



Title	ジルコニウム合金の高温酸化と酸化機構に関する研究
Author(s)	姜, 文圭
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28528
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	姜文圭
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 331 号
学位授与の日付	昭和 37 年 8 月 24 日
学位授与の要件	工学研究科 原子核工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ジルコニウム合金の高温酸化と酸化機構に関する研究
論文審査委員(主査)	教授 佐野 忠雄
(副査)	教授 桜井 良文 教授 吹田 徳雄 教授 品川 隆明 教授 美馬源次郎

論文内容の要旨

本研究は主として Zr-Te 合金の高温酸化と酸化機構に関する研究である。ジルコニウムは機械的性質や物理的・化学的性質のみならず核的性質がよいこと及び融点が高いことから核燃料の被覆材その他原子炉の構造材として優れているが、しかし高温における耐化性の減少が問題となっていることから本研究において新しいジルコニウム合金の開発を意図した。

第 1 章においては、ジルコニウムの耐酸化性向上に有効な合金元素を理論的に求めるために予備考察を行い、ジルコニウムの酸化が酸化膜中の酸素イオン空孔の拡散によって支配されるならば酸化の速さは主として空孔の濃度と易動度とによって決定され、この両者に寄与する因子として添加元素の原子価、イオン半径、イオン化ポテンシャル及び電気的中性の条件などをとり上げ、これら諸条件を考慮した結果周期律表上 VII 族元素、そのうちでもテルルがジルコニウムの耐酸化性向上に最も有効な合金元素であると予想した。

第 2 章においては、第 1 章の結論に従ってテルルが合金元素として有効であるかどうかを調べるため Zr-Te 合金を作製し、その酸化試験を酸素中、空気中及び水蒸気中で行なった結果について記した。すなわち、テルルの添加によってジルコニウムのブレイクアウェイ時間がはるかに延長されることから Zr-Te 合金が優秀であることを述べ、それによって第 1 章に述べたことの正しさが実証され、テルルは酸素イオン空孔濃度及び易動度の減少として働いていることを明らかにした。さらに、酸化温度を変えた実験や Zr-N-Te 三元合金の酸化試験及びジルカロイの酸化試験などの結果より考察した結果、テルルは酸化膜 ZrO_2 中で主として 4 価の状態をとて空孔の易動度を減ずる役割をすることが明らかにされた。

第 3 章においては、酸化膜中でのこのようなテルルの挙動をさらに詳しく調べるために放射性同位元素のテルルを用いて研究を行なった。その結果、 ZrO_2 の存在によってテルルは酸素イオン空孔に捕捉されてその易動度を減じていることが明らかにされ、第 2 章の結論が逆の面から実証された。

第4章においては、合金元素として有効であるVIB族元素が酸化雰囲気中に存在するような条件においてもジルコニウムの耐酸化性を向上させるものと理論的に予想され、これを確かめるためVIB族元素の硫黄を酸化雰囲気に加えてジルコニウムの酸化試験を行い、さらに硫黄の挙動を追跡するために放射性同位元素の硫黄を用いて酸化試験を行ない、その結果雰囲気中の硫黄が ZrO_2 中に入りジルコニウムのブレイクアウェイ時間を延長させることが示され、従ってVIB族元素を酸化雰囲気中に加えてもジルコニウムの耐酸化性が向上することが明らかにされた。

第5章においては、第4章までの実験結果及びその考察から得られた結論を述べ、耐酸化性ジルコニウム合金として Zr -Te合金が優秀なることが見出されたことと共にその酸化機構が明らかにされた。

論文の審査結果の要旨

本論文は主としてジルコニウム-テルル合金の高温酸化と酸化機構に関する研究をまとめたもので、緒言、本文5章及び総括よりなっている。

緒言においては、ジルコニウムは核燃料の被覆材その他原子炉の構造材として優れているが、しかし高温における耐酸化性の減少が問題となっていることから新しい耐酸化性ジルコニウム合金の開発を意図し、またその開発によって同時にジルコニウム合金の高温酸化機構が従来より一層明らかになることなど、本文で扱う著者の研究の意義について述べている。

第1章は、ジルコニウムの耐酸化性向上に有効な合金元素を理論的に求めるために予備考察を行ったものである。ジルコニウムの高温酸化機構を考えるに当っては Chirigos と Thomas の理論を発展させた。すなわち、ジルコニウムの酸化は酸化膜中の酸素イオン空孔の拡散によって支配されるであろうとし、また酸化が酸素イオン空孔の拡散によって支配されるならば酸化の速さは主として酸素イオン空孔の濃度と易動度とによって決定され、この両者に寄与する因子として添加元素の原子価、イオン半径、イオン化ポテンシャル、電子親和力及び電気的中性の条件などをとり上げている。添加元素の原子価はイオン結晶における電気的中性の条件を通じて空孔濃度を増減させること、添加元素のイオン化ポテンシャルは空孔易動度に関係すること、添加元素とジルコニウムイオンとのイオン半径の差が大であれば酸化膜 ZrO_2 の格子に歪みをひき起してジルコニウムの耐酸化性を劣化させる可能性があることなどにより、これまで開発せられたジルコニウム合金の高温酸化機構について一步進んだ立場から解析を加え、このような考察に基きジルコニウムの耐酸化性向上に有効な合金元素としては正4価(Zr^{4+})よりも原子価の大なること、イオン化ポテンシャルが $Zr^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ のそれよりも大なること、イオン半径が Zr^{4+} のそれにできるだけ近いことが望ましいと推論し、これに相当するものとして周期律表上VIB族元素の硫黄、セレン及びテルルに言及し、そのうちでもテルルが最も有効な合金元素であると推論している。

第2章は、前章で得られた推論に基いて著者が実際に作製したジルコニウム-テルル合金の耐酸化性を酸素中、空气中及び水蒸気中でしらべた結果について述べたものである。ジルコニウム-テルル合金の作製は、原子炉級のジルコニウムと高純度のテルルを用いてこれをアーカ溶解により作った。これを試料とする酸化試験の結果、ジルコニウムに適量のテルルを添加することによって酸化增量が少なくなり、さらにジルコニウムのブレイクアウェイ時間がはるかに延長されることからジルコニウム-テルル合金が優秀

であることを述べており、それによって予備考察において述べたことの正しさを実証し、テルルは ZrO_2 中において酸素イオン空孔濃度及び易動度を減少させていることを明らかにしている。さらにテルルが上記空孔濃度と易動度のいずれに主として影響を与えるかについては、ジルコニウム—テルル合金の酸化温度を変え、またジルコニウム—窒素—テルル合金を作製してその酸化試験を行い窒素の影響をしらべ、さらにジルカイロについても種々の温度における酸化試験を行って研究している。その結果、テルルの添加は酸化温度の上昇とともにその有効性を減じること、窒素の存在によってもテルルの有効量はテルル含有量の多い方へと移行しないこと、またジルカロイについても酸化温度の上昇とともに合金元素の錫の影響が小さくなることなどについて述べ、これらの結果に基きテルルは酸化膜 ZrO_2 中で主として酸素イオン空孔の易動度を減ずる役割をし、その原子価は主として正4価の状態をとっていることを明らかにしている。

第3章は、ジルコニウムの酸化膜中のこのようなテルルの挙動を、前章においては酸素イオン空孔の挙動から推論したのに対し、ここでは2種の放射線を放出する放射性テルルを用いてテルルの挙動を直接追及した結果について述べている。ジルコニウム—テルル合金の作製は主としてジルコニウム中へのテルルの拡散による方法をとっている。これを試料として、同一試料を一方は空気中酸化試験に、他方は真空中加熱試験に用いた。これらの各処理をした後、試料表面の研磨処理を行ない、各処理前後における試料の放射能を G-M 計数管によって測定している。その結果、真空中加熱後のものでは試料表面からの計数が特に大きくなっていたが、空気中酸化後のものではそのようなことがなかったことから、ジルコニウム—テルル合金を真空中で加熱した場合よりも空気中で酸化させた場合の方がはるかにテルルの拡散が遅いことを明らかにし、ジルコニウムの酸化膜 ZrO_2 の存在によってテルルは酸素イオン空孔に捕捉されてその易動度を減じていることを示し、前章の結論を逆の面から実証している。

第4章は、酸化雰囲気中に種々の割合の硫黄が存在するような条件下でジルコニウムの酸化試験を行ない、その結果について述べている。第1章にて述べたようにVIB族元素が合金元素としてジルコニウムに添加されることによってこれが ZrO_2 中の酸素イオン空孔の拡散量を少なくしてジルコニウムの酸化を抑制するものならば、酸化雰囲気中にVIB族元素が存在するような条件下においても酸化の進行に従って ZrO_2 中にVIB族元素が入ることから ZrO_2 中の空孔拡散量を少なくしてジルコニウムの耐酸化性が向上するものと予想されるが、VIB族元素のうち硫黄を用いて行った酸化增量実験の結果では酸化雰囲気中に適量の硫黄が存在することによってジルコニウムのブレイクアウェイ時間が延長されることを明らかにしている。また、酸化の進行に従い雰囲気中の硫黄が ZrO_2 中に実際にいるかどうかを確かめるため放射性硫黄を用いて酸化試験を行った結果について述べているが、それによれば酸化雰囲気中に存在していた硫黄がジルコニウムを酸化した後の ZrO_2 中に入っていることが示された。このような結果からVIB族元素を酸化雰囲気中に加えてもジルコニウムの耐酸化性が向上することを明らかにしている。

第5章は、第4章までの実験結果とその考察から得られた結論をまとめて述べている。

総括では、この研究の目的、実験方法並びに得られた実験結果を簡単に要約している。

以上述べたように著者は理論的な考察より出発し、耐酸化性の優秀なジルコニウム合金としてジルコニウム—テルル合金を開発するとともに、放射性テルル、あるいは硫黄などを使用してジルコニウム合金の酸化機構と酸化に及ぼすテルルの役割を明らかにした。このことは原子力工学の発展に寄与するところがまことに大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。