. : J. Nucl. Mater., 20, 57 (1966)
- (6) Fujikawa Y., Son P., Miyake M. and Sano T. : J. Jpn. Inst. Met. 34, 1259 (1970)
- (7) Kokon H., Son P., Miyake M. and Sano T. : J. Jpn. Inst. Met. 37, 1065 (1973)
- (8) Sarian S. and Criscione J.M. : J. Appl. Phys., 38, 1794 (1967)
- (9) Adelsberg L.M., Cadoff L.H. and Tobin J.M. : Trans. AIME, 236, 972 (1966)
- (10) Sarian S. : J. Phys. Chem. Solids, 33, 1637 (1972)
- (11) Adelsberg L.M. and Cadoff L.H. : J. Amer. Cer. Soc. 51, 213 (1968)
- (12) Resnick R. and Seigle L. : Trans. AIME, 236, 1732 (1966)
- (13) Becker K. and Ewest H. : Z. techn. Physik 11, 216 (1930)
- (14) Krikorian N.H. et al. : Proc. 3rd Int. Symp. High Temp. Tech , 17-20 (Sep. 1967)
- (15) Jost W. : "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press, New York, 71 (1960)
- (16) Storms E.K. : "The Refractory Carbides", Academic Press, New York, 84 (1967)
- (17) Kingery W.D. : "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc. New York (1960)
- (18) Damask A.C. and Dienes G.J. : Point Defects in Metals, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. (1963)
- (19) Damask A.C. : Studies in Radiation Effects on Solids, Vol.2, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. N.Y. (1967)
- (20) Dienes G.J. and Damask A.C. : J. Appl. Phys. 29, 1713 (1958)

4. TaとUO₂, UCとの両立性

4.1 序 言

TaとUO₂, UCなどの核燃料との両立性の問題は現在の軽水炉においては燃料被覆管としてのTaの使用はないので、いきおい燃料周辺の構成部材、例えば計測線のシース材などに用いる場合生じる問題である。研究用の原子炉であるJMTR内において照射されるキャプセルで核燃料の中心温度測定のための熱電対被覆材にTaが用いられ、核燃料との両立性の問題が生じてくる。このような実用的見地に立つてこの研究は行なわれたが、いわゆる三元系の問題は拡散や熱力学的観点からみても興味深い内容を含んでいる。TaとUO₂についてはJ. J. Byerley⁽¹⁾が2660°Cで1hrの反応実験で両者にわづかに固着が見られたが、Ta中、UO₂中への浸食はなかったとの報告のなかでTa金属中にTa₂O₅を検出している。A. F. Weinberg⁽²⁾は1800°C, 2000°Cで両者が固着し、Taの粒界にUO₂からの元素の浸入のあることを示唆している一方、1200°Cでは反応はないと報告している。その後、B. J. Seddon⁽³⁾によれば2760°Cにおいてさえ反応は認められないとの報告があり、前者の報告とは矛盾している。そこで、本研究においては実用上必要と考えられる温度、時間で反応実験を行い、Ta-UO₂の両立性および反応の機構の解明を試みた。

TaとUCについても多くの研究者による報告が見られるが、その結果は必ずしも一致していない。反応の生起に関して、不一致の原因と考えられるものに次の二つがある。一つは反応時間であり、もう一つはUCのnonstoichiometry性の問題である。

Coen⁽⁴⁾は1200°C~1600°Cでかなり長時間の実験を行っている。特に1200°C, 4500hrsの実験で両者の反応の生起を見い出していることは、他に見られないだけに貴重なデータと云えよう。本研究で、800°C~1200°C 数時間では反応を見い出さなかったことは当然であろう。

第二の問題に関連して、WeinbergらやBateyら⁽⁵⁾はTaとhyperstoichiometric UCの反応で形成されるTa炭化物がTa-UC反応を抑制するとしているが、Coenはこれと相反する結果を報告している。

本研究では、第3章のTa-C反応実験の結果をふまえ、この点について言及する。

4.2 実験方法

4.2.1 Ta-UO₂反応実験

使用したTa試料は市販のもので、電子ビーム溶解法によって精製されたものであり、その純度は>99.9%に達しており、結晶粒度が平均100μとやや大きいことが特徴と言える。その化学組成をTable 4-1に示す。

UO₂はペレット状のものを用いた。製造は通常の方法により、原子燃料工業㈱に依頼して行った。Fig. 4-1に製造履歴を、Table 4-2にその化学組成を示す。

Table 4-1 Chemical Analysis of Tantalum Slabs

Nb	-----	40	ppm	max	Mo	-----	20	ppm	max
C	-----	40	"		Fe	-----	20	"	
O	-----	40	"		H	-----	10	"	
N	-----	20	"		Ti	-----	10	"	
W	-----	20	"		Si	-----	10	"	
Ta	-----	99.977	%						

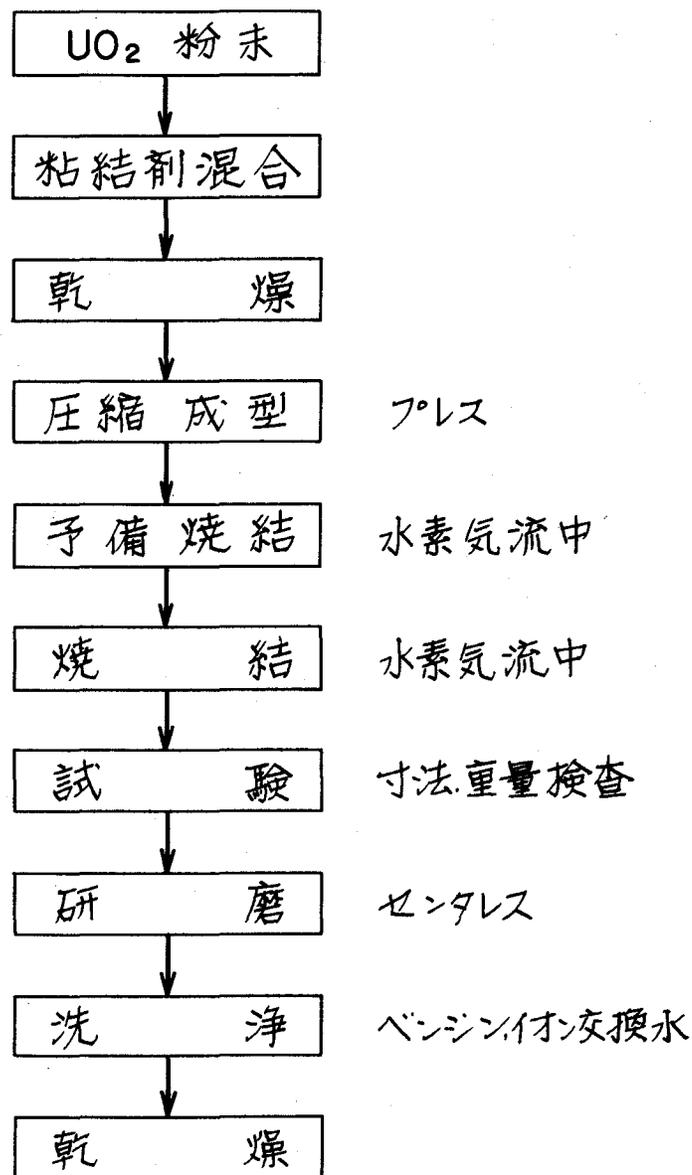


Fig 4-1 Fabrication process of UO₂ pellet

Table 4-2 Chemical Analysis of Uranium Dioxide.

F	-----	5	ppm max.	Mg	-----	1	ppm max.
C	-----	90		N	-----		trace
Si	-----	203	ppm				
Ca	-----	1	ppm max.	^{235}U ratio	-----	2.008	
Fe	-----	132	ppm				

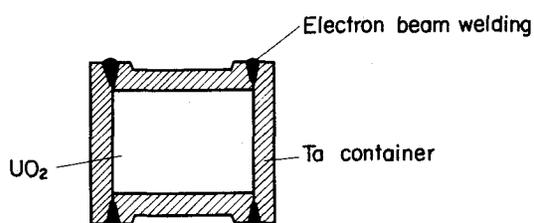


Fig. 4-2 Schematic arrangement of diffusion annealing sample

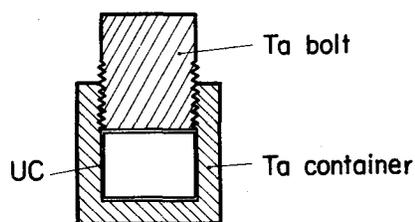


Fig. 4-3 Schematic arrangement of diffusion annealing sample

Table 4-3 Experimental Condition of Diffusion Annealing

		(Ta-UO ₂)			
Temp. (°C)	Time (hr)	5	17	20	50
	1,400		○		○
1,600		○			
1,800		○			
2,000			○		

Table 4-4 Chemical Analysis of Uranium Carbide.

Al	----	10 ppm max.	Mg	----	2 ppm max.
B	----	1 "	N	----	50 ppm
Ca	----	25 "	S	----	50 ppm max.
Cl	----	5 "	Si	----	16 ppm
F	----	5 "	Total C		4.95 %
Fe	----	124 ppm	C/U ratio		1.03

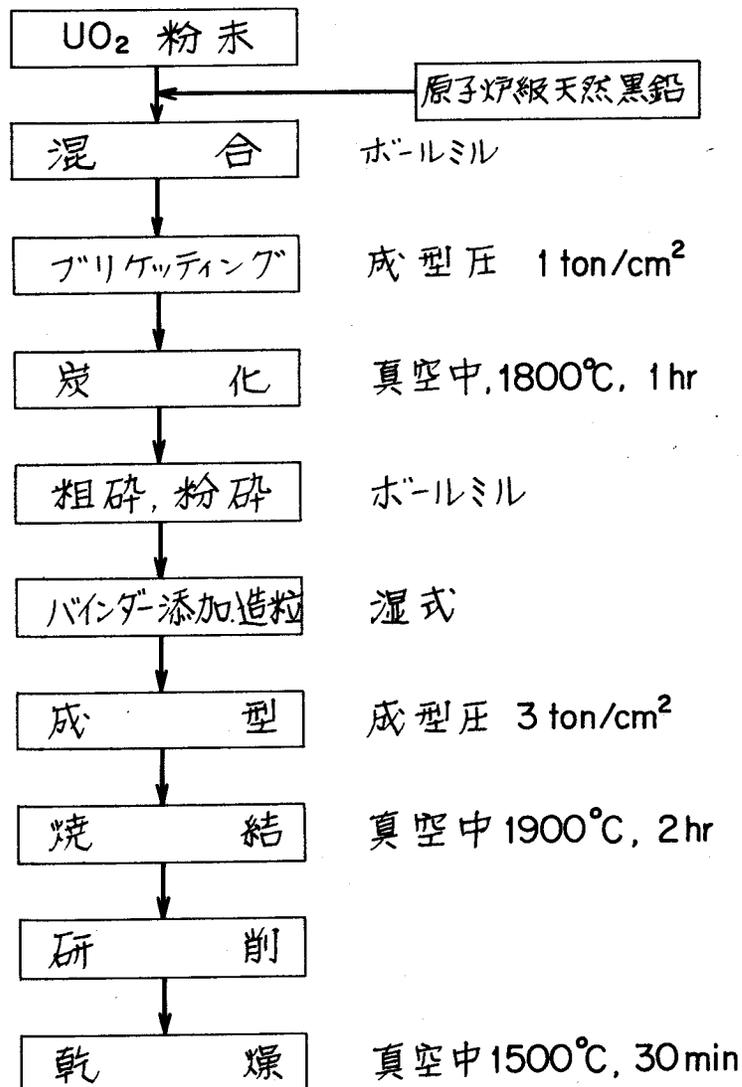


Fig. 4-4 Fabrication process of UC pellet

直径1.6 mm, 高さ1.4 mmのUO₂ペレットを内径1.6 mm, 肉厚2 mmのTa管に入れ, Arガス中で電子ビーム溶接法により, 密封溶接したものを試料として用いた。試料の概略図をFig. 4-2に示す。このように密封封入したのは, 真空中で1800°C以上になるとUO₂の蒸発が非常に激しくなるためである。Ta管の壁面とUO₂の間隙は公称2/100 mm以下になるようにした。こうすることにより, 高温時には, TaとUO₂の熱膨脹係数の差で, 両者を密着させることができる。この他にUO₂ペレット下面とTa下部端栓の接触面における反応の有無についても観察した。反応面となるべき面の表面アラサは, 材料加工表示でTaは▽▽(3 μ), UO₂は▽▽▽(0.3 μ)以上である。

この試料を高周波誘導加熱炉を用いて, 10⁻⁴~10⁻⁵ mmHgの真空度, 1400°C~2000°Cの温度範囲で加熱実験を行った。加熱時間は5~50 hrsである。この温度・時間条件の組合わせはTable 4-3に示したとおりである。

4.2.2 Ta-UC反応実験

Ta管の中に直径6.2 mm, 高さ4 mmのほぼstoichiometric UCペレット(C/U比:1.03)を挿入し, Fig. 4-3に示すように上からTaボルトをねじ込み, TaとUCが密着するように留意した。Ta材はTa-UO₂の実験と同種のものを用いた。UCペレットは三菱原子力工業㈱で製造したもので, Fig. 4-4に製造履歴を, Table 4-4に化学組成を示す。これらの試料を, 抵抗加熱炉および高周波誘導加熱炉を用い, 800°C~2000°Cの温度範囲で2~50 hrs 加熱した後, Ta-UC界面, とくにTa中でのTaとUとCの反応挙動について観察した。加熱雰囲気は1600°Cまでは10⁻⁴~10⁻⁵ mmHgの真空, 1600°C, 5 hrsと1800°C以上ではほぼ大気圧のHeである。実験の温度・時間条件はTable 4-5に示した。

4.2.1, 4.2.2の両実験において温度測定は光高温計とW-W Re 熱電対を用いた。界面観察には光学顕微鏡, マイクロビッカース硬度計によるほか, XMA(X線マイクロアナライザー), X線回折など一連の金属学的手法によって行った。

Table 4-5 Experimental Condition of Diffusion Annealing
(Ta-UC)

Time(hr) Temp(°C)	2	5	10	20	50
800				○	
1000				○	
1200				○	
1400		○	○	○	○
1600	△	○ △	△	△	△
1800	△	△	△	△	△
2000	△	△	△		

○ : in vacuum

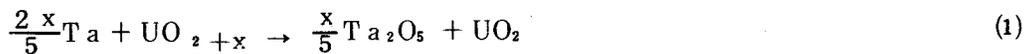
△ : in He

4.3 実験結果と考察

4.3.1 Ta-UO₂反応実験

各温度・時間条件で加熱した試料について、Ta管を縦あるいは横割りにした所、外見的にはTaとUO₂がくっついて見える箇所があったが、自然に離れ固着は認められなかった。この切断試料の断面を顕微鏡で観察した結果、1400°C、50 hrs以上の加熱試料には、高温加熱によるTaの結晶粒の粗大化が見られたが、界面における反応層を見出すことはできなかった。さらにTa、UO₂界面近傍について、その断面のマイクロ硬度測定を行ったが、両者の反応を示唆するような硬度変化は観察できなかった。XMAにより、Ta中のU、OとUO₂中のTaを分析したが、いずれも検出にからなかった。X線回折法によっても、Ta、UO₂以外のピークは認められなかった。また、αオートラジオグラフィによる観察によってもTa中にUを見い出せなかった。

TaとhyperstoichiometricなUO_{2+x}の反応については



の二段階の反応の生起の可能性について考える必要がある。(1)、(2)式について、1500°Cでの反応の自由エネルギーを計算してみる。UO_{2+x} (著者の実験に用いたのはUO_{2.08}である)でO/U=2.00付近においては、酸素分圧が急激に変化し、いわゆるRand-Kubachewski⁽⁶⁾の式の外挿がきかない。ここではHagemark-Broli⁽⁷⁾の測定値より、生成の自由エネルギーを求めた。この値と、UO₂⁽⁶⁾、Ta₂O₅⁽⁸⁾の生成の自由エネルギーの値より、(1)式の反応の標準自由エネルギー変化は $\Delta G_{1500^\circ\text{C}} = -126 \text{ kcal/mol of UO}_2$ となる。(2)式の反応の標準自由エネルギー変化も同様の方法で計算すると、 $\Delta G_{1500^\circ\text{C}} = 1364 \text{ kcal/mol of UO}_2$ となる。

つまり、熱力学的には、(1)の反応は進むが、(2)の反応は起こり得ないことがわかる。このことは本研究の全温度範囲にわたって変わらない。

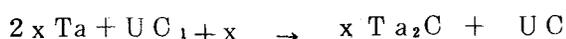
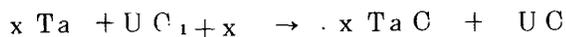
本研究における実験結果は熱力学的な計算結果と矛盾していない。

しかるに、Byerleyら⁽¹⁾は2660°CでTa₂O₅の生成とそれに原因すると思われるTa-UO₂の“くっつき”現象を認めているが、おそらく、hyperstoichiometric UO₂からの酸素との反応で、くっついたのではないかと考えられる。

これに関連して、Amato⁽⁹⁾はUO₂粉末中にTaを埋め込んで、2150°C、5 minの加熱後、マイクロ・ピッカース硬度計を使った方法でTa酸化物の生成を見い出している。そして、この酸化物が更に長時間の加熱後、消失したことを報告している。残念ながら、彼の報告にはUO₂中の不純物やO/U比の記述がないため、反応生成物がTa酸化物であるとは断言できない。しかし熱力学的な計算や他の研究者の報告から推定して、Taがhyperstoichiometric UO₂であるUO_{2+x}よりの余分の酸素により酸化されたものとするのが妥当であろう。

4.3.2 Ta-UC反応実験

TaとUCの両立性を議論する場合、UCのnonstoichiometry性の問題を避けることは出来ない。hyperstoichiometric UCは常温ではUC+UC₂として現われることが多いが、800°C以上ではFig. 2-4に示したようにUCの組成巾が広がる。UC_{1+x} (x>0)のhyperstoichiometric UCとTaを800°C以上の高温で反応させた場合、過剰の炭素原子はUCからTa側へ移行してゆくと考えられる。そして、この炭素はTa中へ固溶しつづけ、固溶限界を超えた時より、TaC、Ta₂Cの炭化物の生成が始まるであろう。これを式で表わせば、



となる。

しかし、この炭化物生成はTa-UCの両立性を考える上で本質的なことではない。というのは、この反応による生成炭化物層厚さは両立性の概念からは極めて小さいと考えてよいからである。

TaとUCの反応に関して、熱力学的には次式の反応が考えられる。

つまり



$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}} = -12.5 \text{ kcal/mol of UC}$$



$$\Delta G_{1400^\circ\text{C}} = -16.7 \text{ kcal/mol of UC}$$

これらの式において、反応の標準自由エネルギー変化 ΔG はUC⁽¹⁰⁾、TaC⁽¹¹⁾、そしてTa₂C⁽¹¹⁾の生成の自由エネルギーより求めた。TaC、Ta₂Cは著者の実験の全温度範囲においてUCより安定である。つまり、UCは金属Uを析出して、Taを炭化しようとするであろう。

著者の温度、時間範囲での実験では、800°C、1000°Cおよび1200°C、50 hrsで両者の反応を示唆するような徴候を顕微鏡的に検出することはできなかった。しかし、1400°C以上において、反応層の生成が見られ、Fig. 4-5に示すように、反応層の厚さが、放物線則に従って増加していることがわかる。

反応層の代表例として、1800°Cで20 hrs加熱して反応させたTa試料の金相写真をPhoto. 4-1に示す。反応層はTaC、Ta₂C炭化物のほか顕微鏡では茶色に見える大部分Uと考えられる析出層がTa素地とTa炭化物の境界に集まっているのが観察される。つまり、TaとUCとの反応はTa中へUとCが侵入して起こるがこの現象は1400°C以上の実験での反応層に見ることができた。Ta-UC反応層の前線に析出した層がほとんどUからなる層であることはXMA分析、高温顕微鏡を使用した融点観察等で確認された。

Photo. 4-2は2000°C、5 hrs反応後の、Ta試料中の反応層のうち代表的個所についてXMAによりUの分布を調べたものである。Ta中の粒界というより、Ta炭化物+U層とTa素地の間にかなりUが偏在している様子が認められた。

1800°C、20 hrs反応させた試料について、オリンパス高温顕微鏡により、10⁻⁵ mm Hgの真空中で、徐々に昇温しながら、U相の現われている個所近傍について、観察を行っ

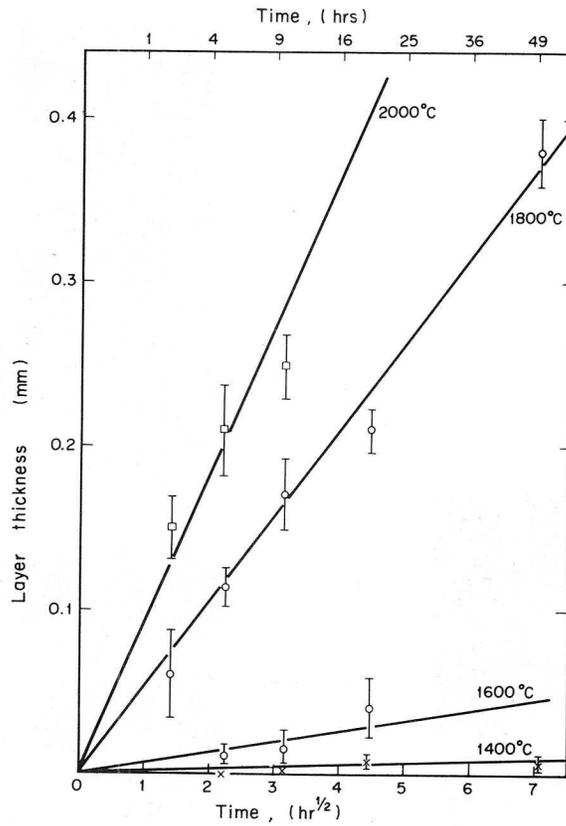
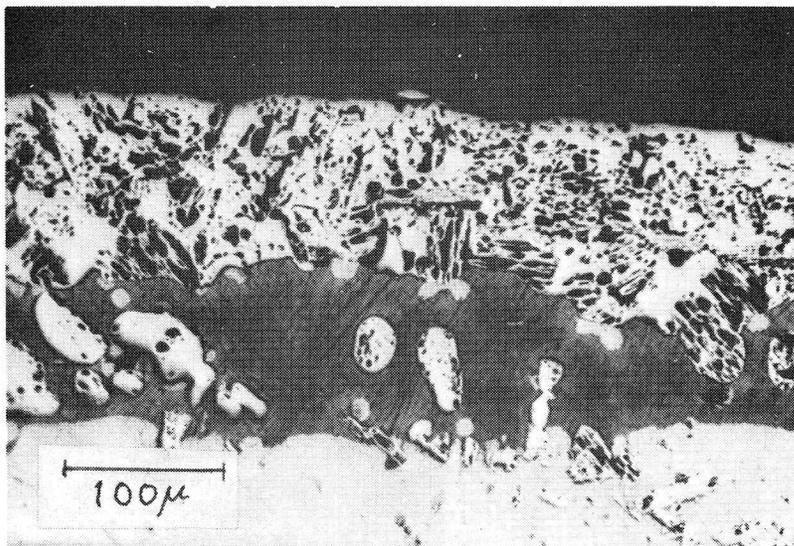


Fig.4-5 Growth rate of Ta-UC reaction zone



— TaC + Ta₂C
+ U
— U
— Ta

Photo. 4-1 Reaction zone of a typical tantalum sample reacted with UC at 1800°C for 20 hours.

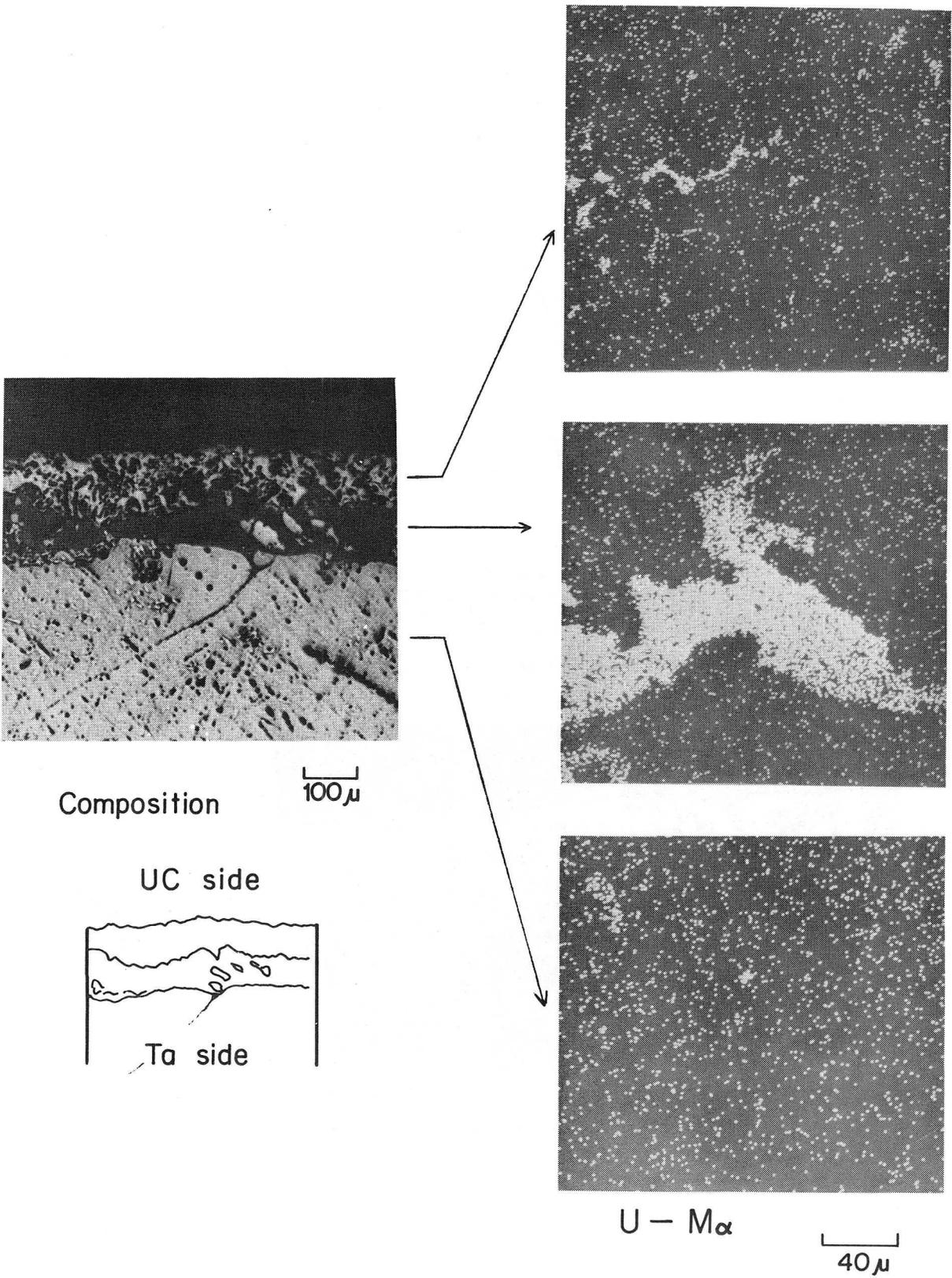
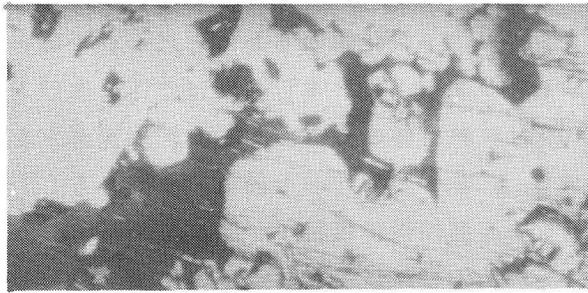


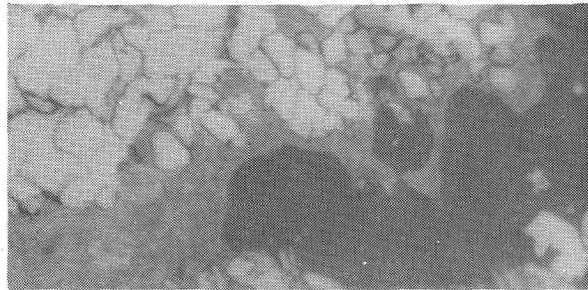
Photo.4-2 Characteristic X-ray image of U metal in Ta



常 温 (昇温前)



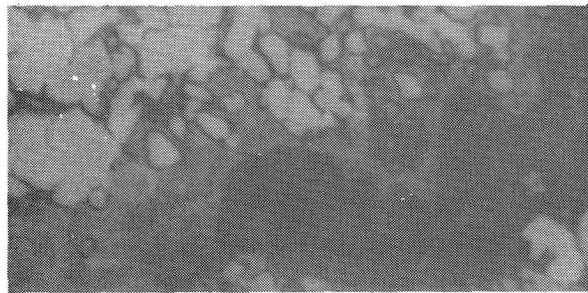
1 0 4 0 ° C



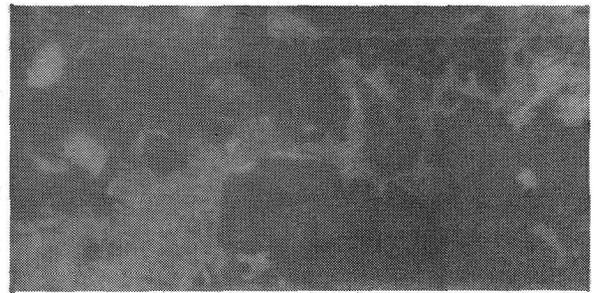
9 1 0 ° C



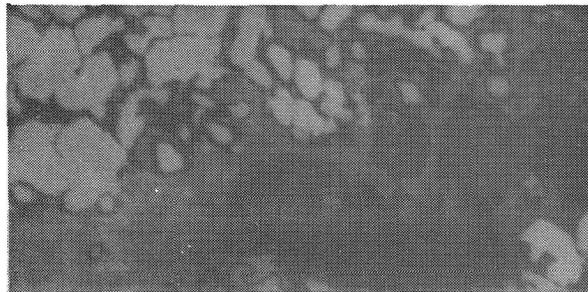
1 1 2 0 ~ 3 0 ° C



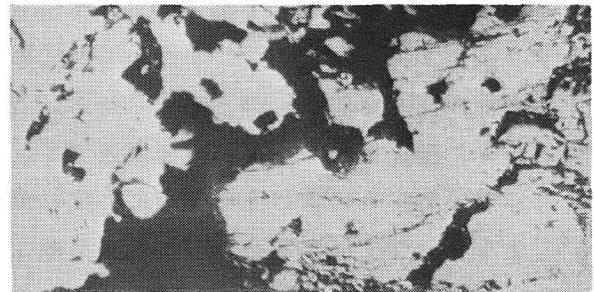
9 9 0 ° C



1 1 4 0 ° C



1 0 1 0 ° C



常 温 (降温後)

1 5 0 μ

Photo. 4-3 Microstructure of Ta-UC reacted zone
at elevated temperature

た。その結果を Photo. 4-3 に示す。常温の金相観察で殆んど U からなると思われる層は $1.136^{\circ}\text{C} \sim 1.142^{\circ}\text{C}$ で溶け、黒い斑点模様を呈した。そして、顕微鏡の観察窓が汚れてしまい、以降の観察は不可能となった。また常温観察で Ta 炭化物からなると思われる白い領域においても、色が U 層に類似した狭い領域が $1.037 \sim 1.126^{\circ}\text{C}$ の間に急速に融けるのが観察された。Photo. 4-3 で、常温の写真以外は試料自体の輝きが写真撮影の光源となっており、その輝きの様子から反応層中に少なくとも 3 つの異なった領域、すなわち、Ta-U-C 層、U 層そして Ta 素地が観察される。高温顕微鏡観察で U 層の融解はその融点 (1132°C) から間違いのないものと思われるが、UC-U の共晶点が 1117°C ⁽¹²⁾ と近い所にあることを考えると、 1117°C で既に部分的には融解が始まっているのかもしれない。なお、Ta-U 合金の液相線は 1175°C の所にある ⁽¹³⁾ これらの結果から、反応は Ta 中を U および C が拡散して進むものと考えられるが、一般に C のような軽元素は U のような重い元素に比べてずっと速く拡散すると思われるにもかかわらず、Photo. 4-1 に見られるように、U の方が C よりも速い拡散侵入を示す現象が見られることは非常に興味深い。この現象の説明の 1 つとして、次のように考えることができる。

反応の初期にまず UC 中の Free の C が Ta 中に拡散、固溶し、場合によっては Ta 炭化物を生成する。孫ら ⁽¹⁴⁾ の Ta-C 系の拡散の研究や著者ら ⁽¹⁵⁾ の Ta-C の反応に関する実験からこの現象は 1400°C 以上ではかなり早期に進行すると考えられる。続いて stoichiometric UC 中を C が Ta の方へ拡散し、UC-Ta 界面を通して、Ta 中を拡散、Ta と反応し TaC, Ta₂C なる安定な炭化物を形成する。

Fig. 4-6 に UC 中の C, U の拡散速度と、Ta, Ta₂C および TaC 中の C の拡散速度を比較して示す。

これらの動的考察および UC, TaC, Ta₂C の熱力学的安定性の比較から、UC より C で Ta がまず炭化され Ta₂C, TaC が生成されるものと考えられる。

この為、Ta に接している付近の UC 中の C が不足し、その結果界面近傍に金属 U が析出する。 ⁽¹²⁾

U の融点は 1132°C であるので、析出した U は、 1400°C では液状で反応界面を密におおう。そこで接触表面積、すなわち反応の実効表面積が増大することになり、Ta 炭化物中への U の侵入を促すものと考えられる。この U は Ta 中にはほとんど溶解せず ⁽¹³⁾ Ta 炭化物の粒界や転位を通り容易に内部侵入する。

この現象をさらに確認するために、次の実験を行った。まず、Ta とグラファイトを 2300°C で 10 hrs 程度反応させ、Ta 表面に数 100μ 厚さの TaC, Ta₂O₃ の Ta 炭化物を生成せしめた。この表面を炭化した Ta ($6 \text{ mm } \phi \times 2 \text{ mm t}$) と同サイズの金属 U とを密着させたものを、Fig. 4-3 に示す Ta 管中に入れたのち Ta ボルトで締めつけた。この試料について、 1800°C で 5 hrs および 10 hrs 加熱した結果、Photo. 4-4 に示すように、Ta 素地と Ta₂C の境界にあたる所に茶色の U からなる層が観察された。このことは、U が C よりも Ta 炭化物中を拡散侵入しやすいことを示している。この U 層は XMA で観察した。

現在までに多くの研究者が、Ta-UC の両立性について研究を行ってきた。その結果を Table 4-6 に示す。

表で明らかなように、実験者によって結果に矛盾が見られるが、その主因をなすのは UC

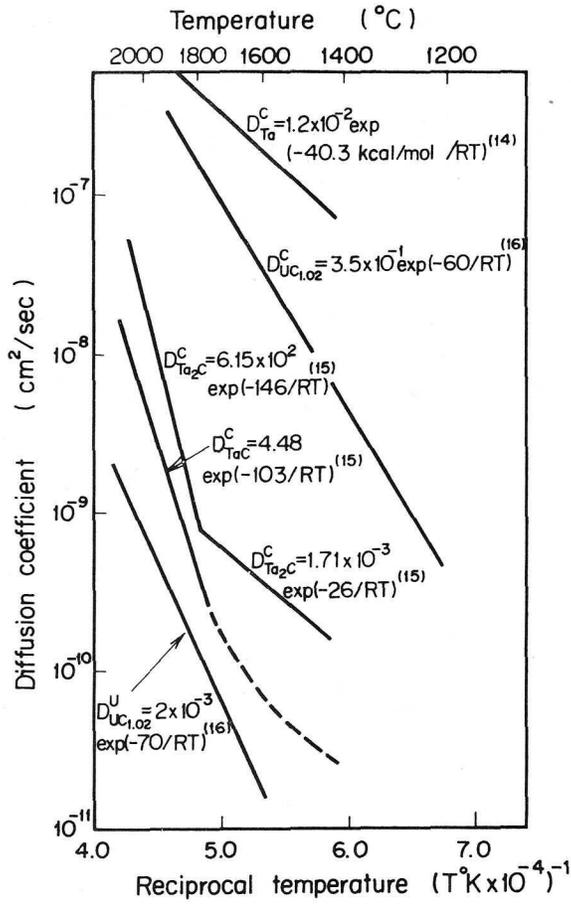


Fig.4-6 Diffusion mobility in uranium carbide, tantalum and tantalum carbide

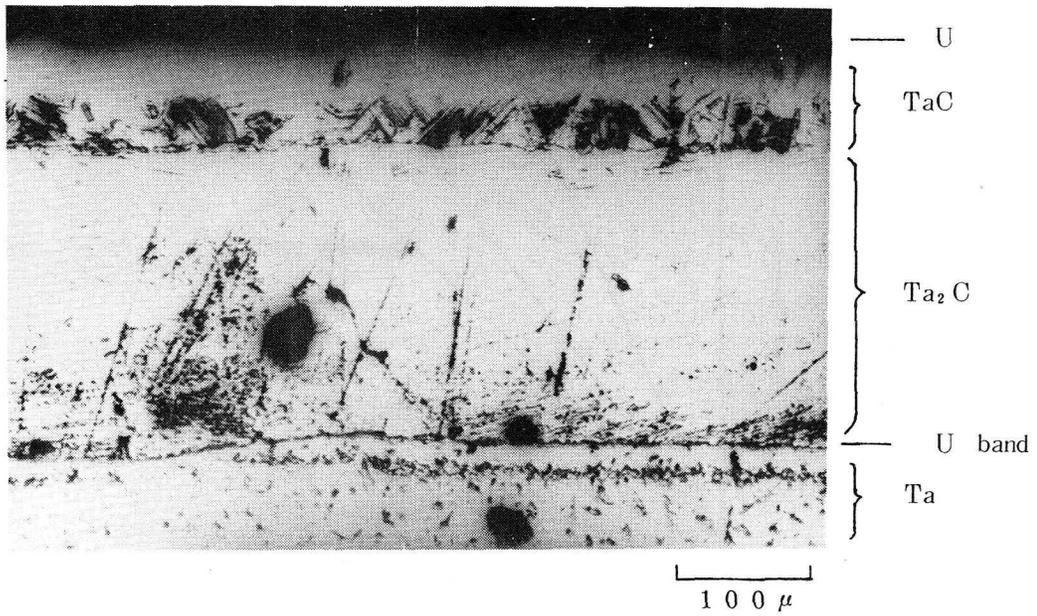


Photo. 4-4 Reaction zone of Ta carbide-U element heated at 1800°C for 5 hours

Table 4-6 Results of Compatibility Tests between Ta and Uranium Monocarbide

温度 (°C)	時間 (hr)	Ta - UC 界面観察	文献
1,200	4,500	わずかに反応	(4)
1,100	1,000	hyperstoichiometric UC と反応	(7)
1,650	0.2	液相が現れた	(5)
1,925	1.5	液相が現れた	(2)
1,400	60	反応せず	(18)
1,800	3	Ta ₂ C, (Ta,U)C 生成	(18)
2,480	記述なし	反応せず	(19)
2,540	"	液相が現れた。融着	(19)
1,800	2	反応せず	(20)
< 1,800	記述なし	液相形成	(21)
2,250	"	反応せず	(22)
2,350	0.05	著しく反応	(22)

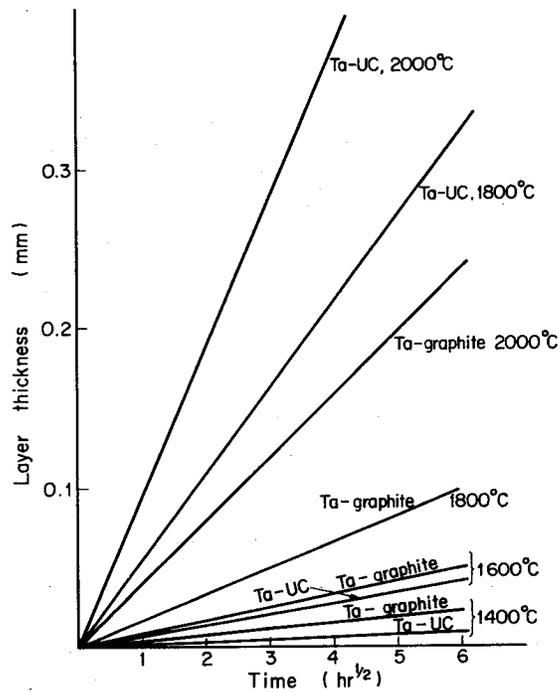


Fig. 4-7 Comparison of the growth rate of Ta-UC and Ta-graphite reaction zone

の nonstoichiometry 性であることは確かなようである。これに関連して、Ta 表面に生成した Ta 炭化物の両立性に及ぼす効果について、やはり相反する報告が見られる。Weinberg⁽²⁾は 1.800°C ~ 2.000°C で、 $Ta + UC \rightleftharpoons Ta \text{ 炭化物} + U$ の形の反応で、liquid U の生成を見い出すとともに、hyperstoichiometric UC との反応では、liquid U の生成は抑えられるとしている。その後、Batey ら⁽⁵⁾は stoichiometric UC を使って、1.300°C ~ 2.100°C での実験で両者間の反応が非常に遅く、その原因が Ta 表面の Ta 炭化物にあるとしている。それに対して、Coen⁽⁴⁾は stoichiometric UC (C/U = 1.01) を使い、1.200°C ~ 1.600°C での実験で、1.200°C, 4500 hrs で反応の生起を認めると同時に、Ta 炭化物層の生成が Ta-UC 反応の障壁とはならないと報告している。

また、Nb-UC の反応実験であるが、Facklmann⁽¹⁷⁾は Nb をあらかじめ炭化させることで Nb 中への U の侵入を抑えることができるとしている。Nb は Ta と共に Va 族の bcc 金属で物理的、化学的性質が類似していることから、Ta でも同様の効果が考えられよう。

しかるに、著者の実験では、使用したのはほぼ stoichiometric UC (C/U = 1.03) であったが、少なくとも 1.400°C 以上において、Ta 炭化物が Ta-UC 反応の障壁、あるいは U 侵入の障壁となり得ないことを確認することができた。また、1.800°C での Ta 炭化物と U との反応結果はこのことを支持している。

なお、Batey の実験では UC 中にもともと若干、酸素が含まれており、この影響を無視することはできないと考えられる。

次に、反応速度の問題について考察する。

Facklmann は $Ta - UC_{1+x}$ 反応が Ta-C 反応と同様に放物線則に従い、反応速度に著しい相違のないことから、C の活性度は、反応層成長速度を決めるにおいて重要でないとしている。著者が行った、1.400°C ~ 2.000°C における Ta-UC、Ta-グラファイトの反応速度についての比較実験の結果を Fig. 4-7 に示す。反応速度は 1.600°C 以下では Ta-グラファイトの方が大きく、1.800°C 以上になると Ta-UC の方が大きい。また、Ta-UC 反応層についてその断面写真から Ta 炭化物層の厚さを測定し、Ta-グラファイト反応厚さと比較すると 1.600°C 以下では前者が大きく、1.800°C 以上では後者が大きくなっている。すなわち 1.800°C 前後のある温度を境いに Ta 炭化物中の U の侵入速度が変化すると言えよう。この現象については更に詳しく検討を重ねる必要があるが、第 3 章で述べた Ta 炭化物中の C の拡散係数が 1.800°C 付近を境いに変化することと何らかの関連があるのではないかと考えられる。

4.4 結 論

(1) Ta と UO_2 (O/U = 1.008) は 1.400°C, 50 hrs および 2.000°C, 17 hrs 程度では反応の生起は認められず両者は両立する。

(2) Ta と UC (C/U = 1.03) は 1.400°C, 5 hrs 以上の加熱で、顕微鏡的に反応の生起が認められた。そして、1.600°C での反応層において、Ta 中に C のみならず U が

侵入しており、 1800°C においてはUの侵入速度がCのそれよりも速いことがわかった。この現象については更に解明していく必要があるが、この現象は両立性の観点から、重要な問題である。

(3) $\text{Ta}-\text{UO}_2$, $\text{Ta}-\text{UC}$ の両立性は UO_2 , UC の nonstoichiometry性に依存し、 $\text{Ta}-\text{UO}_2$ では過剰のOとの反応が考えられる。

[文献]

- (1) Byerley J.J. : AECL-1126 (CRFD-971), (1960)
- (2) Weinberg A.F. et al. : GA-3523, 69 (1962)
- (3) Seddon B.J. : TRG-842 (R) (1964)
- (4) Coen V., Hausner H., Kolbe H. et al. : "Ceramic Nuclear Fuels" Amer. Ceram. Soc. Inc., 147 (1969)
- (5) Batey W., Donaldson D.M. and Finlayson M.B. : TRG-1038 (D) (1965)
- (6) Band M.H. and Kubaschewski O. : The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh (1963)
- (7) Hagemark K. and Broli M. : J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2837 (1966)
- (8) Glassner A. : ANL-5750 (1959)
- (9) Amato I. et al. : J. Nucl. Mater., 19, 190 (1966)
- (10) Holley, Jr. C.E. and Storms E.K. : Thermodynamics of Nuclear Materials (IAEA, Vienna 1968), 397 (1967)
- (11) Alexander C.A. and Ward J.J. et al. : Thermodynamics for Compatibility Studies of Metal Clad Uranium Carbide, Carbides in Nuclear Energy Vol. 1, Mcmillan, London, 192 (1963)
- (12) Storms E.K. : Thermodynamics, IAEA, Vienna, 1, 309 (1966)
- (13) Schramm C.H., Gordon P. and Kaufmann A.R., USAEC Report, AECD-2686 (1949)
- (14) Son P., Ihara S., Miyake M. and Sano T. : J. Jpn. Inst. Met. 30, 1137 (1966)
- (15) Muraoka S., Itami H. and Nomura S. : J. At. Energy Soc. Jpn. 14, 580 (1972)
- (16) Bentle G.G. and Ervih G., : "Self-Diffusion of C and U in UC", AI-AEC-12726 (1968)
- (17) Facklmann J.M. and Moak D. P. : BMI-1818, 41 (1967)
- (18) Kuroda Y., Tanaka K., Suzuki M. and Akimoto Y. : J. Nucl. Mater. 34, 174 (1970)
- (19) Creagh J.W.R. and Drell I.L. : TID-7589, 30 (1960)
- (20) Chubb W. and Rough F.A. : TID-7589, 7 (1960)
- (21) Bowman M.G. : AECU-4303 (1959)
- (22) Christensen J.A. : HW-72031 (1963)

5. Hastelloy Xとグラファイトの両立性

5.1 序 言

省エネルギー、省資源を図るためにエネルギー源の有効利用が大いに認識され、いわゆる原子力エネルギーの多目的利用の構想が世界的に活発化してきている。原子力を製鉄などの熱源として活用しようとする場合、在来炉で達成可能な温度以上の高温核熱エネルギーを供給しうる原子炉を実現させなければならない。この要求に応えうる原子炉として、ヘリウム冷却高温ガス炉(VHTR)^(*)の開発が日本や欧米で推進されている。

VHTRでは大量のグラファイトが減速材や燃料スリーブとして使用されており、また1000°C~1300°Cの燃料スリーブ表面を通過する40~5.0 kg/cm²の高圧ヘリウムを循環させて熱を取り出す方法がとられている。

一方、炉心と熱交換器、ガス循環機などの各種機器を結ぶ配管やそれら機器自身の高温に曝される部分は金属材料で作られる。

ヘリウムはそれ自体は不活性なものであり、且つ常に精製されつつ用いられるが、それでも、なお系内に含まれる大量のグラファイトから供給される不純物が、定常的に存在することが経験的に知られている。⁽¹⁾

このような環境下に曝される金属材料においては、黒鉛から供給される炭素との直接の反応はもとより、ヘリウム冷却材中に含まれるO₂、H₂、CH₄、H₂O、CO、CO₂などによる浸炭、脱炭、酸化、還元の問題は避けることができない。高温部の金属材料として、高ニッケル-クロム系の耐熱合金が普通用いられるので、脱・浸炭、酸化が問題となってくる。特に、金属材料を高温で長時間使用する場合に最も重要な疲労やクリープ現象はその表面状態の影響を受けることから、脱・浸炭、酸化についての知見は非常に重要である。

金属材料とグラファイトの両立性については古くは、Gerds⁽²⁾らの金相観察と反応断面の微小硬度測定による評価があり、同じ固体浸炭による、各種ステンレス鋼およびニッケル基合金についての報告がSkinner⁽³⁾らによってなされている。また、ステンレス鋼中の炭素の拡散に関してはAgarwala⁽⁴⁾や西尾⁽⁵⁾およびSnyder⁽⁶⁾の報文や総説があるが、Hastelloy Xに関しては合金のカタログに若干のデータが見られる位で、詳しい研究報告はない。なお、CH₄ガス中における、Hastelloy Xの浸炭速さはRoberts⁽⁷⁾によって測定されており、1400°F(760°C)において、Hastelloy Xの浸炭速さはステンレス鋼SUS 304の1/5、Inconel 600(Ni-16%Cr-8%Fe合金)の1/2で耐浸炭性に優れていることを報告している。

本研究では高温ガス炉用の耐熱合金材料として最有力候補にあげられているHastelloy Xについて、グラファイトとの両立性を取りあげ、流動ヘリウム中での固体浸炭実験をもとに一般化された浸炭挙動の究明を図るため、¹⁴Cを含む炭素粉末を用いる、いわゆるトレーサー法による浸炭実験を行った。

*) Very High Temperature Reactor

5.2 実験方法

実験に用いたHastelloy X素材の化学組成をTable 5-1に示す。この合金は三菱金属㈱製の鍛造材で溶体化処理を行い試験に供した。13 mm ϕ の棒材から、約10 mm ϕ \times 5 mm tの大きさの試料を切り出し、平らな表面を800番のエメリー紙で研磨した後、電解研磨により鏡面に仕上げた。電解研磨は正リン酸200 ml, 無水クロム酸20 g, 硫酸90 ml, 水120 mlの混合液中で、30 V, 2~5 A/cm²の電圧, 電流密度で1分間行った。さらにこの後、特級アセトン溶液に浸し、超音波洗浄により、表面を清浄にした試料を試験片として用いた。

この試験片の片面に比放射能強度0.61 μ Ci/mgの¹⁴Cを含む炭素粉末をトルエンに懸濁させたものをできるだけ一様に、且つ試験片表面の見える位に薄く塗布したものを2枚をニッケル箔を介して、拡散対とした。これをグラファイト製あるいは鉄製の容器に入れ、上から同材の栓でねじ込み、Hastelloy X試料から粉末が脱落しないようにした。¹⁴Cを含む炭素粉末は英国ラジオケミカルセンター製のものを用い、その純度は98.2%以上である。拡散対の加熱は管状抵抗電気炉(シリコニット発熱体)により行った。温度測定はクロメル-アルメル熱電対を用いて行った。

加熱後、Hastelloy X試料中の浸炭プロフィールは、試料表面の¹⁴Cの β 線強度を、表面研削後に測定するいわゆる残留放射能測定法によって求めた。

上記の他、反応断面の顕微鏡観察、X線マイクロアナライザー観察、オートラジオグラフィによる観察、硬度測定そして、反応表面のX線回折による観察などを行った。

オートラジオグラフィ用の¹⁴Cを含む炭素粉末の比放射能強度は0.09 mCi/mgであった。

なお、浸炭実験は真空中浸炭実験、流動ヘリウム中浸炭実験および酸化後浸炭実験のそれぞれについて行った。

5.2.1 真空中浸炭実験

真空中で浸炭加熱を施したHastelloy X材における炭素濃度分布の測定は¹⁴Cの β 線強度の測定とともにオートラジオグラフィによる測定も同時に行った。なお、顕微鏡による金相観察は¹⁴Cを含まない炭素粉末を用いて浸炭加熱した試料に対して行った。

Hastelloy X試料は二種類のものを使用した。一つは供試のままの試料で、結晶粒度が10 μ と細かい粒径のもの(細粒試料)であり、もう一つは、前者の試料を1200°Cで200 hrs加熱処理を施すことにより、結晶粒を成長させた粗粒試料でその粒径は300 μ である。この二種類の粒径の試料を同時に浸炭加熱することによって、粒径の違いの浸炭に及ぼす効果を明らかにすることを試みた。

真空中浸炭実験はFig. 5-1に示すような拡散対を入れたグラファイト(または鉄)製の容器とタンタル箔で包んだチタニウム・ゲッターを10⁻⁴ mmHg以上の真空中で石英アンブルに密封し、このアンブルを電気炉にて加熱することによって行った。Table 5-2に浸炭加熱の条件を示す。

浸炭加熱後、 β 線強度測定用試料については、細粒、粗粒それぞれについて、¹⁴C塗布面を外側にして、ポリエステル樹脂に埋め込み、外表面に平行に600番エメリー紙で研磨し

Table 5-1 Chemical analysis of Hastelloy X

C	-----	0.06 wt %	Co	-----	1.31 wt %
Si	-----	0.39	W	-----	0.54
Mn	-----	0.59	Al	-----	0.25
Cr	-----	22.00	S	-----	<0.005
Fe	-----	18.06	V	-----	Trace
Mo	-----	8.71	Cu	-----	Trace
Ni	-----	Bal.			

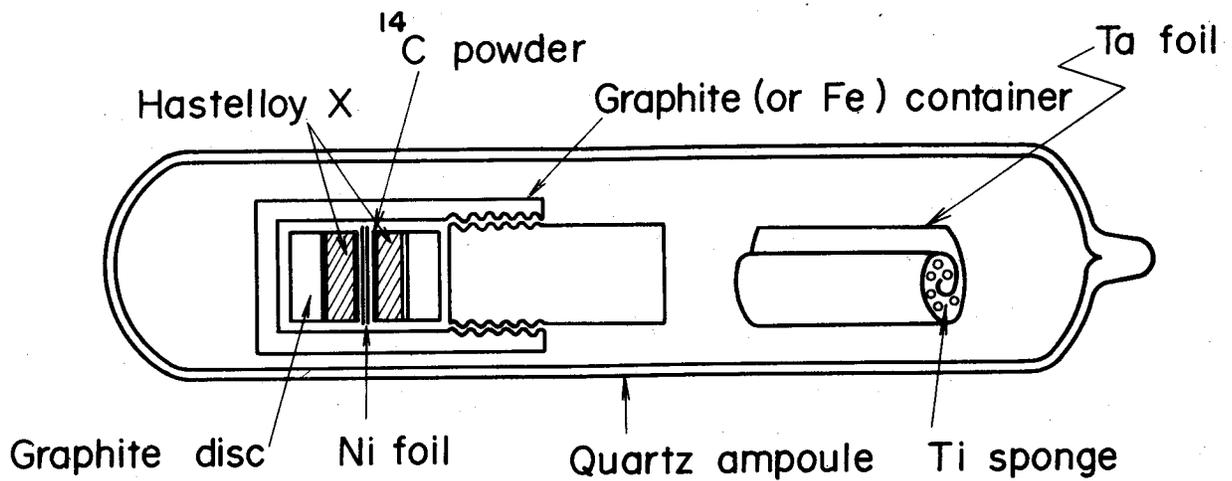


Fig.5-1 Schematic arrangement of diffusion annealing sample

Table 5-2 Experimental Condition of Diffusion Annealing

Temp (°C)	Time (hr)					
	1	5	20	50	66	100
700						○
800					○	
900			○			
1000	○	○	○	○		
1100		○				

つつ、Hastelloy X 試料中の深さ方向の ^{14}C の濃度分布を求めた。研磨前後の厚さの変化は最小目盛 $2.5\ \mu$ のマイクロメータによって測定した。 β 線の測定に際して、試料の表面において測定面積を一定に保ち且つ試料側面からの β 線を避けるため、直径 $5.5\ \text{mm}$ ϕ の孔を開けた $0.2\ \text{mm}$ t のアルミニウム箔で試料を包んだ。 β 線測定器は Aloka の低バックグラウンドの 4π ガスフローカウンターである。

^{14}C の β 線のエネルギーは最大 $0.158\ \text{MeV}$ であり、Hastelloy X の比重が 8.23 であるので、Hastelloy X 中の β 線の最大飛程は約 $39\ \mu$ である。したがって、表面で計測される β 線はその 90% が表面から $30\ \mu$ 以内に存在する ^{14}C からのものである。

細粒の Hastelloy X 試料の場合にはその結晶粒径が小さいため、オートラジオグラフィでは粒界、粒内における ^{14}C の分布の様子を区別して観察することができなかったが、粗粒試料の場合にはそれを区別して観察することができた。

5.2.2 流動ヘリウム中浸炭実験

高温ガス炉において、実際に冷却材として使用するヘリウムは不活性ガスでありその一部は常に精製されつつ使われるとはいえ、炉自体多量の黒鉛をはじめ断熱材などを系内に有しているため、微量ではあるが O_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O 等の不純物の混入を避けることはできない。

これらの不純物のうち酸化性不純物の影響については特に注目すべきである。そこで流動ヘリウム中での浸炭について、次の二つの実験を行った。

(1) 1000°C , $50\ \text{hrs}$ の浸炭加熱実験

(2) あらかじめ、真空中 1000°C , $5\ \text{hrs}$ の浸炭加熱を行った Hastelloy X 試料を、炭素の供給を断って流動ヘリウム中で 1000°C , $50\ \text{hrs}$ の加熱実験

これらの実験においては、Hastelloy X の拡散対はグラファイト製の容器に入れ、one-through の流動ヘリウムにこれを曝した。使用したヘリウム中の加熱炉入口における不純物ガス分析結果を Table 5-3 に示す。ここでは加熱後残留放射能法により、試料中の ^{14}C の分布を測定するとともに、金相観察、微小硬度測定等の一連の観察を行った。

Table 5-3 Analysis of Helium used for Experiment

Impurity Position	O_2	CO_2	CO
Inlet	15~25 vpm	0.6	<0.5

5.2.3 酸化後浸炭実験

5.2.2 の実験に関連して、Hastelloy X 表面に形成される酸化膜や内部酸化層の浸炭に及ぼす影響を検討するため以下の実験を行った。

まず初めに Hastelloy X 試料を空气中で 1100°C , $180\ \text{hrs}$ 加熱することにより酸化させた後（このときの酸化膜厚さは約 $20\ \mu$, 内部酸化層深さは約 $60\ \mu$ であった）この試料を 5.2.1 と同様に $10^{-4}\ \text{mm Hg}$ 以上の真空中で石英アンブルに密封し、 1000°C , $5\ \text{hrs}$ の浸炭加熱を施した。加熱後、主として、試料中の ^{14}C 濃度分布の測定により、酸化、浸炭相互の関連性を検討した。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 真空中浸炭実験

Fig. 5-2 に細粒 Hastelloy X 試料についての $700^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の浸炭プロフィールを示す。細粒試料でみた場合、図のように ^{14}C の β 線の強度の対数と浸入深さの関係が各温度ともほぼ直線関係にあるように見える。しかし、細粒と粗粒中の浸炭プロフィールを詳細に比較してみると、細粒、粗粒両者の間にその差がはっきり見られると同時に、細粒においても表面近傍とやや内部でそのプロフィールが異っているのが認められる。Fig. 5-3~Fig. 5-5 は $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ における、細粒、粗粒中の浸炭プロフィールを示したものである。

Hastelloy X の浸炭現象は Hastelloy X 中への炭素の拡散現象であり、一般に拡散が粒界拡散先導型の場合、金属試料の結晶粒径が大きければ大きい程、拡散は速い⁽⁸⁾とされている。Fig. 5-3 ~ Fig. 5-5 に見られる結果はこれを示唆している。そして、これらの図で観察される表面近傍とやや内部における浸炭プロフィールの相違は、前者において、浸炭加熱により炭素が過剰に供給された結果、マトリックス中の Cr, Fe 等の炭化物が生成されたことによるものと考えられる。なお、浸炭後の表面 X 線回折によって、これらの炭化物の生成を確認することができた。このことから、表面近傍での浸炭プロフィールは、炭化物の成長の結果によるものと云える。

合金における自己拡散、不純物拡散はトレーサー法によって、精度よくその様子をとらえることができる。体積拡散が支配的である場合、拡散元素の濃度分布は拡散係数が濃度に依存しないとの仮定のもとでは、Fick の第 2 式⁽⁹⁾の薄膜解として良く知られている次式で与えられる。

$$C(x, t) = \left\{ C_0 / (\pi Dv t) \right\}^{1/2} \exp(-x^2 / 4Dv t) \quad (1)$$

ここで $C(x, t)$ は時間 t の拡散焼鈍の後において、最初の表面から x の距離のところでの放射性同位元素の濃度、 C_0 は試料表面に付着させた放射性同位元素の全濃度そして Dv は見かけの体積拡散係数である。

また、粒界拡散が支配的である場合拡散元素の濃度分布（いわゆる濃度等高線）に対しては Fisher⁽¹⁰⁾ によって、次式が導き出されている。

$$C(x, y, t) = C_1 \exp\{-\xi(t)x\} \operatorname{erfc}(y/2\sqrt{Dvt}) \quad (2)$$

但し、 $\xi(t) = \sqrt{2Dv/\delta Db} (\pi Dvt)^{-1/4}$ とする。

ここで、 $C(x, y, t)$ は時間 t の拡散焼鈍の後において、最初の表面から x の距離の所での放射性同位元素の濃度、 C_1 は結晶粒界内の放射性同位元素の濃度（粒界内のどの深さの場所でも焼鈍の間一定と仮定）、 δ は粒界の幅、 Db は見かけの粒界拡散係数である。そして、 y は最初の表面 ($x=0$) に平行な、単位切片を考えたときの、粒界に垂直な方向の距離である。粒界層からこの切片中に流れ出したトレーサー量は(2)式より

$$C(x, y, t) = C_1 \exp\{-\xi(t)x\} \int_0^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{Dvt}} dy \quad (3)$$

となる。積分項を計算すると(3)式は

$$C(x, t) = 4 C_1 \sqrt{Dvt/\pi} \exp\left\{-\sqrt{2Dv/\delta Db} (\pi Dvt)^{1/4} x\right\} \quad (4)$$

となる。

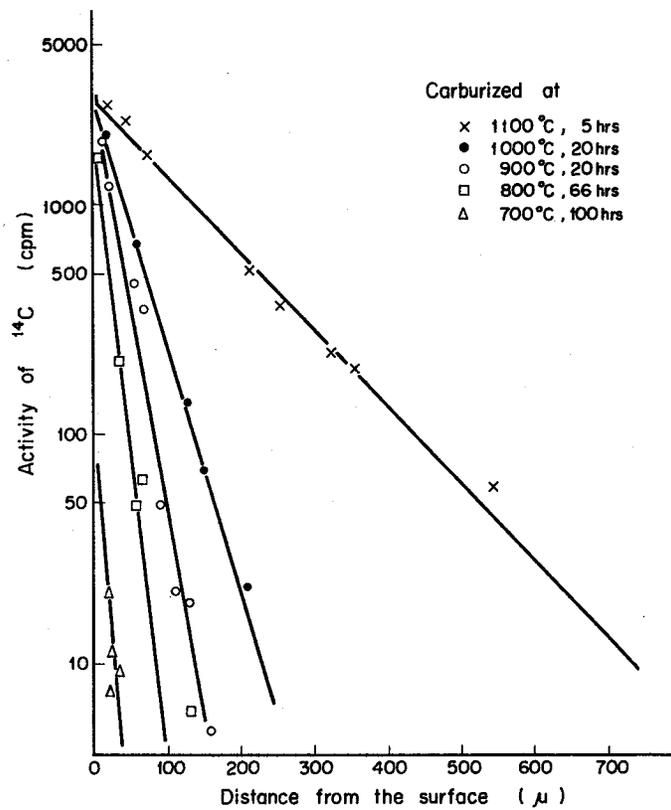


Fig.5-2 Profiles of ¹⁴C penetration in Hastelloy X at various temperatures

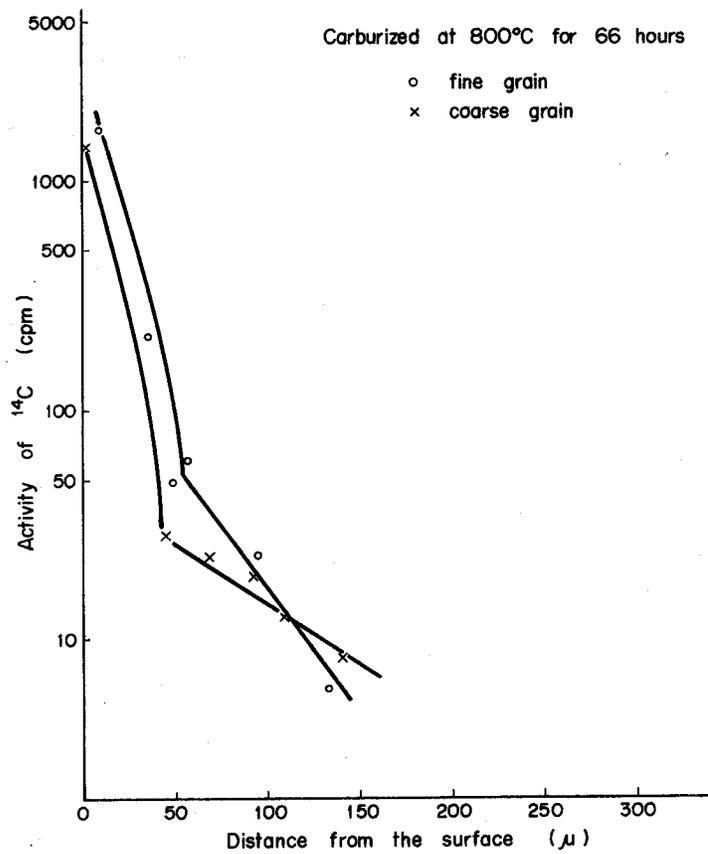


Fig.5-3 Effect of grain size on ¹⁴C penetration in Hastelloy X

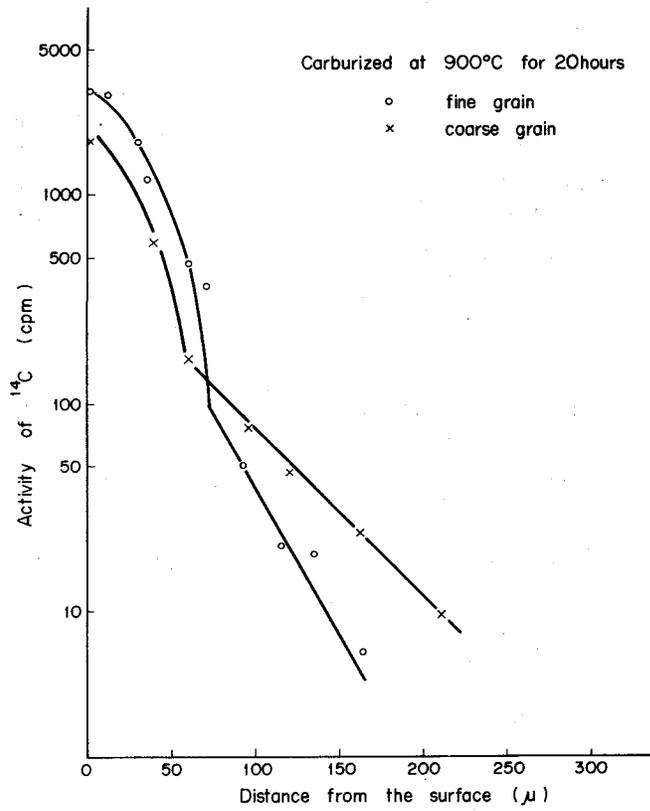


Fig.5-4 Effect of grain size on ¹⁴C penetration in Hastelloy X

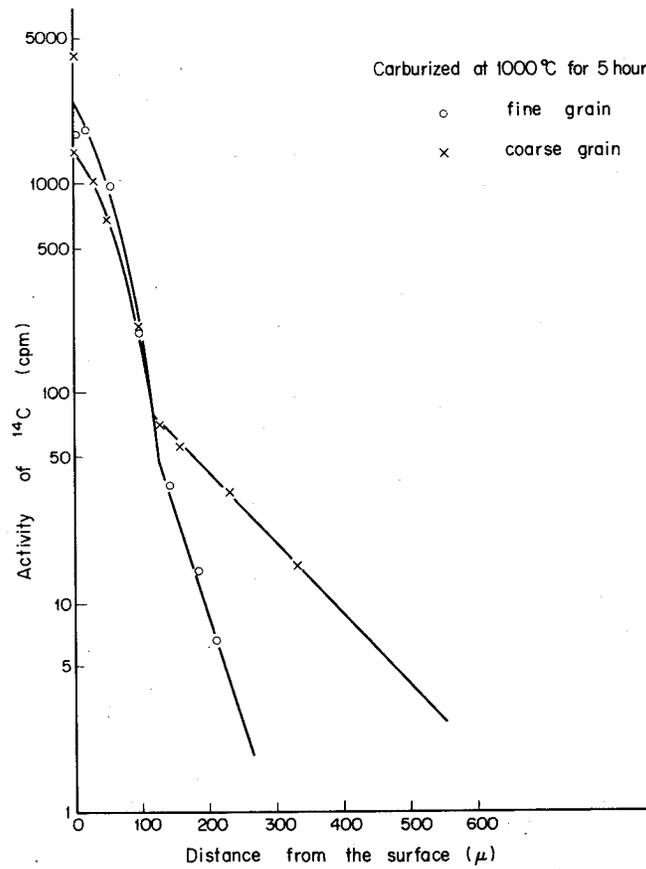


Fig.5-5 Effect of grain size on ¹⁴C penetration in Hastelloy X

(1), (4)式において, 両式それぞれの対数をとると, 次の(5), (6)式となる

$$\ln C(x, t) = \ln \left[C_0 / (\pi Dv t)^{1/2} \right] - x^2 / 4Dv t \quad (5)$$

$$\ln C(x, t) = \ln \left[4C_1 \sqrt{Dv t / \pi} \right] - \sqrt{2Dv / \delta Db} (\pi Dv t)^{-1/4} x \quad (6)$$

つまり, 濃度の対数は, 体積拡散の場合は x^2 の関数となり, 粒界拡散の場合 x の関数となる。これより, Fig. 5-3~Fig. 5-5 の拡散プロファイルにおいて, 表面近傍は体積拡散の寄与が大きく, 内部においては粒界拡散の支配的であることを示している。このことは金相観察やオートラジオグラフィの結果からも確かめることができた。

Photo. 5-1 に粗粒の Hastelloy X について行った, オートラジオグラフィを示す。

これらの結果より, Hastelloy X の浸炭はいわゆるオーステナイト鋼の浸炭と同様に炭素の粒界拡散が支配的であると考えられることができる。

なお, 粗粒試料は細粒に比べ, 粒界幅が広がってくる為に, 前述のような結果すなわち浸炭深さのみならず, 浸炭量も大きく表われてくるものと考えられる。

5.3.2 流動ヘリウム中浸炭実験

Fig. 5-6 に流動ヘリウム中で 1000°C , 50 hrs 浸炭させた試料の浸炭プロファイルを真空中のプロファイルと比較して示すが, 明らかにヘリウムに起因する Hastelloy X 表面での炭素濃度減少が見られる。炭素濃度勾配は真空中に比べゆるやかで, 炭素はより内部深く侵入(拡散)している。

この傾向は浸炭層の微小硬度測定によっても確かめられた。Fig. 5-7 に 1000°C , 50 hrs~1000 hrs のヘリウム中グラファイトとの反応実験で浸炭後の Hastelloy X 断面の微小硬度測定結果を示した。これによると表面での脱炭による硬度減少と共に, 加熱時間による変化が大ざっぱであるが認められる。また, Photo. 5-2 に示した真空中, He 中の浸炭材の金相写真もこのことを如実に示している。

このような表面における炭素濃度減少は次の二つの原因によるものと考えられる。

- (1) ヘリウム中の H_2 , O_2 , H_2O 等の不純物ガスと Hastelloy X 表面の炭素が反応して生じる脱炭。
- (2) 合金中に比べ, 酸化膜(主として Cr_2O_3) 中での炭素固溶度が低いこと。

ヘリウム中の脱炭現象についての知見を得るため, 真空中 1000°C , 20 hrs 浸炭させた試料について流動ヘリウム中 1000°C 迄の加熱を行い, 加熱炉出口においてガスクロマトグラフで生成ガス分析を行った所, 330°C で CO_2 , 980°C で CO ガスが多量検出された。このことより, 本実験の温度範囲で脱炭が起っていることがわかる。

あらかじめ真空中で 1000°C , 5 hrs の浸炭後, 炭素粉末を除き炭素の供給を断って, 流動ヘリウム中で 1000°C , 50 hrs 加熱し酸化させた試料と, 終始流動ヘリウム中で 1000°C , 50 hrs の浸炭加熱を行った試料についての浸炭プロファイルを示したのが Fig. 5-8 である。

両プロファイル共表面の脱炭が見られるが, 前者は後者に比べより内部深く迄浸炭しているのが観察される。

これは, 後者の実験では炭素粉末が Hastelloy X 材の表面をおおっている為, 前者程酸化や酸素の拡散などが進んでいないためと考えられる。

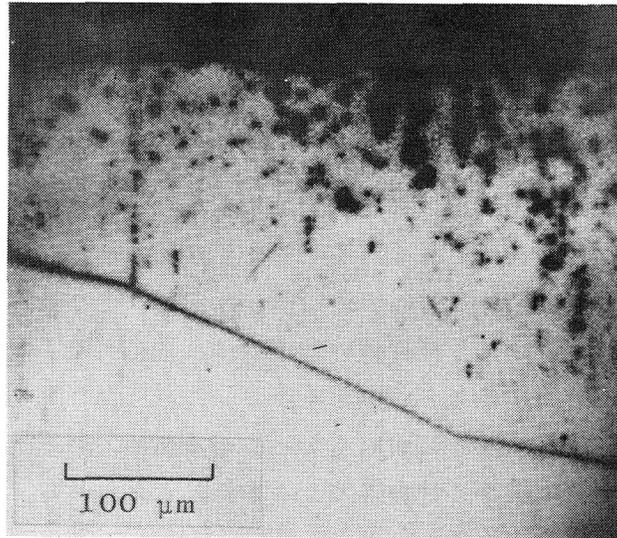


Photo.5-1 Grain-boundary diffusion of carbon
 Autoradiograph after diffusion-annealing
 (5 hours at 1000°C)

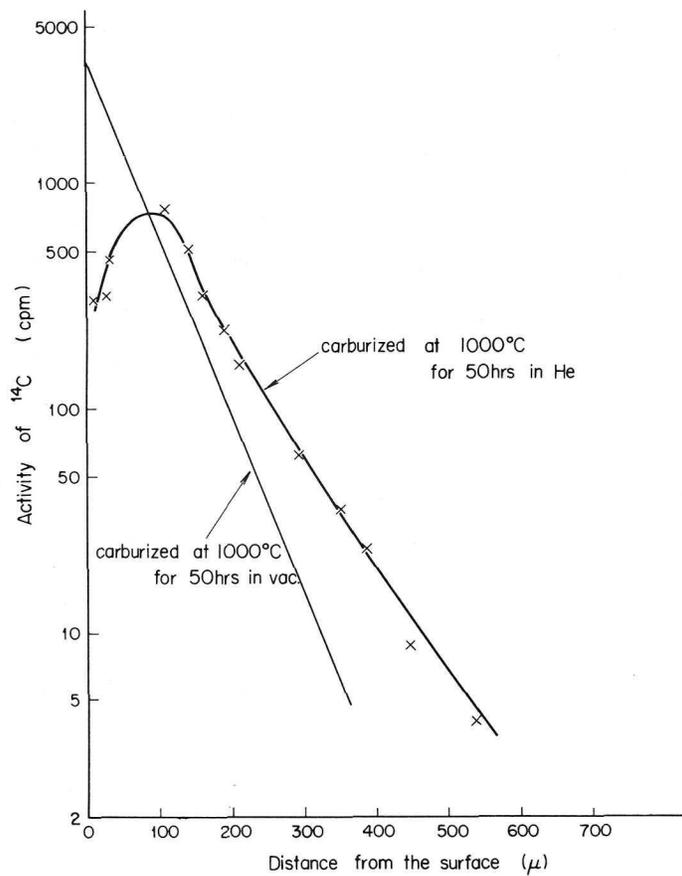


Fig. 5-6 Profiles of ¹⁴C penetration in Hastelloy X

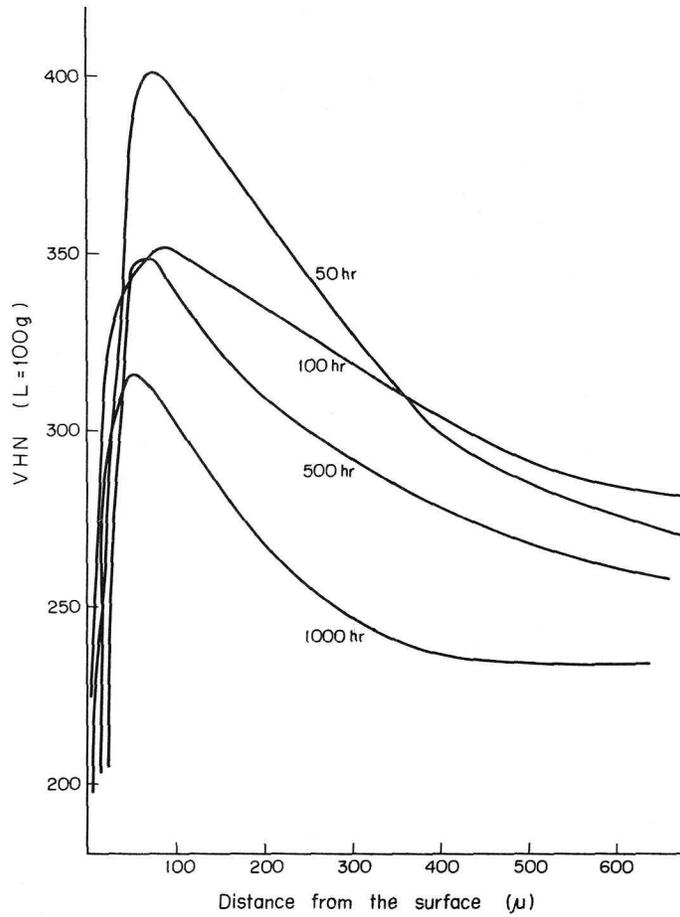
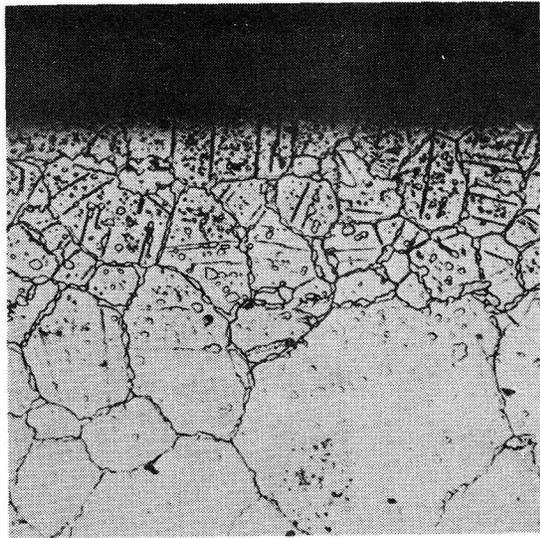
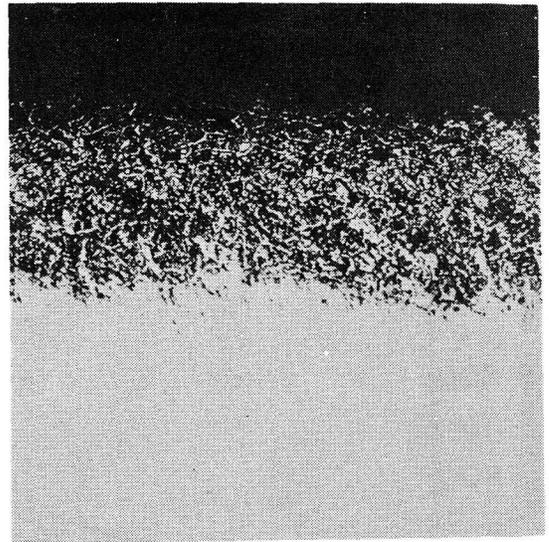


Fig. 5-7 Change of micro-hardness of Hastelloy-X carburized at 1000°C for 50 hours-1000 hours



in He



in vac.

50 μ

Photo. 5-2 Reaction zone of Hastelloy X reacted with carbon at 1000°C for 5 hours

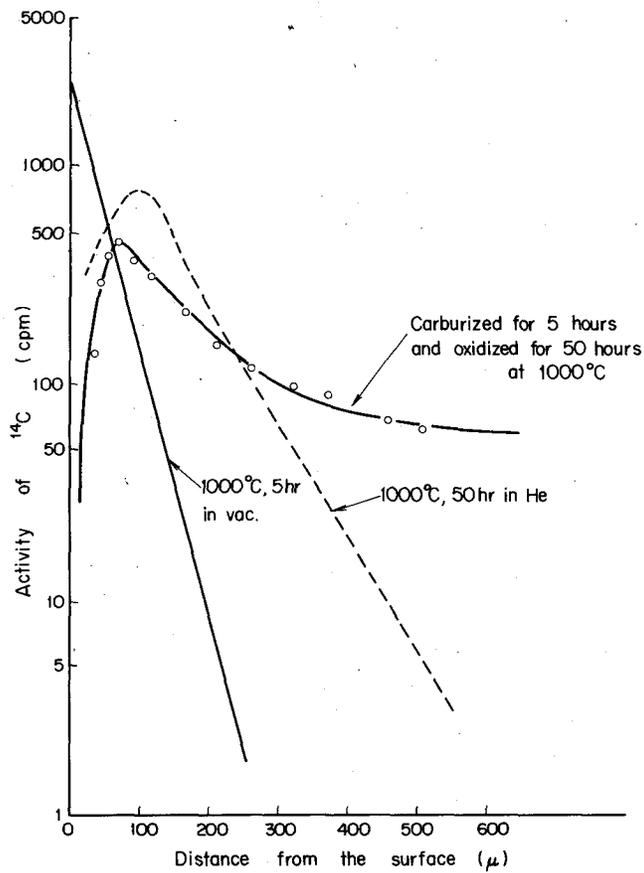


Fig. 5-8 Profiles of ^{14}C penetration in Hastelloy X

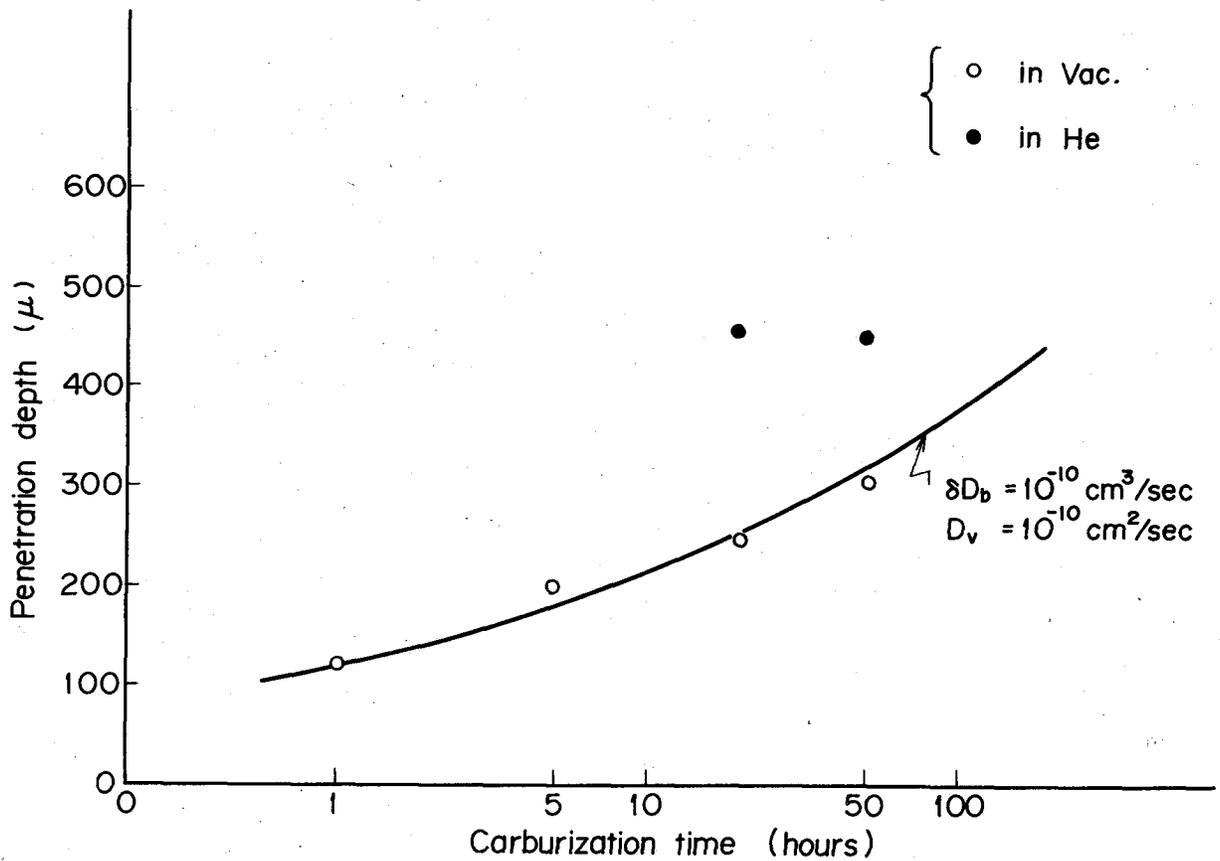


Fig. 5-9 Depth of penetration vs time for Hastelloy X at 1000°C

本節の最初でも述べたように、真空中に比べ、流動ヘリウム中では Hastelloy X 材のより深く浸炭しているのが観察されたが、さらにこの傾向は Fig. 5-9 に示したように侵入深さの時間依存性を比較することによってより明瞭となる。

なお、ここで言う侵入深さは ^{14}C の放射能強度が10 cpmとなる場所の表面からの距離とした。図中、実線で示す曲線は(4)式において δDb , Dv の値をこのグラフと測定点が合致するようにパラメータ的に選んだものである。なお C_0 , C_1 の値としては各々10 cpm, 3000 cpmを用いた。

このように流動ヘリウム中で、合金中への炭素の侵入が促進されるが、その原因の一つとして、粒界酸化により炭素が粒界あるいはその近傍で速い拡散を示すことが考えられる。

これは近藤ら⁽¹¹⁾が Hastelloy X の酸化の研究で、粒界酸化が選択的に進み、その近傍において、Cr 元素の減少を見出ししていることから、充分ありうることであろう。

(6)式において、 t と C_1 を一定とし、 δDb , Dv をパラメータにして、浸炭プロファイルを求めたのが Fig. 5-10 である。この図より $\delta\text{Db}/Dv$ 比が増すに従い、浸炭直線の勾配は小さくなるのがわかる。

これらの考察より、Hastelloy X 中の炭素の拡散は粒界酸化によって、促進されると云えよう。

5.3.3 酸化後浸炭実験

Fig. 5-11 は Hastelloy X をあらかじめ酸化後、真空中で浸炭させた実験の浸炭プロファイルである。 ^{14}C の放射能強度は表面酸化膜、内部酸化領域にわたって減少しており、その勾配は真空中の Hastelloy X の浸炭プロファイルに比べ急であることがわかる。そして表面下約50 μ の所を谷に、内側になるに従い、放射能強度は増加し、表面下約90 μ の所をピークに、更に内側で減少しはじめることがわかる。このピークより内側においては浸炭曲線の勾配は真空中の Hastelloy X の浸炭プロファイルの勾配よりゆるやかであり、5.3.2 の流動ヘリウム中の浸炭と同様、炭素の内部侵入の促進が認められる。

このように、酸素は合金の浸炭に関して、2つの相反する働きをなす。

つまり、(i) 抑制の働き - 合金の表面に形成された酸化物は浸炭速度を遅くする。これは表面酸化膜と内部酸化層で観察される。

(ii) 促進の働き - 酸素があると合金素地中への炭素の侵入(拡散)が促進される。これは内部酸化層より内側(合金素地側)で観察される。

Fig. 5-11において注目すべき点として、表面下約50 μ から90 μ にかけて、 ^{14}C の放射能強度(すなわち炭素濃度)の低い側から高い側への炭素の移行つまり uphill diffusion が観察されることである。

これは表面下50~60 μ の酸素の影響を受けている領域と合金素地の間において、炭素活性度が異なっているため、つまり前者においては後者に比べ化学活性度が高いため、炭素濃度の低い側から高い側への炭素の移行が生じたものと考えられる。このような現象については、Baerlechen ら⁽¹²⁾によるオーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼の溶接継手の界面における炭素の移行実験の結果に典型的な現象例が見られる。

Antill ら⁽¹³⁾は SUS 316, Incoloy 800 及び Nimonic 80A の3種の合金について、

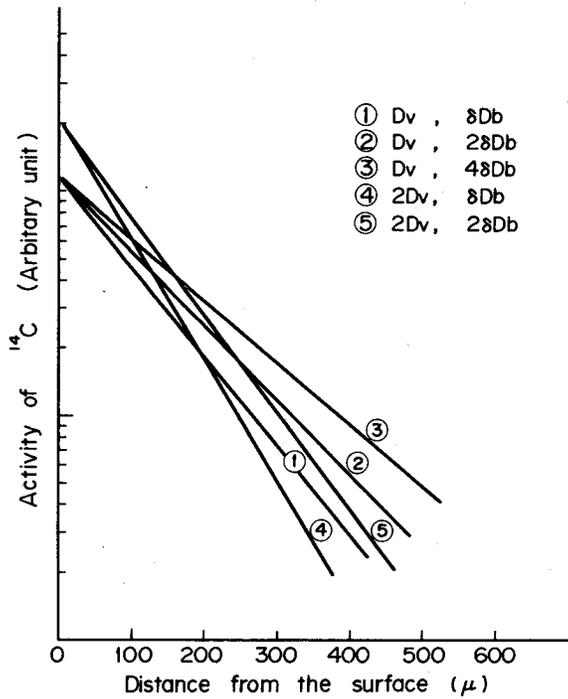


Fig.5-10 Penetration profiles for the various values of D_v and δD_b

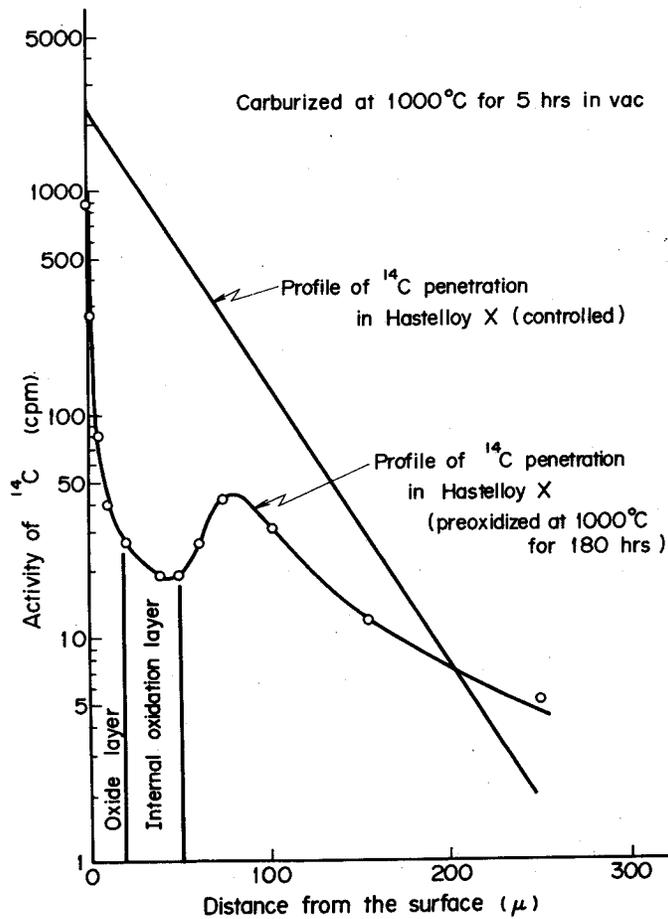


Fig.5-11 Curves showing apparent penetration of ^{14}C in prefilmed Hastelloy X

あらかじめ試料を酸化性ガス中で酸化させ、表面に形成された酸化膜が、 CH_4 ガスによる浸炭に対して、障壁の効果を持つとし、inhibition factorを求めているが、浸炭を促進させる効果については触れていない。

著者は、この浸炭促進作用について、その原因を究明することを目的として、いくつかの検討を加えた。

まず、先に述べたように合金中の酸素の存在が炭素の化学活性度を高めさせる働きをする——これに関してはFig. 5-11の uphill diffusion現象が有力な裏づけとなる。

次にHastelloy Xの主成分であるCr, Fe, Moの移動との因果関係——熱力学的にはCr, Fe, Moは主たる炭化物形成元素であるとともに、酸化物形成元素でもある。酸化させたHastelloy Xの試料断面のX線マイクロアナライザー分析結果によると、Fig. 5-12に示すようにCr, Moの表面への移動が観察され、それぞれ、濃度に勾配が見られる。このように金属元素の移動が、合金素地中に空孔を生成させ、この空孔の存在によって、炭素の移動、侵入が促進されるものと考えられる。

第三に、Hastelloy Xの結晶粒度について——試料の結晶粒度と浸炭速度には相関関係があることはFig. 5-3~Fig. 5-5でも明らかである。そこで、酸素の存在により結晶粒度が影響を受けるか否か（結晶粒度の粗大化を来たすか否か）について、検討を行った。

供試のままのHastelloy X試料（結晶粒度 10μ ）について 1000°C 、50 hrsの加熱を以下の4条件で行った。

- (1) 真空中加熱——いわば熱処理のみ
- (2) 真空中浸炭加熱
- (3) ヘリウム中加熱——いわば酸化処理
- (4) ヘリウム中浸炭加熱

加熱後、各試料について、金相観察により結晶粒度の測定を行った。その結果(4)の試料において、表面近傍で約 30μ 、内部で約 45μ の結晶粒度であった他は、すべて約 30μ であり上の4条件の違いによる差違は認められなかった。

また、Fig. 5-8の真空中 1000°C 、5 hrs浸炭後、ヘリウム中で 1000°C 、50 hrs酸化した試料の粒度も約 30μ であった。これらより、酸素の存在は結晶粒の成長に殆んど影響を与えることはないことが判明した。

5.4 結 論

Hastelloy Xとグラファイトとの両立性について、主として、 ^{14}C を含む炭素粉末を用いたRITレーサー法によって実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) Hastelloy X中の炭素の拡散は粒界拡散が先行して起こる。
- (2) 流動ヘリウム中では、ヘリウム中の酸素の影響で浸炭と脱炭の両現象が観察され、明らかに環境の効果が認められた。
- (3) ヘリウム中に含まれる酸素は浸炭に対し、2つの相反する作用（つまり一つは浸炭を促進する作用であり、もう一つは浸炭を抑制する作用）をする。

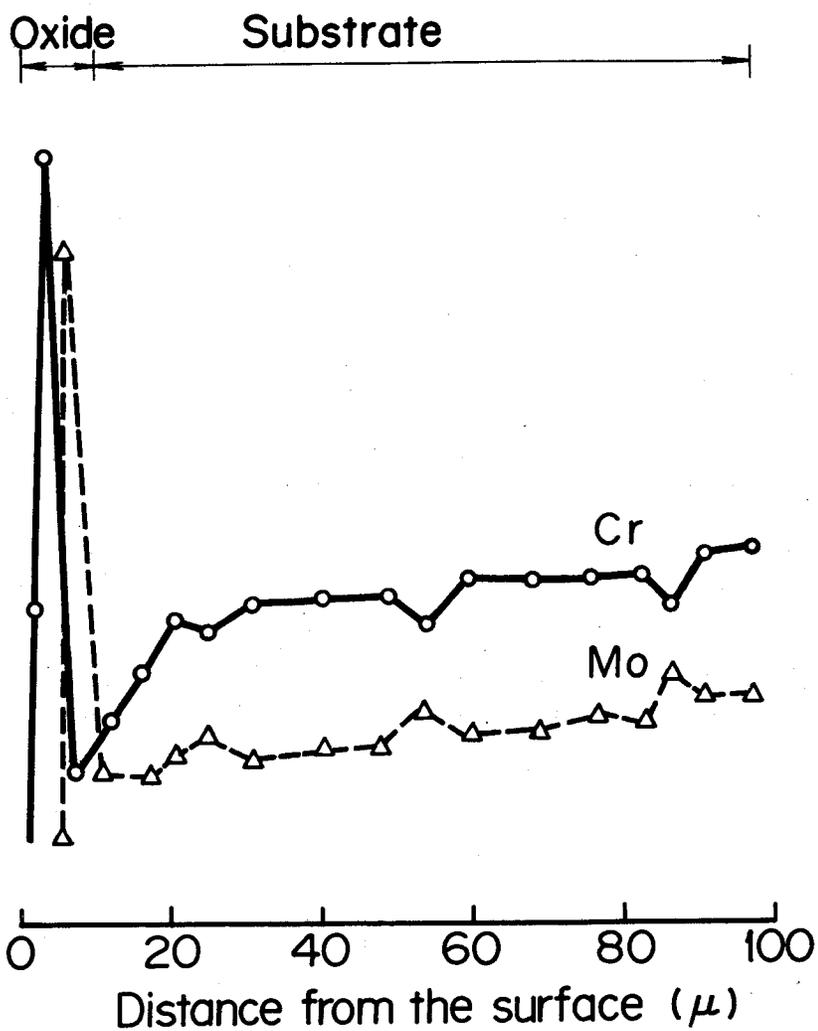


Fig.5-12 X-ray micro analysis of Hastelloy X alloy oxidized at 1100C for 100 hours in helium.

[文献]

- (1) 日本学術振興会 122-123 合同委員会 合同高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書
昭和47年, 48年
- (2) Gerds A.F. and Mallet M.W. : BMI-1261 (1958)
- (3) Skinner E.N., Mason J.F. and Moran J.J. : Corrosion, 16, 593 t (1960)
- (4) Agarwala R.P., Naik M.C., Anand M.S. and Paul A.R. : J. Nucl. Mater. 36, 41 (1970)
- (5) Nishio G. and Shimokawa J. : J. Nucl. Mater. 47, 87 (1973)
- (6) Snyder R.B., Natesan K. and Kassner T.F. : J. Nucl. Mater. 50, 259 (1974)
- (7) Roberts D.I. et al. : Nucl. Mat. 19, conf-730801 (Aug. 1973)
- (8) Bokstein S.Z., Koshikin S.T. and Moroz L.M. : Paris Report (International Conf. on Radioisotopes in Scientific Research) 1, 232 (1957)
- (9) Jost W. : "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press, New York, (1960)
- (10) Fisher J.C. : J. Appl. Phys. 22, 74 (1951)
- (11) Kondo T. : private communication
- (12) Baerlecken E., Lorenz K., Kranz E. and Schlegel D. : IAEA Vienna Symp. (1966)
- (13) Antill J.E., Peakall K.A. and Warburton J.B. : BNES Conf., Proc. on the effect of environment on material properties in nuclear systems, Paper NO. 15 (Aug. 1971)

6. 総 括

将来の原子力発電はそのシステムが高速増殖炉，高温ガス炉ひいては核融合炉など，従来の軽水炉に比べ，高温化，高出力密度化の傾向を有し，それに伴い，それらの構造材や構成材はより厳しい条件下での使用に耐えることが要求される。

本研究の目的は原子力材料，燃料の開発研究の中で，J M T Rにおけるキャプセル照射，ループ照射に関して生ずる問題としての金属材料と核燃料および金属材料とグラファイトの両立性について検討を行うことによって，それらの供用中の安全評価の為の知見を得ることにある。

この目的に立って，炉外における次の3つの研究を行った。

1. Ta とグラファイトとの両立性の研究
2. Ta と UO_2 ，UCとの両立性の研究
3. Hastilloy X 合金とグラファイトとの両立性の研究

第1章は序論である。高温における固相反応を研究するには物質移動に関する速度論的知見，すなわち拡散の現象の把握が必要欠くべからざるものとなる。ここでは，拡散の現象論，拡散方程式，拡散の機構と型そして拡散実験の方法について述べた。

第2章では具体的に，本研究で対象としている各種材料，燃料の基本的物性を概観し，それら金属とグラファイト， UO_2 ，UCとの両立性に関し現在得られている知見，更に一般の耐熱合金の浸炭に関する知見について論じた。

第3章では第4章でとりあげる Ta と UC 燃料との両立性に関して基礎的知見を得ることを目的として，Ta とグラファイトとの両立性について実験を行って，Ta と C の反応によって生成される炭化物層 TaC ， Ta_2C の成長速度と生成炭化物層の状態図から拡散係数を求めた。すなわち反応層厚さ W が反応時間と $W = \sqrt{K t}$ なる放物線則に従うことから，層成長の速度定数 K が求められる。TaC， Ta_2C 各々に対する K の値と Ta-C 状態図における Ta- Ta_2C -TaC-C の境界の C の濃度から，Wagner の相境界の移動速度の取り扱いから導き出された Brizes の式により各炭化物中の C の拡散係数を求めた。その結果，

$$D_{Ta_2C}^C = 1.7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{26.0}{RT} \text{ kcal/mol}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(測定温度範囲 1400°C ~ 1800°C)

$$D_{TaC}^C = 4.5 \exp\left(-\frac{103}{RT} \text{ kcal/mol}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(測定温度範囲 1800°C ~ 2350°C)

$$D_{Ta_2C}^C = 6.2 \times 10^2 \exp\left(-\frac{146}{RT} \text{ kcal/mol}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(測定温度範囲 1800°C ~ 2350°C)

の値が得られた。

$D_{Ta_2C}^C$ の Arrhenius プロットにおいて、 $1,800^\circ\text{C}$ 付近にはっきりした屈曲点が見られる。この原因については更に詳細な検討を要するが、 $Ta-C$ の状態図で見られる Ta_2C の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態の存在と関係があると考えられる。

第4章では Ta と UO_2 ならびに UC との両立性の実験を行った。 $Ta-UO_2$ の両立性に関しては、 $1,400^\circ\text{C} \sim 2,000^\circ\text{C}$ で $5 \sim 50$ hrs の温度・時間条件では両者は両立する。これは熱力学的にも示すことができるが、ただ UO_2 の nonstoichiometry 性に大きく依存する。 $Ta-UC$ については、 $800^\circ\text{C} \sim 2,000^\circ\text{C}$ で $2 \sim 50$ hrs の温度・時間条件で実験を行い、前章の Ta -グラファイトの結果と対比させて検討を行った。実験の結果、熱力学データの示すとおり反応の生起が認められ、 $1,400^\circ\text{C}$ 、 5 hrs の加熱で顕微鏡的に両者の反応の様子をはっきり観察することができた。 $1,600^\circ\text{C}$ 以上の反応層においては Ta 中に C のみならず U が侵入しており、 $1,800^\circ\text{C}$ では U の侵入速度が C のそれを凌駕していることが判明した。更に、一般に考えられているごとく、 Ta 表面にあらかじめ生成させた Ta 炭化物が $Ta-UC$ 反応の、あるいは U 侵入の障壁となり得ないことを確認した。 $Ta-UC$ の場合は $Ta-UO_2$ の場合以上に燃料側の nonstoichiometry 性が両立性に影響を及ぼし、これが他の研究者間のデータの不一致の主要因であると考えられる。 $Ta-UC$ と Ta -グラファイトの反応速度を比較すると $1,400^\circ\text{C}$ 以下では後者の方が大きく、 $1,800^\circ\text{C}$ 以上になると前者の方が大きい。また、 $Ta-UC$ 反応層についてその断面写真から Ta 炭化物層の厚さを測定し、 Ta -グラファイト反応層厚さと比較すると $1,600^\circ\text{C}$ 以下では前者が大きく、 $1,800^\circ\text{C}$ 以上では後者が大きくなっている。すなわち $1,800^\circ\text{C}$ 前後のある温度を境いに Ta 炭化物中の U の侵入速度が変化すると言えよう。この現象については更に詳細に検討を重ねる必要があるが、第3章で述べた Ta 炭化物中の C の拡散の活性化エネルギーが $1,800^\circ\text{C}$ 付近を境いに変化することと何らかの関連があるのではないかと考えられる。

第5章では耐熱材料として、最近注目をあびている諸々の耐熱合金の中で、高温特性において優れている Ni 基合金の Hastelloy X について ^{14}C を使い、トレーサー法によって浸炭の研究を行った。真空中の実験では、 ^{14}C で浸炭させた Hastelloy X 中の浸炭プロファイルを、試料表面の ^{14}C からの β 線強度を表面研削後に測定する残留放射能法によって求めた。 $700^\circ\text{C} \sim 1,100^\circ\text{C}$ での浸炭プロファイルより、 ^{14}C の β 線強度の対数と浸炭深さの関係が浸炭層内部において直線関係を有しており、Fisher の粒界拡散方程式を満足していることが判った。更に β 線オートラジオグラフィによる観察などから、Hastelloy X 中の炭素の拡散は粒界拡散が先行して起こることが明らかになった。流動ヘリウム中においてはヘリウム中の酸素の影響で Hastelloy X 表面層での脱炭が内部への浸炭と競合して起こっていることが認められた。流動ヘリウム中の実験のほか、あらかじめ Hastelloy X 試料表面を酸化させた後の真空中浸炭実験結果から雰囲気中の酸素は Hastelloy X の浸炭に関して2つの相反する働きをなすことが判明した。1つは浸炭抑制の働きで、試料表面に形成された酸化物が浸炭速度を遅くする現象で、表面酸化膜と内部酸化層で観察された。もう一つは浸炭促進の働きで試料中への炭素の侵入(拡散)を促進させる現象で、内部酸化層より内側で観察された。そして酸化物中の浸炭プロファイルより uphill diffusion 現象が

観察され、酸化物中においては Hastelloy X 素地中よりも炭素の化学活性度の高いことが判った。

本研究はすべて炉外で行った実験によるものであるが、実際の炉内における両立性の問題は、これらふつう炉外で取扱われる因子の他に、中性子照射による照射損傷、特に燃料の場合には、燃料側からの強い温度勾配、燃焼による組成変化、熱サイクルなど複雑な因子が加わってくる。

著者は第3章において、Ta 炭化物中のCの拡散について、計算により中性子照射による拡散促進の効果について検討した。これによると空孔の生成エネルギー $E_f = 60 \text{ kcal/mol}$ と仮定した場合、 $1,000^\circ\text{C}$ 以下では中性子照射による拡散促進効果は大きいことがわかる。

高温下での炉内両立性の実験はその困難さの為に殆んどなされていないのが現状である。最近、炉外での実験ではあるが、炉内の温度勾配を模擬した実験やF.P. 元素に着目した研究が見られるがまだその数は少ない。

第4章の実験の中で、Ta-UC反応において、Ta 炭化物中へのU侵入の現象は実用上非常に大きな問題であると共に学問的に興味ある問題である。この機構の解明には今後更に、UC と他の耐熱金属や、他のセラミック燃料との組み合わせの両立性実験を重ねて、究明をはかる必要がある。

実際の両立性の問題の解決法としては、拡散障壁を設けることが有効となる。

著者らは、J M T Rにおけるキャプセル、ループ機器における高温部での金属-燃料、金属-金属そして金属-グラファイトの反応・凝着防止のため金属表面にWCや Al_2O_3 や ZrO_2 などのセラミックコーティングを施すことでその解決をはかり良好な結果を得ている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

原子力工学の分野における今後、更に増大する高温化の要求に対し、高温工学技術の開発を着実に進めなければならない。そのためにも本研究の成果が役立つことを期待する。

[文 献]

- (1) Muraoka S., Itami H. and Nomura S. : JAERI-M 6088 (1975)
- (2) Nomura S. et al. : Proc. of INCO power conf.(1972)
Kyoto, Japan
- (3) Murase H. et al. : Proc. of Japan-US HTR Safety Research
(Sept. 1977) USA

謝

辞

本研究について終始、御指導と御鞭撻を賜った大阪大学 佐野忠雄教授に深く感謝の意を表します。

本論文のまとめにあたり数々の有益な御意見をいただいた大阪大学 藤田英一教授，同井本正介教授，同 稔野宗次教授にあつく御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたって常に懇切な御指導をいただいた日本原子力研究所企画室長野村末雄博士に心から感謝致します。

また，日本原子力研究所照射第二課長 伊丹宏治氏，大阪大学助手 孫 鳳根博士からは数多くの御助言をいただいた。心から謝意を表します。

発 表 論 文

本論文に関係ある学会報告および発表論文は次の通りである。

[学会報告]

1. タンタルとグラファイトの両立性実験
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本原子力学会 核燃料・炉材料分科会
1968年11月 大阪
2. Ta-UC の両立性実験
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本原子力学会 核燃料・炉材料分科会
1969年11月 仙台
3. 高温ガス炉材料とグラファイトの両立性
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本原子力学会 核燃料・炉材料分科会
1972年10月 東京
4. 炉内および炉外高温ヘリウムガスループ用構造材料の試験結果
野村末雄, 藤村理人, 伊丹宏治, 山本克宗, 村岡 進, 喜多 清
International Nickel Power Conference Nov. 1972, Kyoto
5. Hastelloy X の浸炭
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本原子力学会 核燃料・炉材料分科会
1973年9月 東京

[発表論文]

1. Compatibility of Tantalum with Uranium Monocarbide at High Temperatures.
Nomura S., Muraoka S. and Itami H.
Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.7, No.7, pp. 380 (July 1970)
2. Taとグラファイト, UO_2 および UC との両立性
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本原子力学会誌, Vol. 14, No. 11, pp. 580 (1972)
3. Hastelloy X の浸炭
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本学術振興会 高温ガス炉耐熱材料研究会 調査報告書 第2集 (1974)
4. 高温ガス炉用耐熱材料の両立性 第1報 くつつき試験
村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄
日本原子力研究所報告 JAERI-M 6088 (1975)
5. 高温ガス炉用材料のセラミックコーティング
伊丹宏治, 村岡 進, 野村末雄
日本原子力研究所報告 JAERI-M 6127 (1975)
6. Carburization of Hastelloy alloy X
Muraoka S., Itami H. and Nomura S.
Journal of Nuclear Materials, Vol.58, No.1, pp.18 (1975)
7. 第1壁材料としての低原子番号材料の評価
(臨界プラズマ試験装置設計報告・XV)
五明由夫, 野村真三, 福田幸朔, 村岡 進, 中村博雄
日本原子力研究所報告 JAERI-M 6432 (1976)
8. Compatibility and Friction Behavior of Heat Resistant Material for HTGR
Murase H., Fukasako N., Kiyoshige M., Kita K., Muraoka S., Itami H. and Nomura S.
Proceedings of Japan-US HTR Safety Reseach, Sept. 1977 USA (1977年12月 掲載予定)