

JAERI 1258

耐熱金属とグラファイトおよび核燃料との  
炉外両立性試験

---

1979年2月

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

## JAERI レポート

この報告書は、日本原子力研究所で行なわれた研究および技術の成果を研究成果編集委員会の審査を経て、不定期に刊行しているものです。

### 研究成果編集委員会

委員長 野沢俊弥（理事）

#### 委 員

赤石 準（保健物理部）	田中 正俊（核融合研究部）
朝岡 卓見（原子炉工学部）	仲本秀四郎（技術情報部）
伊藤 太郎（企画室）	長崎 隆吉（燃料工学部）
今井 和彦（環境安全研究部）	橋谷 博（原子炉化学部）
神原 忠則（材料試験炉部）	浜口 由和（物理部）
栗山 将（高崎研究所）	原 昌雄（動力炉開発・安全性研究管理部）
佐々木吉方（研究炉管理部）	原田吉之助（物理部）
佐藤 一男（安全解析部）	松浦祥次郎（動力試験炉部）
佐野川好母（高温工学室）	三井 光（高崎研究所）
四方 英治（製造部）	森島 淳好（安全工学部）
田川 博章（原子炉化学部）	

入手（資料交換による）、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しつきください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会情報サービス事業部（茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております

## JAERI Report

Published by the Japan Atomic Energy Research Institute

#### Board of Editors

Toshiya Nozawa (Chief Editor)

Jun Akaishi	Takumi Asaoka	Yoshikazu Hamaguchi	Hiroshi Hashitani
Masao Hara	Kichinosuke Harada	Kazuhiko Imai	Taro Ito
Masanori Kanbara	Isamu Kuriyama	Shojiro Matsuura	Hiroshi Mitsui
Atuyoshi Morishima	Ryukichi Nagasaki	Hideshiro Nakamoto	Yoshikata Sasaki
Kazuo Sato	Konomo Sanokawa	Eiji Shikata	Hiroaki Tagawa
Masatoshi Tanaka			

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

## 耐熱金属とグラファイトおよび核燃料との炉外両立性試験

日本原子力研究所 大洗研究所 材料試験炉部

村 岡 進

1978年7月11日受理

タンタル(Ta)とグラファイト、二酸化ウラン( $\text{UO}_2$ )および炭化ウラン(UC)並びにハスティロイXとグラファイトの炉外両立性試験をまとめた。試験温度範囲は、Ta-グラファイト試験が $800^{\circ}\text{C} \sim 2350^{\circ}\text{C}$ 、Ta- $\text{UO}_2$ 試験が $1400^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、Ta-UC試験が $800^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ およびハスティロイX-グラファイト試験が $700^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ である。

Taとグラファイトの反応で生成されるタンタル炭化物  $\text{TaC}$ 、 $\text{Ta}_2\text{C}$  の層成長速度から各層中の炭素(C)の拡散係数を求めた。両者のアレーニウス・プロットで、 $1800^{\circ}\text{C}$ 付近に折れ曲がりがあるのが見られ、特に  $\text{Ta}_2\text{C}$ の方が鋭いことが判った。これは、この温度付近で  $\text{Ta}_2\text{C}$  に  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  変態が存在することによるものと考えられる。

一方、Taと化学量論組成  $\text{UO}_2$  の両立性は試験温度範囲で良好であることが認められたが、 $\text{UO}_2$ が非化学量論組成  $\text{UO}_{2+x}$ の場合には、Taと過剰な酸素(O)との反応が考えられ、必ずしも両立性が良いとは言えない。

これに対して、TaとUCは反応性に富み、 $1600^{\circ}\text{C}$ 以上になるとTa中にCだけでなく、ウラン(U)の侵入が認められる。 $1800^{\circ}\text{C}$ ではUの侵入速度がCの場合より速くなることが判明した。また、Ta表面にTa炭化物を形成させてもTa-UC反応に基づくU侵入の障壁とはならないことが判った。

ハスティロイXについては、トレーサ法で浸炭実験を行った。その結果ハスティロイX中の浸炭は粒界拡散が先行して進むことが明らかになった。また、雰囲気中に存在する酸化性不純物によって合金表面に形成された酸化層がこの浸炭に関して、促進作用と抑制作用の相反する寄与をすることが判明した。

# Studies on the Compatibility of Refractory Metals with Graphite and Nuclear Fuels

Susumu Muraoka

Division of JMTR Project, Oarai Research Establishment,  
Japan Atomic Energy Research Institute, Oarai-machi,  
Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

Received July 11, 1978

The compatibility of tantalum with graphite and nuclear fuel materials of  $\text{UO}_2$  and UC has been studied in the temperature ranges of  $800^\circ\text{--}2350^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{--}2000^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{--}2000^\circ\text{C}$  respectively.

From measured thickness of reaction layers of TaC and  $\text{Ta}_2\text{C}$ , carbon diffusivity in the compounds are calculated. Arrhenius-type plots of the diffusion coefficients show that an inflection occurs in both curves at about  $1800^\circ\text{C}$ . Above this temperature the diffusion coefficient of  $D_{\text{Ta,C}}^c$  increases with temperature at a higher rate than that of  $D_{\text{TaC}}^c$ , which could be related with the existence of  $\alpha\text{-}\beta$  phase transformation of  $\text{Ta}_2\text{C}$  in the vicinity of the temperature.

Tantalum shows good compatibility with stoichiometric  $\text{UO}_2$  in the temperature range studied, however worse with hyperstoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$ , where the reaction between tantalum and oxygen occurs.

Tantalum is found to be very reactive with UC. Above  $1600^\circ\text{C}$ , there is observed the ingress of both carbon and uranium into tantalum matrix. At  $1800^\circ\text{C}$  the ingress of uranium is higher than that of carbon. The preformation of a thin carbide layer on the surface of tantalum is not effective for preventing the reaction between tantalum and UC.

By the standard tracer technique of  $^{14}\text{C}$  the reaction between Hastelloy X and graphite in vacuo and in helium has been studied in the temperature range of  $700^\circ\text{--}1100^\circ\text{C}$ . The rate-determining mechanism of carbon penetration in the alloy is found to be grain-boundary diffusion, in which the oxide layer formed on the alloy surface plays two opposite roles, accelerative and inhibitive.

**Keywords :** Compatibility, Tantalum, Hastelloy X, Graphite, Uranium Dioxide, Uranium Carbide, Chemical Reaction, Diffusion Coefficient, Tracer Techniques, High Temperature

## 目 次

## 緒 言

1. 序 論	1
1. 1 両立性	1
1. 2 拡 散	1
1. 2. 1 現 象	1
1. 2. 2 拡散の数学的解析	2
1. 2. 3 拡散の機構と型	3
1. 2. 4 拡散係数の測定法	4
2. Ta とグラファイトとの両立性	5
2. 1 序 言	5
2. 2 実験方法	7
2. 3 実験結果と考察	9
2. 4 結 論	18
3. Ta と UO <sub>2</sub> , UC との両立性	19
3. 1 序 言	19
3. 2 実験方法	22
3. 3 実験結果と考察	24
3. 4 結 論	29
4. Hastelloy X とグラファイトとの両立性	30
4. 1 序 言	30
4. 2 実験方法	32
4. 3 実験結果と考察	33
4. 4 結 論	41
5. 総 括	42
謝 辞	42
文 献	44

## Contents

### Foreword

1. Introduction .....	1
1. 1 Compatibility .....	1
1. 2 Diffusion .....	1
1. 2. 1 Phenomena.....	1
1. 2. 2 Mathematical Analysis .....	2
1. 2. 3 Mechanism and Type.....	3
1. 2. 4 Determination of Diffusion Coefficients .....	4
2. Compatibility of Tantalum with Graphite .....	5
2. 1 Introduction .....	5
2. 2 Experimental Methods .....	7
2. 3 Experimental Results and Discussions .....	9
2. 4 Conclusions .....	18
3. Compatibility of Tantalum with UO <sub>2</sub> and UC.....	19
3. 1 Introduction.....	19
3. 2 Experimental Methods .....	22
3. 3 Experimental Results and Discussions .....	24
3. 4 Conclusions .....	29
4. Compatibility of Hastelloy X with Graphite .....	30
4. 1 Introduction .....	30
4. 2 Experimental Methods .....	32
4. 3 Experimental Results and Discussions .....	33
4. 4 Conclusions .....	41
5. Summary .....	42
Acknowledgements .....	42
References .....	44

## 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、そのため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  $\text{UO}_2$ 、UC 燃料および実用耐熱合金である Hastelloy X とグラファイトとの両立性の 3 つからなっている。

両立性の概念は広義に解釈すれば、材料とそれをとりまく環境との反応をすべて含むものであろうが、ここでは主として、固体一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一固体反応から 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- $\text{UO}_2$ 、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て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數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  $10^\circ\text{C}$  上昇すると反応速度は約 2 倍になることがわかる。

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。

固体一固体反応において、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っ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関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、拡散によっ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と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年に至って Adorf Fick によっ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、固体一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っ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、

\* 両立性は広くは材料とそれに係わる環境との反応まで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。

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。

結晶中の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。

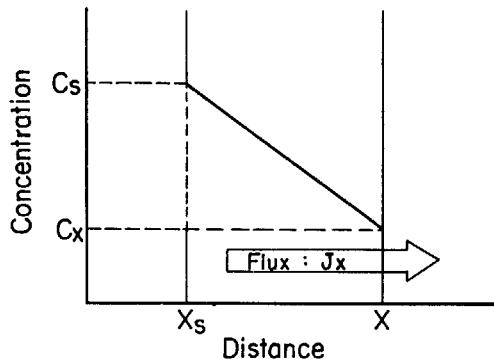


Fig. 1.1 Typical steady state diffusion.  
( $C_s$ : surface concentration,  $C_x$ : concentration at  $x$ )

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、 $X$ 軸の方向に流れていく。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。

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

ここで、 $D$  は拡散係数と呼ばれ、 $\text{cm}^2/\text{sec}$  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。

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

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

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

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。<sup>1)</sup>

#### 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、

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

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

$$C = C_0 + C_1 x$$

ここで、 $C_0, C_1$  は定数である。

#### 非定常状態の解

##### (1) 無限系での解（薄膜解）

いま  $\alpha$  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。

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

##### (2) 半無限系での解

純粹な物質、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。すなわち、

$$\begin{cases} C = 0 & \text{for } x < 0 \\ C = C' & \text{for } x > 0 \end{cases} \text{ at } t = 0$$

のとき、

$$C(x, t) = \frac{C'}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad \dots \dots (6)$$

ここで、

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

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

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。

#### (1) Boltzmann<sup>2)</sup>-Matano<sup>3)</sup> の方法

前述の解はすべて $D$ の濃度依存性について無視した場合にのみ成立つ。しかるに試料中に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)式は次のようになり

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots \dots (7)$$

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{dC} \right)_o \int_0^c x dC \quad \dots \dots (8)$$

の解が得られる。

ここに  $\int_0^{c_o} x dC = 0$  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<sup>4)</sup>

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。

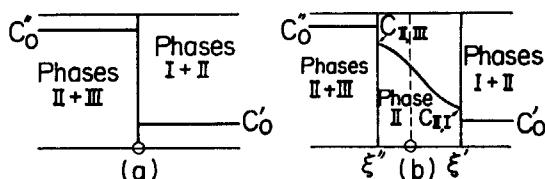


Fig. 1-2 Diffusion in three-phase system, after Wagner  
a) Concentration in conglomerates of phases II and III ( $x < 0$ ) and of phases I and II ( $x > 0$ ) at  $t = 0$ ;  
b) Concentration in conglomerate of phases II and III ( $x < \xi''$ ), in phase II ( $\xi'' < x < \xi'$ ) and in conglomerate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

$$\text{初期条件は } C = C_o'' \quad \text{for } x < 0 \\ C = C_o' \quad \text{for } x > 0$$

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、(3)式  $\left( \frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D}_{II} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$ ；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。

$$C = A - B \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{II} t}} \right], \quad \xi'' < x < \xi' \quad \dots \dots (9)$$

\* 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。

相 II の界面  $\xi'', \xi'$  が次式に従って移動すると仮定すると

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= r' 2 \sqrt{\tilde{D}_{II} t} \\ \xi'' &= r'' 2 \sqrt{\tilde{D}_{II} t} \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots (10)$$

ここで  $r', r''$  は無次元パラメータである。

界面の物質収支と図式的、数値的解析より (10) 式から  $\tilde{D}_{II}$  を求めることができる。

#### 1.2.3 拡散の機構と型

##### (1) 機構

流体中の原子や分子の拡散はプラウン運動として知られている拡散物質の醉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醉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<sup>1), 5)</sup> 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。つまり、固体中の原子拡散は、固体結晶中の空孔や格子間原子などの点欠陥を媒介とする原子の移動の機構である。

##### (2) 型

固体中の原子の移動経路による分類では拡散の型は体積拡散、表面拡散、粒界拡散と転位拡散の 4 つに大別することができる。このうち、体積拡散を除いた 3 つの型は高速路拡散と言われ、そ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<sup>6)</sup> 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。

$$C(x, y, t) = C_1 \exp[-\xi(t) \cdot x] \operatorname{erfc} (y / 2\sqrt{D_b t})$$

但し、 $\xi(t) = \sqrt{2D_b / \delta D_b} (\pi D_b t)^{-1/4}$  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、 $C_1$  は定数、 $D_b$  は見かけの体積拡散係数、 $\delta$  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、全體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度合は  $\delta D_0 / dD_0$  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<sup>7)</sup> の式がある。

Suzuoka<sup>8)</sup> 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無視し得ない場合には Mimkes と Wuttig<sup>9)</sup> 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<sup>10)</sup>。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。

直接測定法としては化学分析法、X 線法、硬度測定法そしてトレーサ法があり、本研究においては第 4 章の実験をトレーサ法で行った。また、間接測定法としては層成長法、内部摩擦法があるが第 2 章に述べる Ta 炭化物中の炭素の拡散係数の測定には層成長法を用いた。

## 2. Ta とグラファイトとの両立性

### 2.1 序 言

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。

実際に研究用原子炉である JMTR では  $\text{UO}_2$  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  $\text{UO}_2$  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 とグラファイトとの両立性について実験を行うとともに、Ta 炭化物中の C の拡散について考察を加える。

Ta は他の Va 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  $M_2\text{C}$ , 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、 $M_2\text{C}$  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  $M_2\text{C}$  相が存在し、高温で表われる  $\beta$ - $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\beta$ - $\text{V}_2\text{C}$  および  $\gamma$ - $\text{Nb}_2\text{C}$  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 2-1 に V 族炭化物の構造と格子定数を比較して示す。<sup>11)</sup>

TABLE 2-2 に  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  の物理的性質を示す。

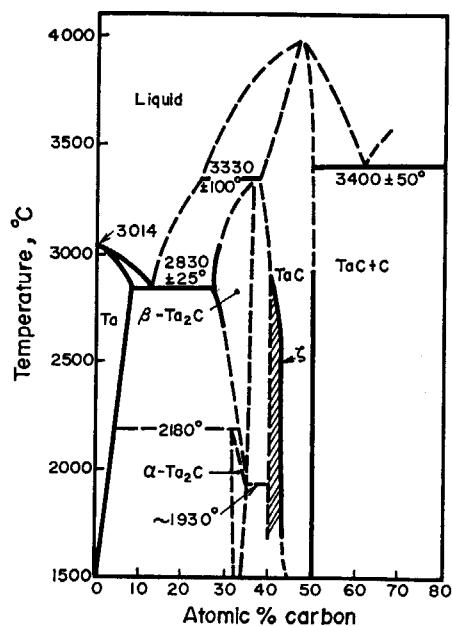
$\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  の引張り強さ、硬度は Ta に比べ大きい反面、非常に脆いので、構造材、被覆材として使用する

TABLE 2-1 Structures and lattice parameters of fifth-group carbides<sup>11)</sup>

Phase	Designation	Structure type	Lattice parameter (Å)
$\text{V}_2\text{C}$	$\alpha$ - $\text{V}_2\text{C}$ ( $T < 800^\circ\text{C}$ )	Orthorh $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$	$a = 4.577$ ; $b = 5.742$ ; $c = 5.037$
	$\beta$ - $\text{V}_2\text{C}$ ( $T > 800^\circ\text{C}$ )	Hexag $L_3'$	$a = 11.49$ ; $b = 10.06$ ; $c = 4.55$
$\zeta$ - $\text{VC}_{1-x}$ $\text{VC}_{1-x}$	(At~40 at. % C)	Unknown	$a = 2.885$ ; $c = 4.570$ at $\text{VC}_{0.47}$
	—	Cubic B1	$a = 2.902$ ; $c = 4.577$ at $\text{VC}_{0.50}$
$\text{Nb}_2\text{C}$	$\alpha$ - $\text{Nb}_2\text{C}$ ( $T < 1230^\circ\text{C}$ )	Orthorh $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$	$a = 10.92$ ; $b = 4.974$ ; $c = 3.090$
	$\beta$ - $\text{Nb}_2\text{C}$ ( $1230^\circ\text{C} < T < 2500^\circ\text{C}$ )	Hexag probably $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$	$a = 12.36$ ; $b = 10.855$ ; $c = 4.968$
	$\gamma$ - $\text{Nb}_2\text{C}$ ( $T > 2500^\circ\text{C}$ )	Hexag $L_3'$	$a = 5.407$ ; $c = 4.974$
$\zeta$ - $\text{NbC}_{1-x}$ $\text{NbC}_{1-x}$	(At~40 at. % C)	Unknown	$a = 3.127$ ; $c = 4.965$ at $\text{NbC}_{0.49}$
	—	Cubic B1	$a = 3.127$ ; $c = 4.972$ at $\text{NbC}_{0.50}$
$\text{Ta}_2\text{C}$	$\alpha$ - $\text{Ta}_2\text{C}$ ( $T < 2180^\circ\text{C}$ )	Hexag C6	$a = 3.100$ ; $c = 4.931$ at $\text{TaC}_{0.46}$
	$\beta$ - $\text{Ta}_2\text{C}$ ( $T > 2180^\circ\text{C}$ )	Hexag $L_3'$	$a = 3.102$ ; $c = 4.940$ at $\text{TaC}_{0.50}$
	(At~40 at. % C)	—	$a \approx 3.102$ ; $c \approx 4.940$
$\zeta$ - $\text{TaC}_{1-x}$ $\text{TaC}_{1-x}$	—	Cubic B1	$a = 4.412$ at $\text{TaC}_{0.74}$
	—	—	$a = 4.456$ at $\text{TaC}_{0.99}$

TABLE 2-2 Physical properties of TaC and Ta<sub>2</sub>C

	TaC	Ta <sub>2</sub> C
Structure type	f. c. c.	h. c. p.
Density	14.47 g/cm <sup>3</sup>	14.95 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	4000±75°C	3000±100°C ( $\beta$ -Ta <sub>2</sub> C)
Color	Golden	Gray
Coefficient of thermal expansion	$6.3 \times 10^{-6}$ (at RT)	
Standard heats of formation	$-34100 \pm 500$ cal/g-a tm Me (at 298.15K)	$-24900^{+100}_{-100}$ cal/g-atm Me (at 298.15K)
Electrical resistivity	25 $\mu\Omega\text{-cm}$ (at RT)	
Young's modulus	$3.73 \times 10^6$ kg/cm <sup>2</sup>	

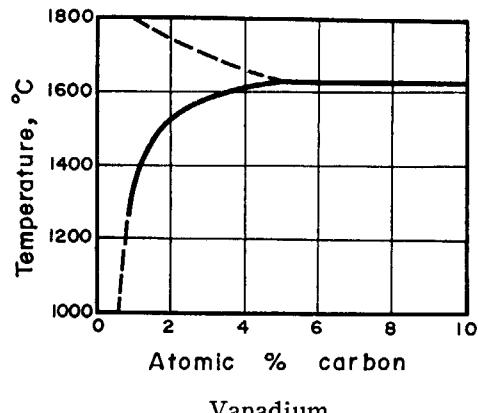
Fig. 2-1 Proposed phase diagram for tantalum-carbon<sup>12)</sup>.

場合には充分注意しなければならない。

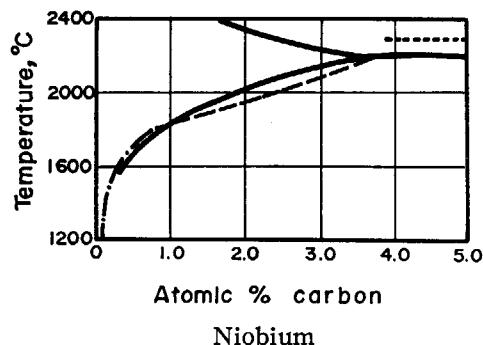
Fig. 2-1 に Ta-C 系の状態図<sup>12)</sup>を、Fig. 2-2 に V, Nb, Ta における C の溶解度曲線を示す<sup>13)</sup>。Ta の場合 V に比べ C の固溶量は小さいが、最大固溶量は数 at % に達しており低温でその固溶度は急激に減少している。

TaC, Ta<sub>2</sub>C 中の C の拡散に関しての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。

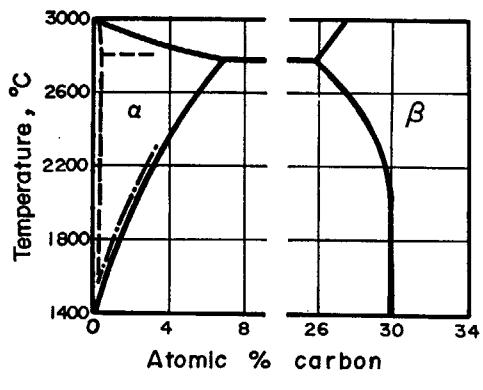
炭化物層成長法による Ta 炭化物中の C の化学拡散係数の測定は Resnick ら<sup>14)</sup>, Fromm<sup>15)</sup> らおよび Brizes<sup>16)</sup> によってなされておりそれらを比較して TABLE 2-3 に示すが、この測定法からの値としては、その結果はよく



Vanadium



Niobium



Tantalum

Fig. 2-2 Carbon solubility-temperature relationships<sup>13)</sup>.

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<sup>17)</sup> ら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<sup>17)~20)</sup>, ZrC<sup>17), 21), 22)</sup>, VC<sup>23)</sup>,  
<sup>24)</sup> 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<sup>25)</sup> は、Ta 炭化物 TaC<sub>x</sub> 中の化学拡散係数の

TABLE 2-3 Diffusion coefficients of C in TaC and Ta<sub>2</sub>C

	$D_{TaC}^c$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_{Ta_2C}^c$ (cm <sup>2</sup> /sec)	Temp. (°C)
Resnick <i>et al.</i> <sup>14)</sup>	$1.04 \exp \frac{-86000}{RT}$	$7.0 \exp \frac{-89000}{RT}$	1800~2700
Fromm <i>et al.</i> <sup>15)</sup>	$8.8 \exp \frac{-98000}{RT}$	$2.70 \exp \frac{-85000}{RT}$	2200~2745
Brizes <i>et al.</i> <sup>16)</sup>	$2.0 \exp \frac{-90700}{RT}$	$1 \times 10^3 \exp \frac{-115000}{RT}$	2100~2650
Present data		$1.7 \times 10^{-3} \exp \frac{-26000}{RT}$	1400~1800
	$4.5 \exp \frac{-103000}{RT}$	$6.2 \times 10^2 \exp \frac{-146000}{RT}$	1800~2350

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<sup>20)</sup>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~VIIa 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、NaCl 型結晶構造中の拡散の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°C~2350°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、これまでの測定値と比較検討を行った。

## 2.2 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 2-4 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 mm 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 mm × 10 mm × 2 mm t 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, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合液（混合比 3:1:1）を用いた。

TABLE 2-4 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	%		

### (1) グラファイトブロックによる実験

この実験は、JMTR のキャップセル中の実際の Ta とグラファイトの接触状態を再現させる目的で、約 15 mm × 15 mm × 5 mm t のグラファイトブロックと Ta ブロックを Fig. 2-3(a) の如く積み重ね、両者を Ta ワイヤーで強く縛り密着させた。試料は均一に加熱できるよう、Ta ワイヤーで加熱炉中に吊す方法をとった。加熱温度、時間等の実験条件は TABLE 2-5 中で○印で示した。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  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  mm Hg の真空とし、2260°C では 20 mm Hg の Ar 雰囲気とした。

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, Ta<sub>2</sub>C 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に、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 mm × 10 mm × 2 mm t の Ta 試料と炭素粉末を Fig. 2-3(b) に示すグラファイト製るつぼに詰めてデグサ抵抗加熱炉で、 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  mm Hg の真空度、1400°C~2350°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見るためである。

粉末粒度は、30~100 mesh, 100~200 mesh, 300 mesh 以上の 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 2-5 中で△印で示した。

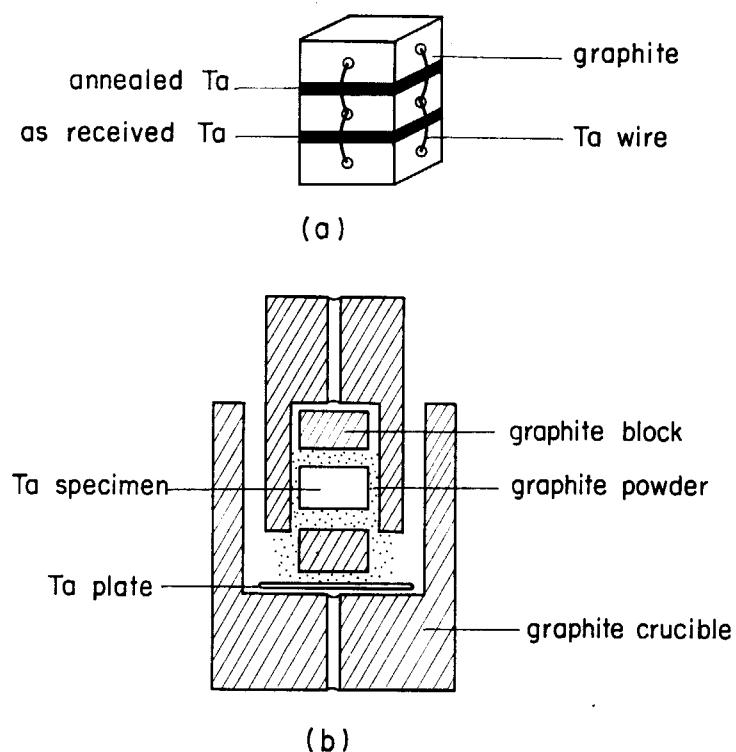


Fig. 2-3 Schematic arrangement of diffusion annealing specimen.

TABLE 2-5 Experimental condition of diffusion annealing

Temp. (°C)	Time (hr) 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

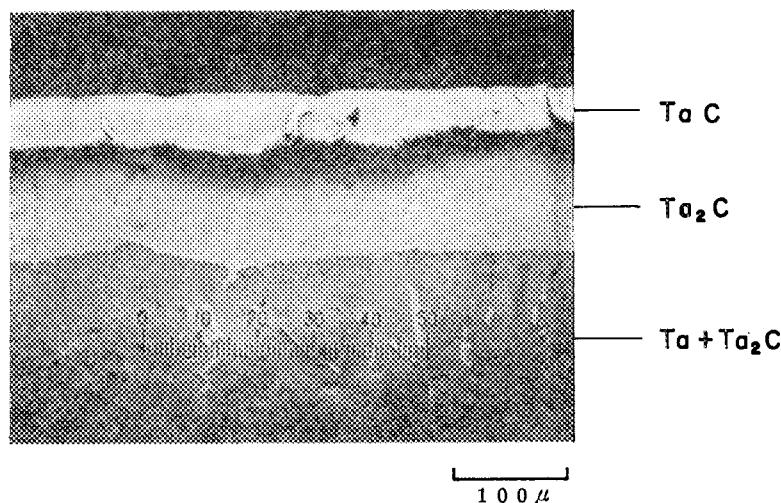


PHOTO. 2-1 Reaction zone of a typical tantalum sample reacted with carbon at 2100°C for 5 hours.

### 2.3 実験結果と考察

800°C で 50 hr 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 hr 加熱した Ta 試料の顕微鏡写真を

PHOTO. 2-1 に示す。PHOTO. 2-1 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。第二層の稠密六方晶の Ta<sub>2</sub>C は灰色の層として観察された。第一層が TaC、第二層が Ta<sub>2</sub>C 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. 2-4 は 2260°C, 10 hr 反応させた Ta 試料断面の

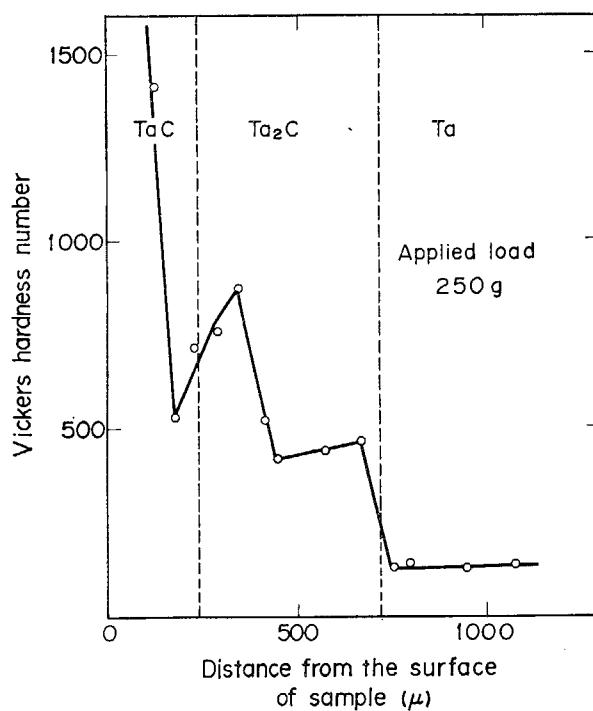


Fig. 2-4 Vickers hardness of a tantalum sample reacted with carbon at 2260°C, 10 hours.

\* Stoichiometric な TaC は黄金色である。

マイクロビックア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(い相といわれている)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。

1200°C～2260°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. 2-5 である。

PHOTO. 2-2 は 1800°C、2 hr 反応させた後の Ta 試料の反応断面の顕微鏡写真である。写真 (a) は供試のままの Ta 試料をアルゴン雰囲気中で反応させたもの、写真 (b) はあらかじめ 1300°C で 2 hr の焼純処理を施した Ta 試料をアルゴン雰囲気中で反応させたもの、そして写真 (c) は焼純処理を施した Ta 試料を真空雰囲気中で反応させたものであるが、これらの反応厚さに差異は認められない。

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. 2-6, Fig. 2-7 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。1200°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。

1400°C～1700°C において、炭素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。その結果、一部反応層厚さに差が見られたが、これは Ta と炭素粉末の接触の有無によるものであり、炭素粉末の粒度による差はない。これを示す典型的な例として、Ta とグラファイトブロックの反応断面の顕微鏡写真を PHOTO. 2-3 に示す。

写真 (a) は両者が全面で接触している場合、(b) は一部接触している場合であり、非接触部に見られる反応層厚さは小さくその反応は接触部を通して起っていることがわかる。

なお、炭素粉末とグラファイトブロックの違いによる Ta 炭化物層成長速度の差異も認められなかった。

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<sup>25)</sup>による実験では、2500°C での TaC 中の C および Ta の

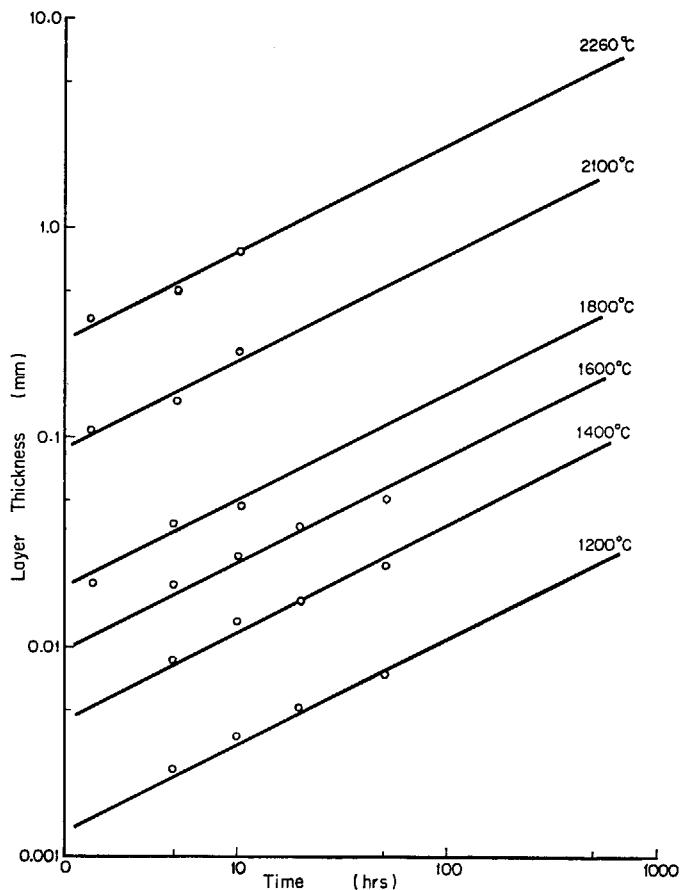


Fig. 2-5 Growth rate of reaction zone (TaC +  $Ta_2C$ ).

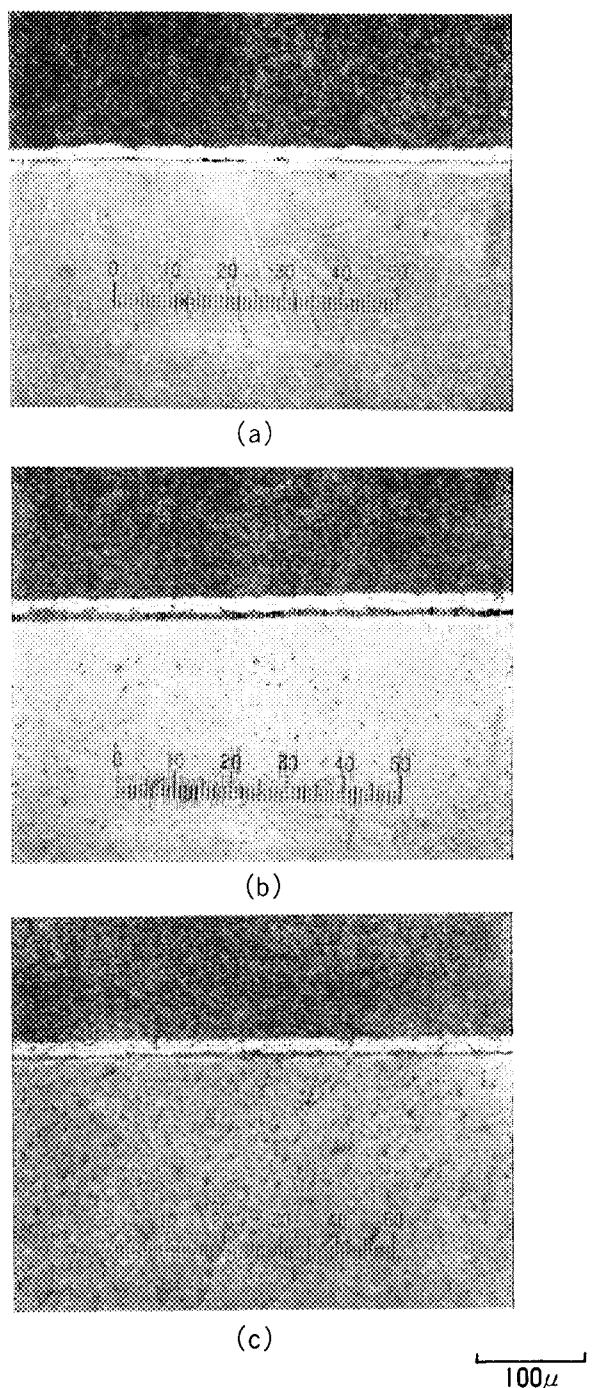


PHOTO. 2-2 Reaction zone of tantalum sample reacted with graphite at 1800°C for 2 hours.

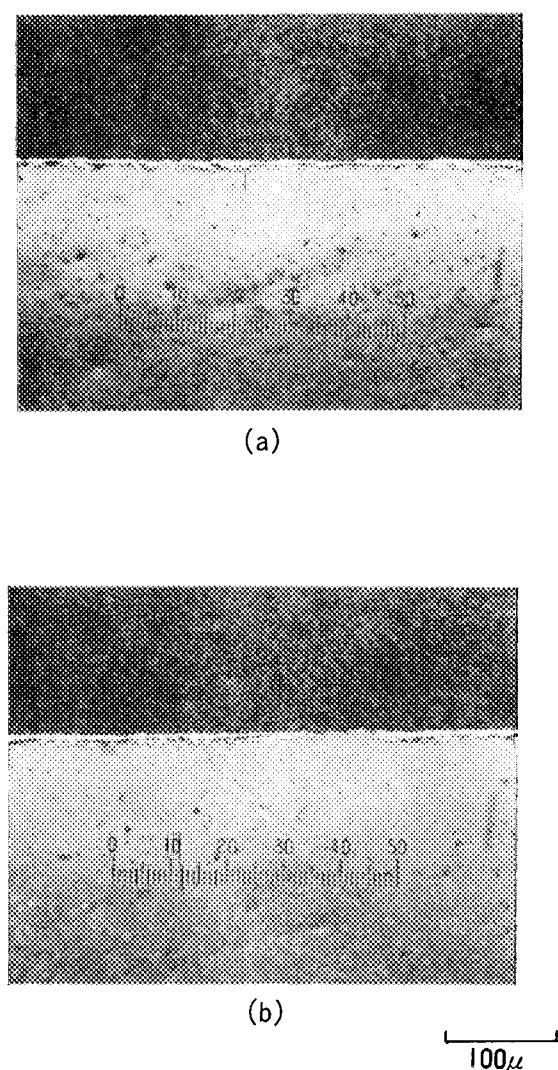


PHOTO. 2-3 Reaction zone of tantalum sample reacted with graphite at 1600°C for 5 hours.

TABLE 2-6 Summary of layer growth rate data and C diffusivity in TaC and Ta<sub>2</sub>C

Temp. (°C)	Time (hr)	$W_{\text{TaC}}^{(*)}$ ( $10^{-8}$ cm)	$K_{\text{TaC}}^{(**)}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_{\text{TaC}}^{\text{C}}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$W_{\text{Ta}_2\text{C}}$ ( $10^{-8}$ cm)	$K_{\text{Ta}_2\text{C}}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_{\text{Ta}_2\text{C}}^{\text{C}}$ (cm <sup>2</sup> /sec)
1400	5	2.7	$9.4 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-11}$	—	$2.0 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-10}$
	10	7.0			—		
	20	9.0			—		
	50	13.0			6.0		
1500	100	23.7	$1.56 \times 10^{-11}$	$4.0 \times 10^{-11}$	15.0	$6.3 \times 10^{-12}$	$2.9 \times 10^{-10}$
1600	5	11.5	$3.42 \times 10^{-11}$	$8.0 \times 10^{-11}$	8.0	$1.3 \times 10^{-11}$	$3.5 \times 10^{-10}$
	10	14.5			10.0		
	20	22.0			11.0		
	50	25.8			15.0		
1700 <sup>(*)</sup>	50	42.5	$1.00 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-10}$	19.3	$2.0 \times 10^{-11}$	$6.2 \times 10^{-10}$
1800	2	13.0	$2.34 \times 10^{-10}$	$5.0 \times 10^{-10}$	7.5	$9.71 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^{-9}$
	5	22.5			15.0		
	10	29.0			19.0		
1900 <sup>(*)</sup>	5	46.6	$1.21 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-9}$	23.9	$3.2 \times 10^{-10}$	$5.7 \times 10^{-9}$
2100	2	25.0	$1.56 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-9}$	75.0	$7.3 \times 10^{-9}$	$4.1 \times 10^{-8}$
	5	50.0			100.0		
	10	75.0			175.0		
2200 <sup>(*)</sup>	1/5	39.1	$2.09 \times 10^{-8}$	$7.1 \times 10^{-8}$	88.5	$1.06 \times 10^{-7}$	$9.5 \times 10^{-7}$
2260	5	161.0	$1.46 \times 10^{-8}$	$4.9 \times 10^{-8}$	351.0	$7.40 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-7}$
	10	231.0			536.0		
2350	1/5	46.8	$3.01 \times 10^{-8}$	$7.3 \times 10^{-8}$	110.4	$1.68 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-6}$

(\*) Data from Ta-graphite powder experiment

(\*\*)  $W$ : Width of the carbide layer,  $K$ : Rate constant,  $D$ : Diffusion coefficient.TABLE 2-7 Rate constants of TaC and Ta<sub>2</sub>C

	$K_{\text{TaC}}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$K_{\text{Ta}_2\text{C}}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	Temp. (°C)
Krikorian <sup>[26]</sup>		$1.94 \times 10^{-2} \exp \frac{-77100}{RT}$	1200~1975
Brizes <i>et al.</i> <sup>[16]</sup>	$1.38 \exp \frac{-89600}{RT}$	$7.0 \exp \frac{-89000}{RT}$	2100~2600
Resnick <i>et al.</i> <sup>[14]</sup>	$1.04 \exp \frac{-86000}{RT}$		1800~2100
		$1 \times 10^3 \exp \frac{-115000}{RT}$	2100~2650
Present data		$53 \exp \frac{-60000}{RT}$	1400~1800
	$2.4 \exp \frac{-99000}{RT}$	$2.3 \times 10^2 \exp \frac{-147000}{RT}$	1800~2350

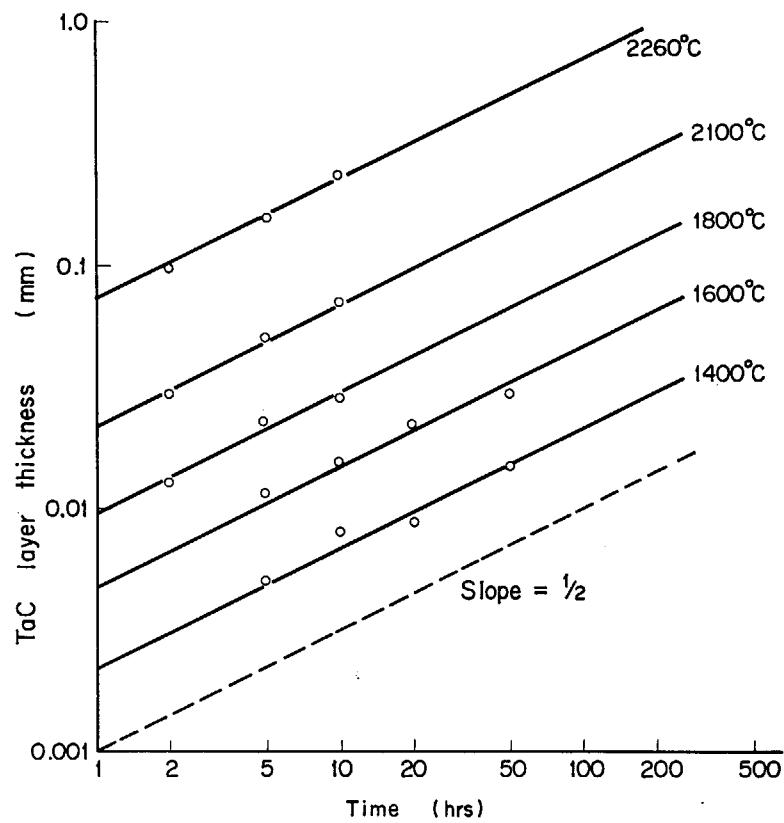
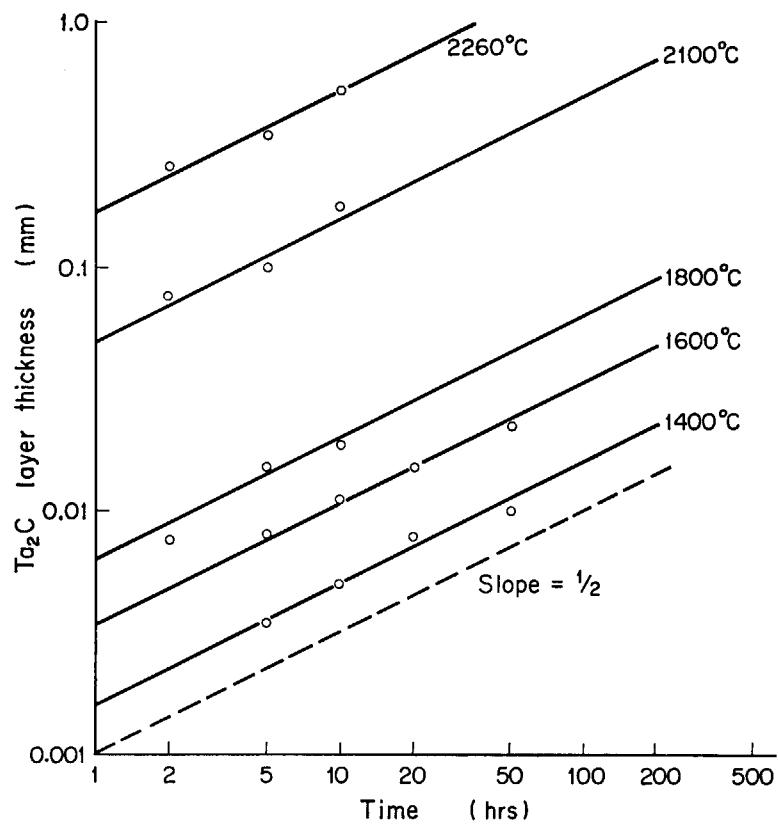


Fig. 2-6 Growth rate of reaction zone (TaC).

Fig. 2-7 Growth rate of reaction zone (Ta<sub>2</sub>C).

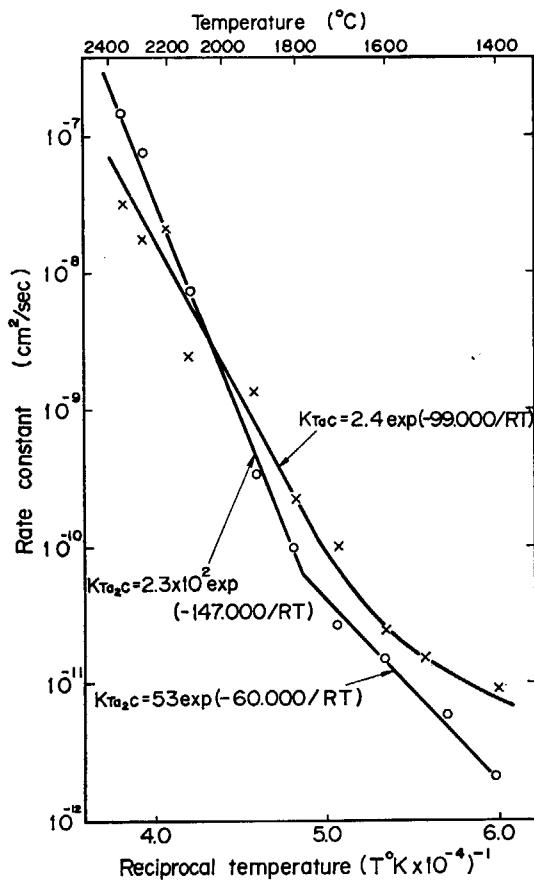


Fig. 2-8 Temperature dependence of the parabolic growth constants of TaC and  $Ta_2C$  layer.

拡散係数の比が  $D_{TaC}^c : D_{Ta_2C}^c \approx 80 : 1$  であることが示されており、Brizes<sup>16)</sup>によても  $0.150\text{ cm}\phi$  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ボイドが

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  $Ta_2$  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 2.6 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. 2-8 である。これより、TaC に関しては、 $1800^\circ\text{C}$  附近を境いにゆるやかな曲がりが見られ、 $Ta_2C$  に関しては  $1800^\circ\text{C}$  附近にはっきりと屈曲点の存在することがわかる。

TABLE 2.7 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。

$Ta_2C$  の場合、Krikorian ら<sup>20)</sup>は  $1200^\circ\text{C} \sim 1975^\circ\text{C}$  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、 $1800^\circ\text{C}$  附近の折れ曲がりについては言及していない。一方、 $1800^\circ\text{C}$  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. 2-9 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<sup>18)</sup>は Wagner の相境界の移動速度についての取扱いより<sup>4)</sup>、次のいくつかの仮定のもとに、TaC 及び  $Ta_2C$  中での炭素の拡散係数を求める式を導出している。

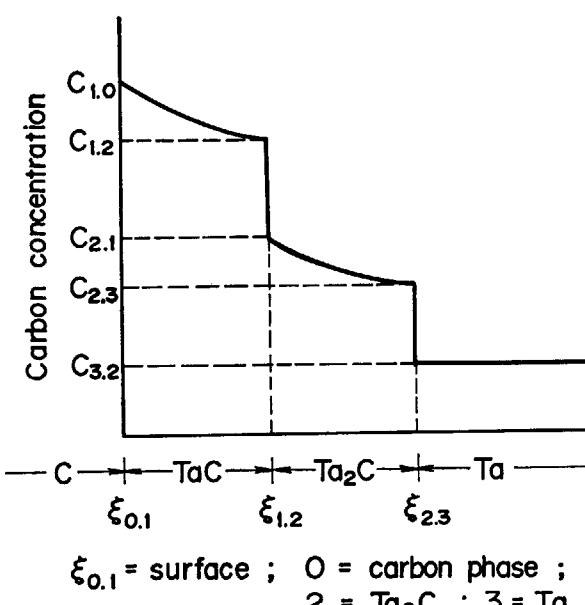


Fig. 2-9 Schematic representation of a concentration-penetration curve.

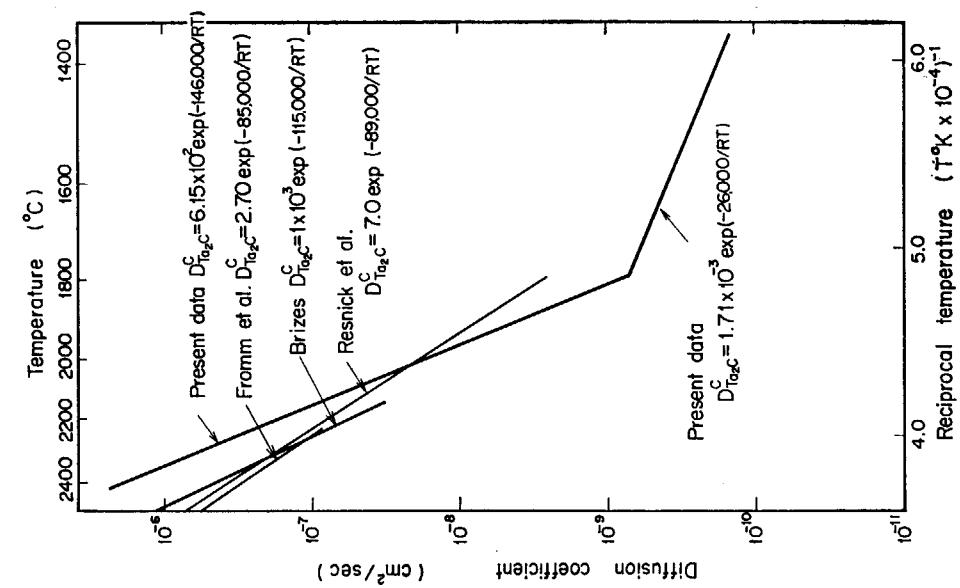


Fig. 2-12 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of carbon in  $Ta_2C$ .

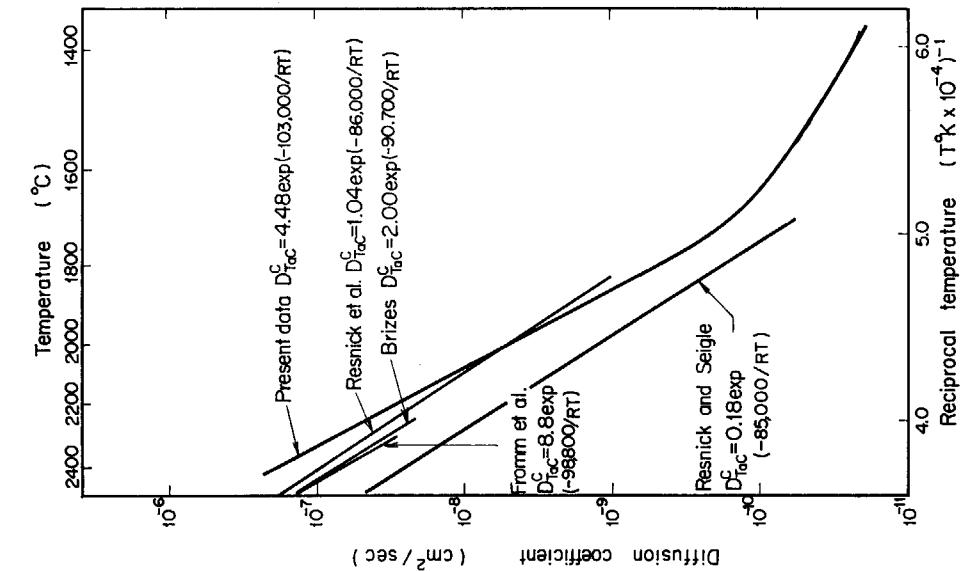


Fig. 2-11 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of carbon in  $TaC$ .

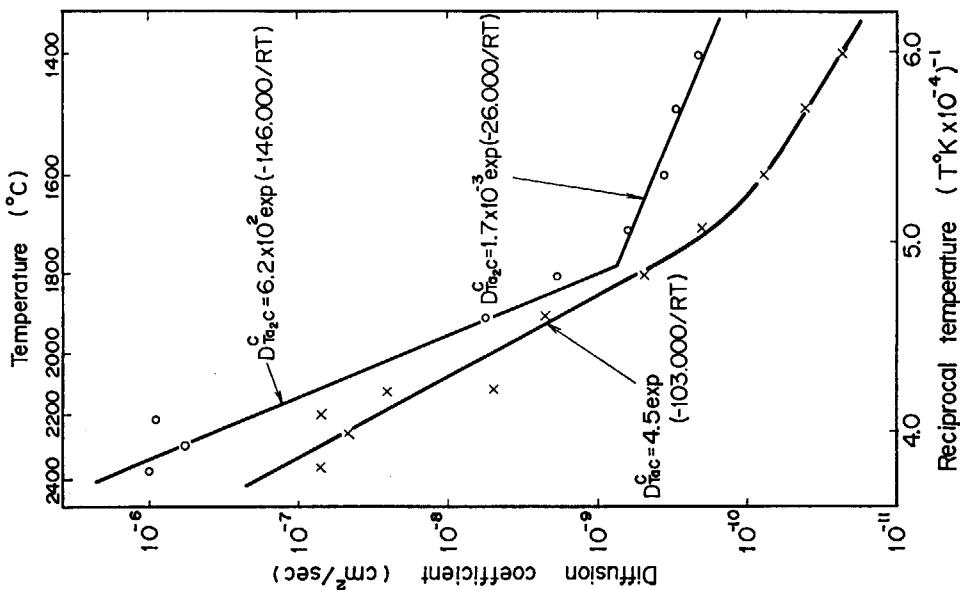


Fig. 2-10 Temperature dependence of the chemical diffusion coefficient of carbon in  $TaC$  and  $Ta_2C$ .

- (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, Ta<sub>2</sub>C 中の炭素の拡散係数は

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

$$D_{\text{Ta}_2\text{C}}^c = \frac{(\sqrt{K_1 K_2})(C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{2,1} - C_{3,2})} \quad \dots \dots (2)$$

である。ここに,  $K_1 = K_{\text{TaC}}$ ,  $K_2 = K_{\text{Ta}_2\text{C}}$  である。  $C_{1,0} \sim C_{3,2}$  は Fig. 2-9 に示す境界の濃度であり, Brizes<sup>10)</sup> のデータおよび Rudy ら<sup>12)</sup>の状態図より求めた。

TABLE 2-3 に著者の求めた  $D_{\text{TaC}}^c$ ,  $D_{\text{Ta}_2\text{C}}^c$  の値を示す。

(1), (2) 式より求めた拡散係数  $D_{\text{TaC}}^c$ ,  $D_{\text{Ta}_2\text{C}}^c$  を温度の逆数  $1/T$  に対してプロットしたのが Fig. 2-10 である。

TABLE 2-3 に示す各研究者による拡散係数の値を  $D_{\text{TaC}}^c$ ,  $D_{\text{Ta}_2\text{C}}^c$  各々について比較したのが Fig. 2-11, Fig. 2-12 である。

著者の  $D_{\text{TaC}}^c$  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. 2-10 に示すように  $D_{\text{TaC}}^c$  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,  $D_{\text{Ta}_2\text{C}}^c$  については,  $D_{\text{TaC}}^c$  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。

他のいずれの研究者も 1800°C 以下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に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 Ta<sub>2</sub>C 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<sub>0.99</sub>, TaC<sub>0.7</sub> 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。<sup>27)</sup>

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, Ta<sub>2</sub>C の場合, 低温での拡散の活性化エネルギー  $E = E_m$  から  $E_m = 26 \text{ kcal/mol}$ , 高温での  $E = E_m + E_f/2$  で  $E = 146 \text{ kcal/mol}$  であるから, これより  $E_f$  を求めると  $E_f = 240 \text{ kcal/mol}$  にもなりかなり無理のあることがわかる。

第 3 に, Ta<sub>2</sub>C 中での C の拡散係数の Arrhenius プロットの折れ曲がりが TaC のそれに比べて顕著に見られるのは Ta<sub>2</sub>C の相変態, すなわち, 1930°C 付近での  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  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 mm φ の Ta 線を 1800°C で 24 hr 浸炭後 2300°C で 12 min 烧鈍して, ほぼ Ta<sub>2</sub>C の单一相よりもなる線を製作し, それについて 1000°C~2350°C における電気抵抗値を測定した。また, 1900°C で 164 hr 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. 2-13 に Ta, Ta<sub>2</sub>C 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 Ta<sub>2</sub>C 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. 2-10 に示した  $D_{\text{TaC}}^c$  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。

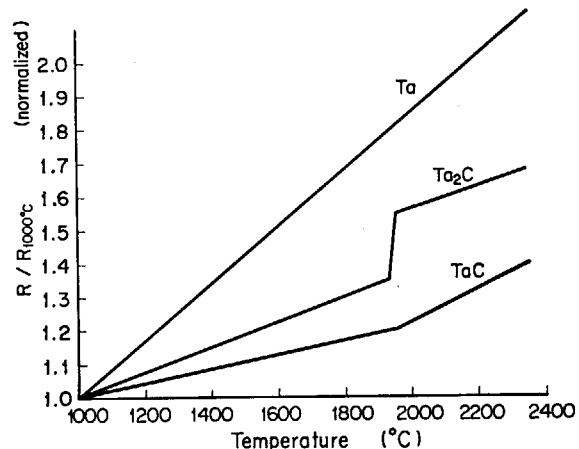


Fig. 2-13 Temperature dependence of the electron resistance of Ta, Ta<sub>2</sub>C and TaC.

これまで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<sup>28), 29)</sup> や Dienes<sup>30)</sup> 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。

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

ここで  $A$  : 定数

$E_f$  : 欠陥生成エネルギー

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

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

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

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 ( $\text{sec}^{-1}$ )

$K_v$  : 空孔消滅の速度定数

$K_i$  : 格子間原子消滅の速度定数

$\nu_i$  : 格子間原子が隣の空格子位置にジャンプする振動数

$C_v^0$  : 热平衡での空孔濃度

(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。

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

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

ここで、 $\alpha$  : 空孔のシンク濃度

$\lambda$  : 空孔、格子間原子のジャンプ距離

$\nu_v$  : 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。

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

ここで、 $\sigma_a$  : 中性子の弾性散乱面積

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

その他計算に使用した各定数は、Dines<sup>30)</sup> の文献における計算条件を参考にして設定した。TABLE 2-8 にその値を示す。1000°C~2400°C 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. 2-14 に示すように、1000°C 付近で  $C_v^0$  と  $C_v$  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°C 以上になるとほとんど無視し得るといえる。なお、TABLE 2-8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 2-8 Assumed constants for numerical calculations

$\lambda^2 = 10^{-15} \text{ cm}^2$
$\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$
$\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-2}$
$K = 1.1 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$
$E_f = 60 \text{ kcal/mol}$

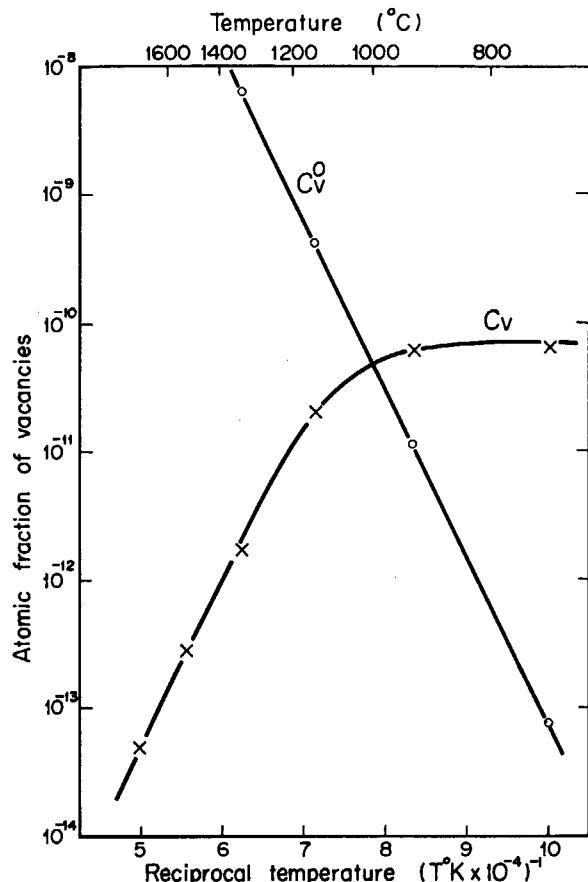


Fig. 2-14 Comparison of thermal vacancies  $C_v^0$  and radiation induced vacancies  $C_v$ .

## 2.4 結論

Ta とグラファイトと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 hr 加熱しても反応は見られないが、1200°C 以上では反応が見られ、反応層厚さの成長は Fig. 2-5 に示すように温度、時間に依存し、温度をパラメータにとった層厚一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, Ta<sub>2</sub>C 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

$$K_{\text{Ta},c} = 53 \exp(-60.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

1800°C～2350°C

$$K_{\text{TaC}} = 2.4 \exp(-99.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$K_{\text{Ta},c} = 2.3 \times 10^3 \exp(-147/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(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, Ta<sub>2</sub>C 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

$$D_{\text{Ta},c}^c = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-26.0/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

1800°C～2350°C

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

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

(4) Ta<sub>2</sub>C 中の C の拡散係数に対する Arrhenius プロットにおいては Fig. 2-10 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、Ta<sub>2</sub>C 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。

### 3. Ta と UO<sub>2</sub>, UC との両立性

#### 3.1 序 言

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<sub>2</sub>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。<sup>31)</sup> しかしに昨今、高速炉において燃料被覆管には一応ステンレス鋼 SUS 316 が採用されステンレス鋼と (Pu, U)O<sub>2</sub>, 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<sup>32)~34)</sup> 他方 SUS 以上に高温度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、溶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溫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—固体間の高溫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、<sup>35)</sup> 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を通じるものである。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つながる可能性があり、共に原子炉の安

TABLE 3-1 Physical properties of UO<sub>2</sub> and UC

	UO <sub>2</sub>	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	Brown~Black	Grey
Vapor pressure	$\log P_{vo} = 21.979 - \frac{76410}{T}$ atm (at T°K)	$\log P_{vo} = 18.426 - \frac{49200}{T}$ atm (at T°K)
Coefficient of thermal expansion	$11.15 \times 10^{-6}$ (25~1750°C)	$11.6 \times 10^{-6}$ (20~1500°C)
Specific heat	$19.2 + 1.62 \times 10^{-3}T - 3.96 \times 10^{-6}T^2$ cal/mol °C (298~1500 °K)	$17.9 - 3.7 \times 10^{-3}T - 6.3 \times 10^{-6}T^2$ 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 <sub>100</sub> )	750~850	560
Young's modulus	$1.76 \sim 2.11 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$	$1.76 \sim 2.21 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$
Poisson ratio	0.302	0.29

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って、本研究では Ta と  $\text{UO}_2$ , UC との両立性の問題について取りあげた。

TABLE 3-1 に  $\text{UO}_2$ , 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. 3-1 に Hoekstra ら<sup>36)</sup>によってまとめられた  $\text{UO}_2$ ~ $\text{UO}_3$  までの状態図を示す。Benz<sup>37)</sup> らによる U-C 系の状態図を Fig. 3-2 に示す。

金属材料と  $\text{UO}_2$  の両立性に関しては、単純な比較では  $\text{UO}_2$  より安定な酸化物をつくる金属はいくつかあるが、Fig. 3-3 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、 $\text{UO}_2$  の方が熱力学的には数段安定である。しかし、Burnett<sup>38)</sup> によ

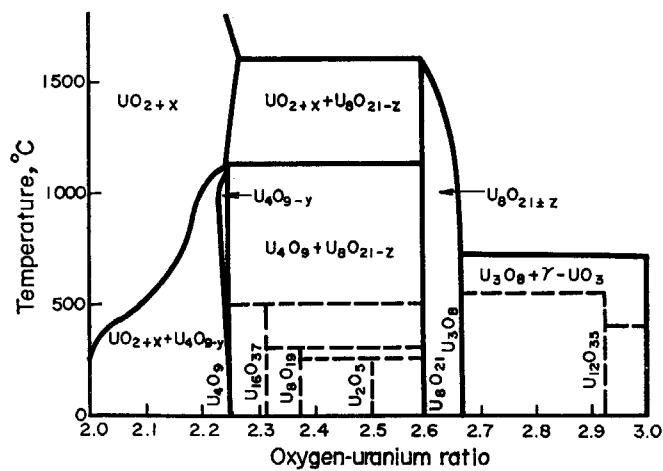


Fig. 3-1 The U-O phase diagram<sup>36)</sup>.

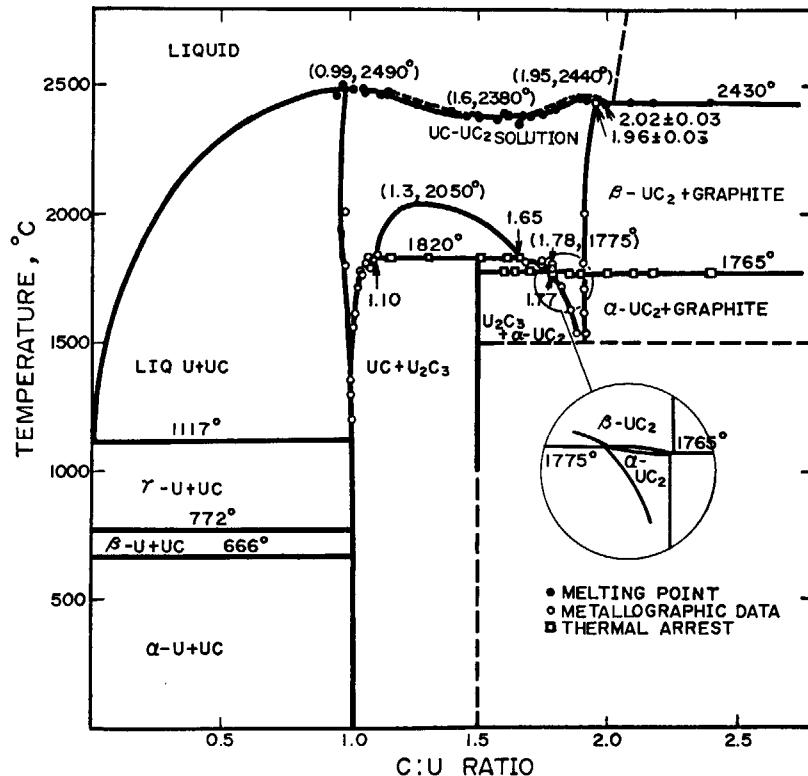


Fig. 3-2 The U-C phase diagram<sup>37)</sup>.

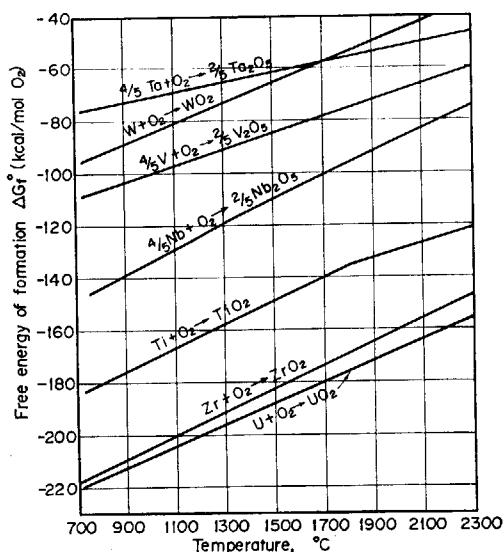


Fig. 3-3 Comparison of free energy of formation of oxides.

ると高温ではこれらの金属はすべて、 $\text{UO}_2$  との反応で金属酸化物を生成し、Re は金属間化合物  $\text{URe}_2$ ,  $\text{U}_2\text{Re}$  を生成するとしている。この不一致はおそらく、 $\text{UO}_2$  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 V に関し若干の報告があるにすぎない。<sup>39)</sup> 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。Ta と  $\text{UO}_2$  については J.J. Byerley<sup>40)</sup> が 2660°C で 1 hr の反応実験で両者にわずかに固着が見られたが、Ta 中、 $\text{UO}_2$  中への浸食はなかったとの報告のなかで Ta 金属中に  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を検出している。A.F. Weinberg<sup>41)</sup> は 1800°C, 2000°C

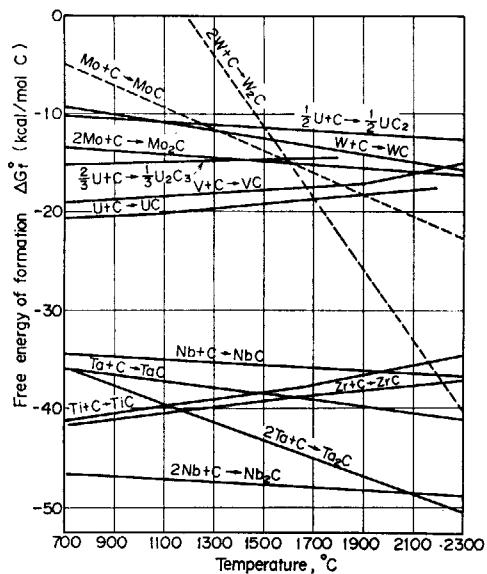
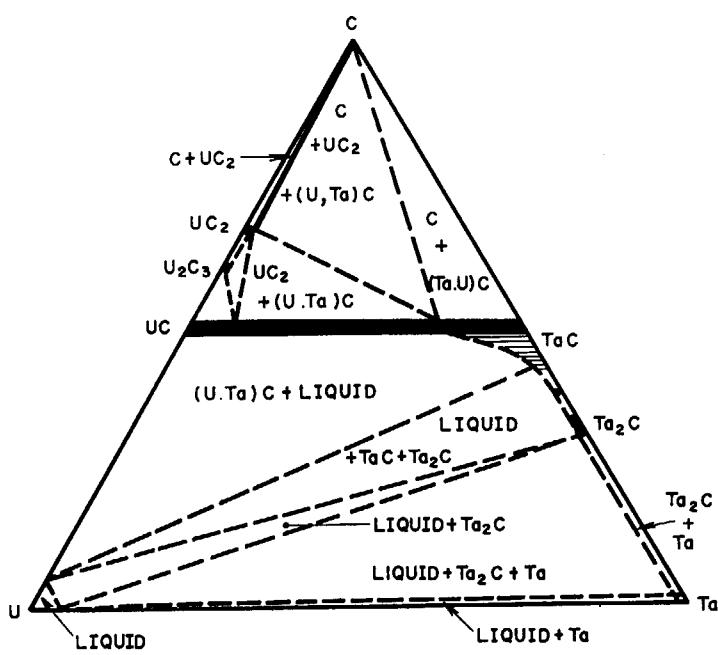


Fig. 3-4 Comparison of free energy of formation of carbides.

で両者が固着し、Ta の粒界に  $\text{UO}_2$  からの元素の侵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<sup>42)</sup> によれば 2760°C においてさえ反応は認められないと報告があり、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、時間での反応実験を行い、Ta- $\text{UO}_2$  の両立性および反応の機構の解明を試みた。

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. 3-4 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

Fig. 3-5 Uranium-tantalum-carbon ternary system at 1200°C<sup>44)</sup>.

それも 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<sup>43)</sup> らや Parthé<sup>44)</sup> らによって、三元化合物  $Ta_{10}UC_4$  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 ら<sup>45)</sup> や Allinson<sup>46)</sup> によって発表されており、Fig. 3-5 に Allinson の状態図を示す。これらより Ta-UC 間では  $Ta + UC \rightarrow TaC(\text{or } Ta_2C) + U$  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。

Ta と UC の両立性について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<sup>47)</sup> 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, 4500 hr 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いえよう。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<sup>48)</sup> らは 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、Ta-UC の反応実験を行い、更に Ta の表面に形成された Ta 炭化物が Ta-UC 反応の障壁となるかどうかについて検討を加えた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 Ta- $UO_2$ 反応実験

使用した Ta 試料は市販のもので、第2章「タンタルとグラファイトとの両立性」で使用したものと同種のものである。 $UO_2$  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(株)に依頼して行った。Fig. 3-6 に製造履歴を、TABLE 3-2 にその化学組成を示す。

す。

直径 16 mm, 高さ 14 mm の  $UO_2$  ペレットを内径 16 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. 3-7 に示す。このように密封封入したのは、真空中で 1800°C になると  $UO_2$  の蒸発が非常に激しくなるためである。Ta 管の壁面と  $UO_2$  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、高温時においては、Ta と  $UO_2$  の熱膨脹係数の差で、両者を密着させることができる。

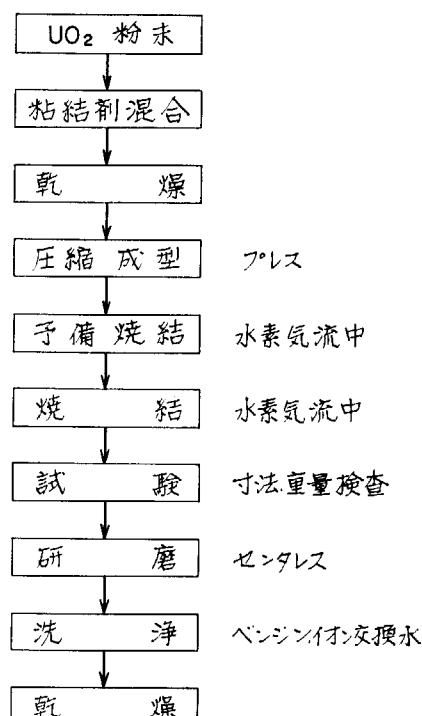


Fig. 3-6 Fabrication process of  $UO_2$  pellet.

TABLE 3-2 Chemical analysis of uranium dioxide

F .....	5 ppm max.	Mg .....	1 ppm max.
C .....	90 "	N .....	trace
Si .....	203 ppm		
Ca .....	1 ppm max.	O/U ratio .....	2.008
Fe ...	132 ppm		

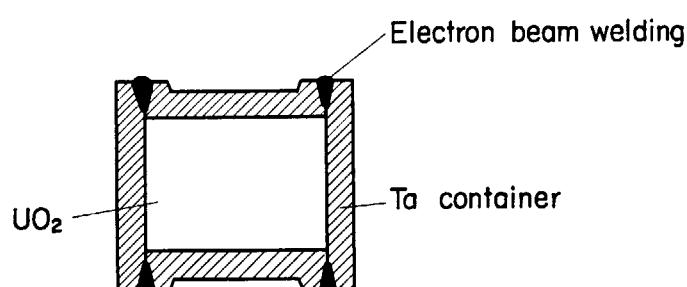


Fig. 3-7 Schematic arrangement of diffusion annealing sample.

この他に  $\text{UO}_2$  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  $\nabla\nabla(6\ \mu)$ ,  $\text{UO}_2$  は  $\nabla\nabla\nabla(0.8\ \mu)$  以上である。

この試料を高周波誘導加熱炉を用いて、 $10^{-4}\sim 10^{-5}$  mm Hg の真空中、 $1400^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$  の温度範囲で加熱実験を行った。加熱時間は 5~50 hr である。この温度・時間条件の組合せは TABLE 3-3 に示したとおりである。

TABLE 3-3 Experimental condition of diffusion annealing

Temp. (°C) \ Time (hr)	5	17	20	50
1400	○		○	○
1600	○			
1800	○			
2000		○		

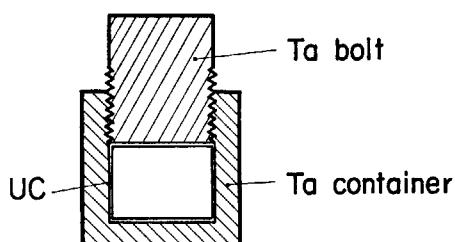


Fig. 3-8 Schematic arrangement of diffusion annealing sample.

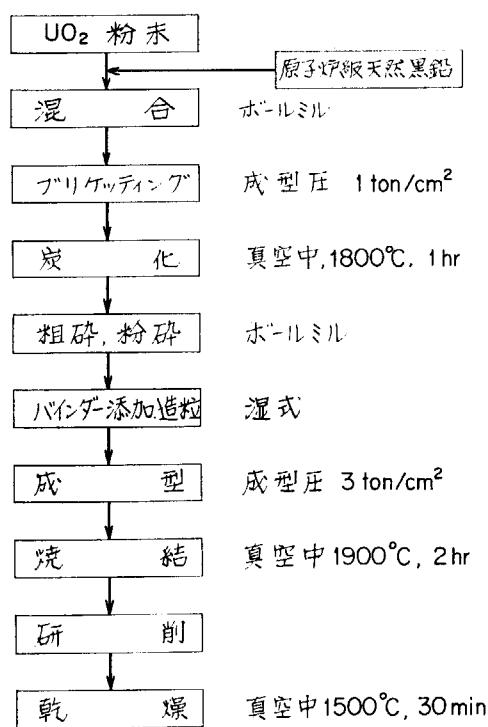


Fig. 3-9 Fabrication process of UC pellet.

### 3.2.2 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 : 1.05) を挿入し, Fig. 3-8 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- $\text{UO}_2$  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(株)で製造したもので Fig. 3-9 に製造履歴を, TABLE 3-4 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,  $800^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$  の温度範囲で 2~50 hr 加熱した後, Ta-UC 界面, ときに 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  $1600^\circ\text{C}$  までは  $10^{-4}\sim 10^{-5}$  mm Hg の真空,  $1800^\circ\text{C}$  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 3-5 に示した。

TABLE 3-4 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

TABLE 3-5 Experimental condition of diffusion annealing (Ta-UC)

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

○ : in vacuum

△ : in He

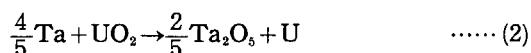
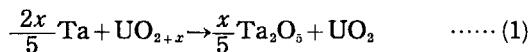
3.2.1, 3.2.2 の両実験において温度測定は光高温計と W-WRe 热電対を用いた。界面観察には光学顕微鏡, マイクロビックカース硬度計によるほか, XMA (X線マイクロアナライザ), X 線回折など一連の金属学的手法によって行った。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 Ta-UO<sub>2</sub> 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 UO<sub>2</sub> 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 hr 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い出すことはできなかった。さらに Ta, UO<sub>2</sub> 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 UO<sub>2</sub> 中の Ta を分析したが、いずれも検出にかからなかった。X線回折法によても、Ta, UO<sub>2</sub> 以外のピークは認められなかった。また、 $\alpha$  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<sub>2+x</sub> 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<sub>2+x</sub> (著者の実験に用いたのは UO<sub>2.008</sub> 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-Kubaschewski<sup>40)</sup> の式の外挿がきかない。ここでは Hagemark-Broli<sup>50)</sup> の測定値より、生成の自由エネルギーを求めた。この値と、UO<sub>2</sub><sup>40)</sup>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>51)</sup> 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、 $\Delta G_{1500^\circ\text{C}} = 136.4 \text{ kcal/mol of UO}_2$  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<sup>40)</sup>は 2660°C で Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の生成とそれに原因すると思われる Ta-UO<sub>2</sub> の“くっつき”現象を認めているが、おそらく、hyperstoichiometric UO<sub>2</sub> 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<sup>52)</sup> は UO<sub>2</sub> 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 UO<sub>2</sub> 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 な UO<sub>2</sub> である UO<sub>2+x</sub> よりの余分の酸素により酸化されたものと考えるのが妥当であろう。

#### 3.3.2 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 + UC<sub>x</sub> として現われることが多いが、800°C 以上では Fig. 3-2 に示したように UC の組成幅が広がる。UC<sub>1+x</sub> ( $x > 0$ ) 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, Ta<sub>2</sub>C 炭化物の生成が始まるであろう。これを式で表わせば、

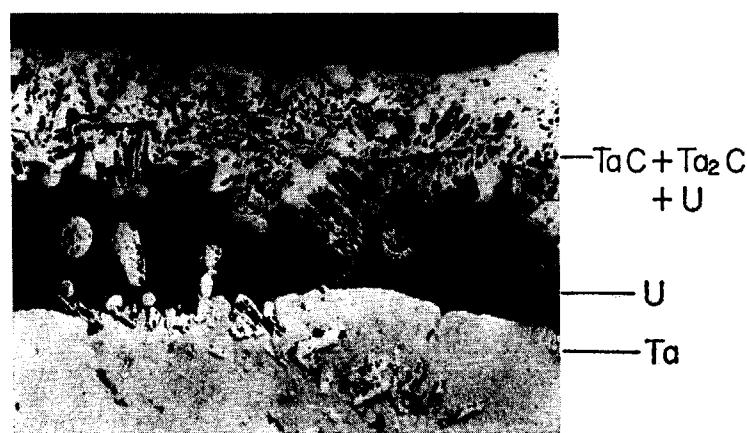
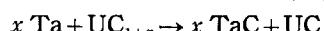


PHOTO. 3-1 Reaction zone of a typical tantalum sample reacted with UC at 1800°C for 20 hours.

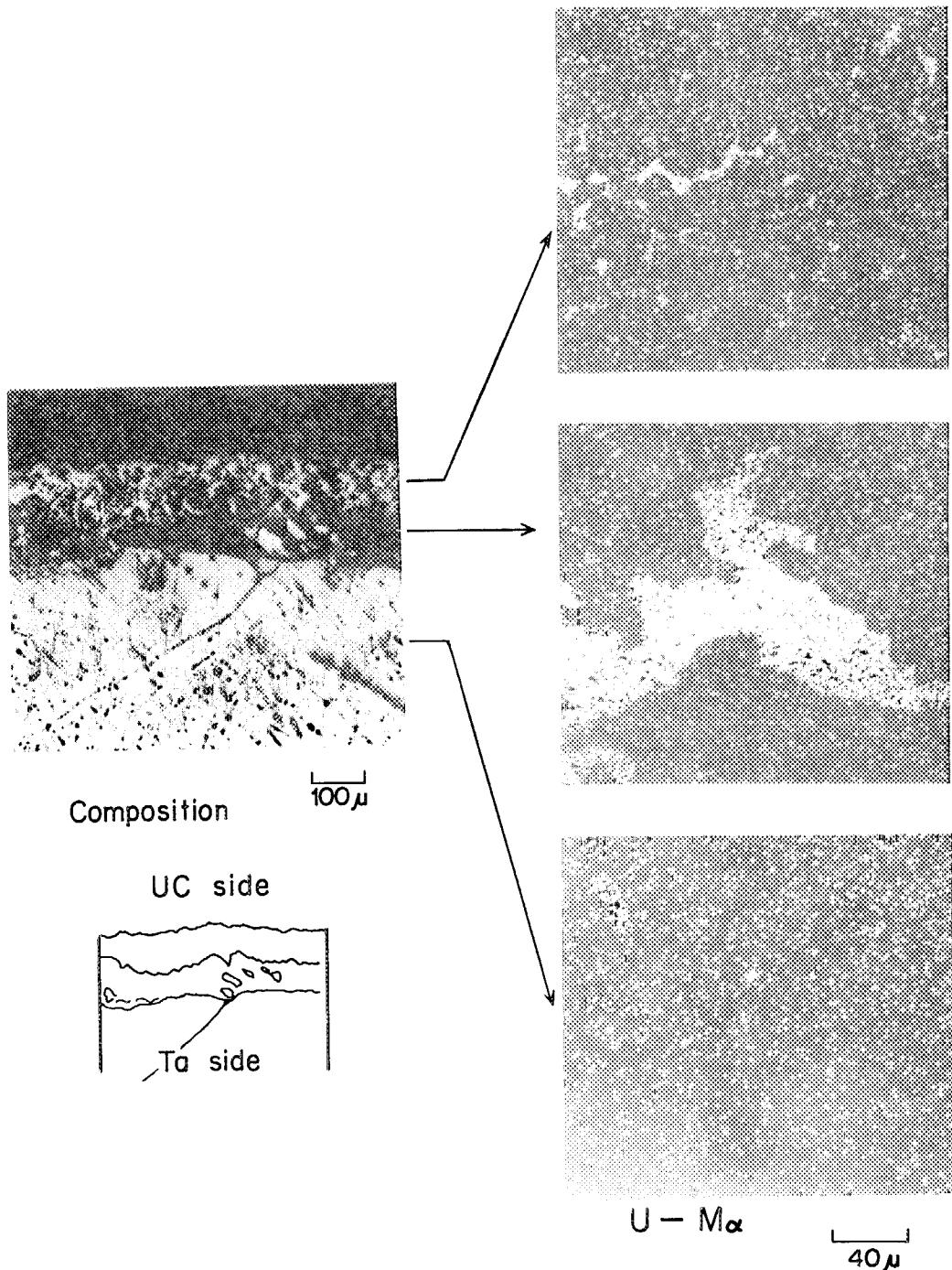


PHOTO. 3-2 Characteristic X-ray image of U metal in Ta.

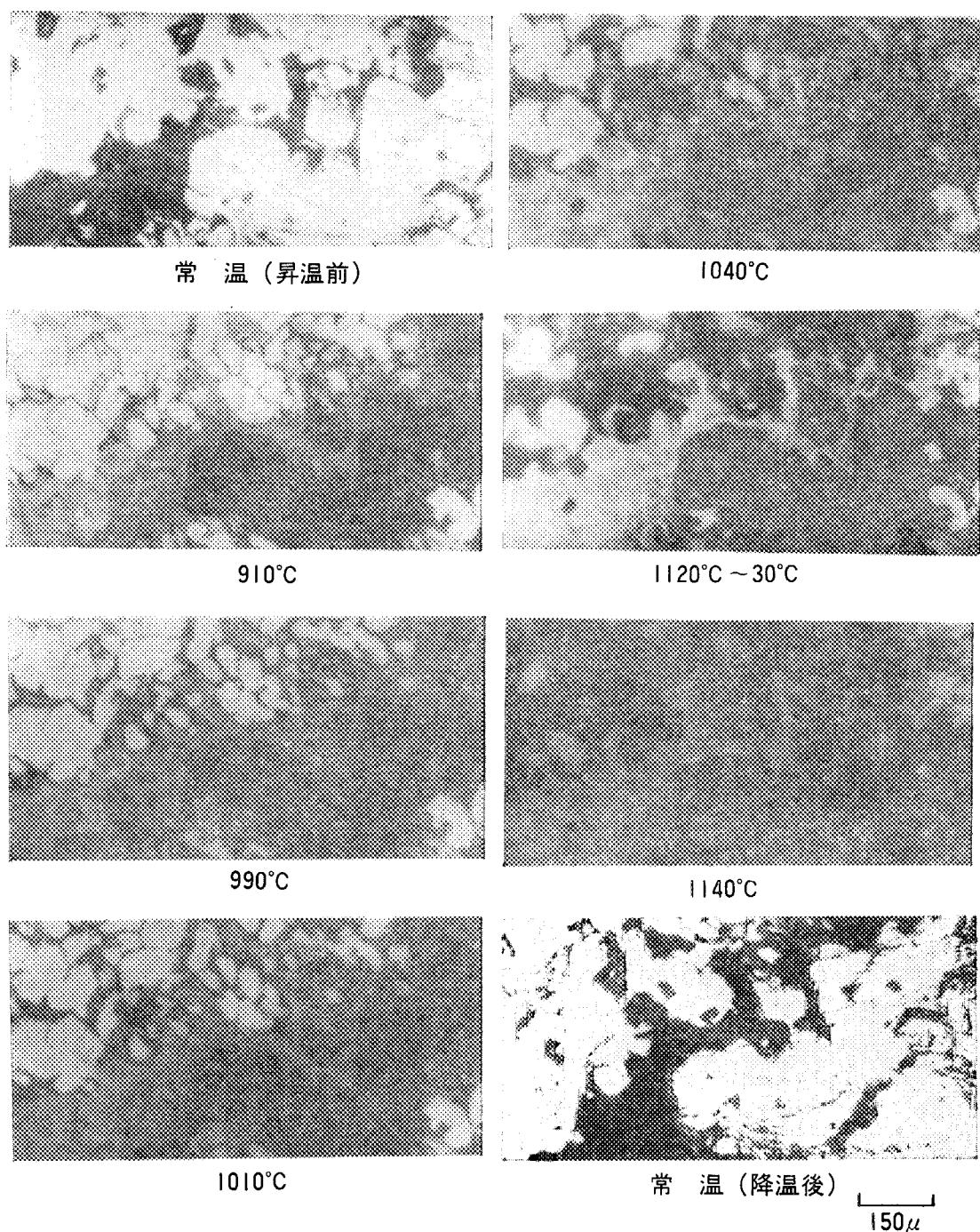


PHOTO. 3-3 Microstructure of Ta-UC reacted zone at elevated temperature.

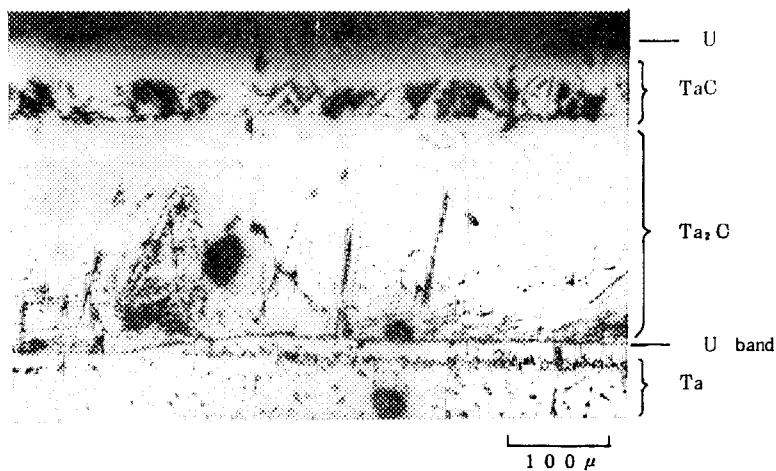


PHOTO. 3-4 Reaction zone of Ta carbide-U element heated at 1800°C for 5 hours.

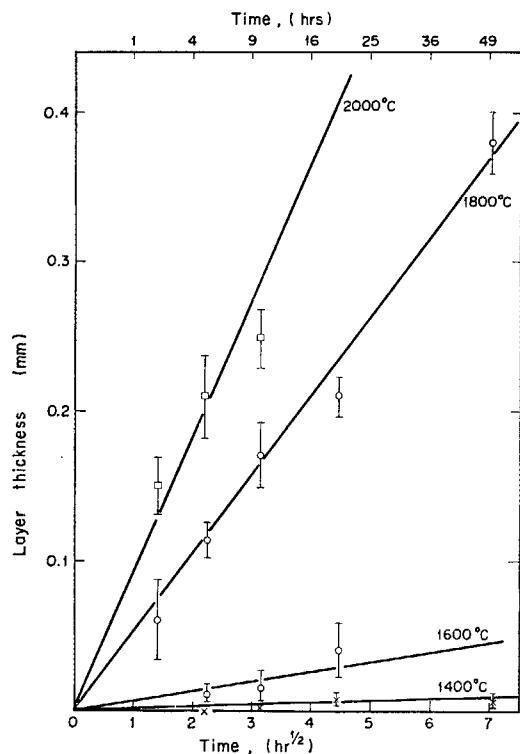
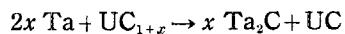


Fig. 3-10 Growth rate of Ta-UC reaction zone.

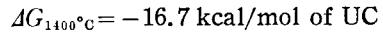
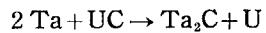
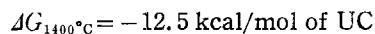
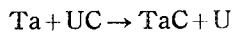


となる。

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、



これらの式において、反応の標準自由エネルギー変化  $\Delta G$  は UC<sup>53</sup>, TaC<sup>54</sup>, そして Ta<sub>2</sub>C<sup>54</sup> の生成の自由エネルギーより求めた。TaC, Ta<sub>2</sub>C 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。

著者の実験温度、時間範囲では、800°C, 1000°C および 1200°C, 50 hr で両者の反応を示唆するような徵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. 3-10 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 hr 加熱して反応させた Ta 試料の金相写真を PHOTO. 3-1 に示す。反応層は TaC, Ta<sub>2</sub>C 炭化物のほかに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. 3-2 は 2000°C, 5 hr 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 hr 反応させた試料について、オリンパス社製高温顕微鏡により、10<sup>-5</sup> 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、観察を行った。その結果を PHOTO. 3-3 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 1136°C～

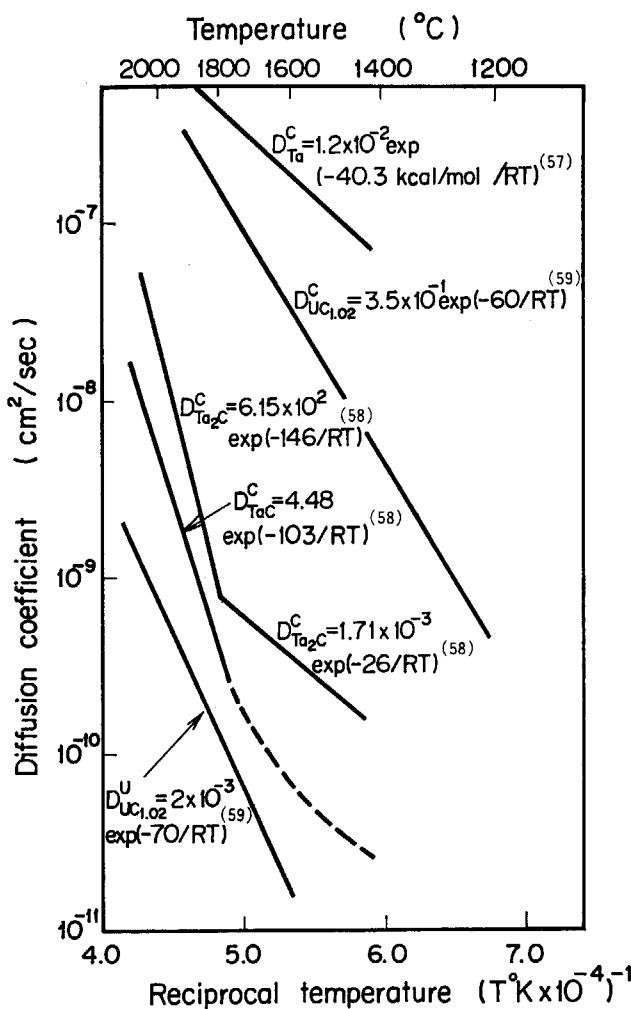


Fig. 3-11 Diffusion mobility in uranium carbide, tantalum and tantalum carbide.

1142°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つた。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、1037～1126°Cの間に急速に融けるのが観察された。PHOTO. 3-3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)からも間違いないものと思われるが、UC-Uの共晶点が1117°C<sup>55)</sup>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かも知れない。なお、Ta-U合金の液相線は1175°Cの所にある<sup>56)</sup>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. 3-1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<sup>57)</sup>のTa-C系の拡散の研究や著者ら<sup>58)</sup>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、Ta<sub>2</sub>Cなる安定な炭化物を形成する。

Fig. 3-11にUC中のC、Uの拡散速度とTa、Ta<sub>2</sub>C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、Ta<sub>2</sub>Cの熱力学的安定性の比較から、UCよりのCでTaがまず炭化されTa<sub>2</sub>C、TaCが生成されるものと考えられる。

このため、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。<sup>55)</sup>

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<sup>56)</sup> 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、次の実験を行つた。まず、Taとグラファイトを2300°Cで10 hr程度反応させ、Ta表面に数100μ厚さのTaC、Ta<sub>2</sub>CのTa炭化物を生成せしめた。この表面を炭化したTa(6 mmφ×2 mmt)と同サイズの金属Uとを密着させたものを、Fig. 3-8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 hrおよび10 hr加熱した結果、PHOTO. 3-4に示すように、Ta素地と

TABLE 3-6 Results of compatibility tests between Ta and uranium monocarbide

温度(°C)	時間(hr)	Ta-UC界面観察	文献
1200	4500	わずかに反応	(47)
1100	1000	hyperstoichiometric UCと反応	(60)
1650	0.2	液相が現れた	(48)
1925	1.5	液相が現れた	(41)
1400	60	反応せず	(61)
1800	3	Ta <sub>2</sub> C、(Ta, U)C生成	(61)
2480	記述なし	反応せず	(62)
2540	"	液相が現れた、融着	(62)
1800	2	反応せず	(63)
<1800	記述なし	液相形成	(64)
2250	"	反応せず	(65)
2350	0.05	著しく反応	(65)

$\text{Ta}_2\text{C}$  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 3-6 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 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 は<sup>41)</sup> 1800°C~2000°C で、 $\text{Ta} + \text{UC} \rightleftharpoons \text{Ta} \text{ 炭化物} + \text{U}$  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<sup>42)</sup>は stoichiometric UC を使って、1300°C~2100°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。それに對して、Coen<sup>43)</sup>は stoichiometric UC ( $\text{C}/\text{U}=1.01$ ) を使い、1200°C~1600°C での実験で、1200°C, 4500 hr 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<sup>40)</sup>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 ( $\text{C}/\text{U}=1.03$ ) であったが、少なくとも 1400°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、1800°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  $\text{Ta}-\text{UC}_{1+x}$  反応が  $\text{Ta}-\text{C}$  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が、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、1400°C~2000°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. 3-12 に示す。反応速度は 1600°C 以下では Ta-グラファイトの方が大きく、1800°C 以上になると Ta-UC の方が大きい。また、Ta-UC 反応

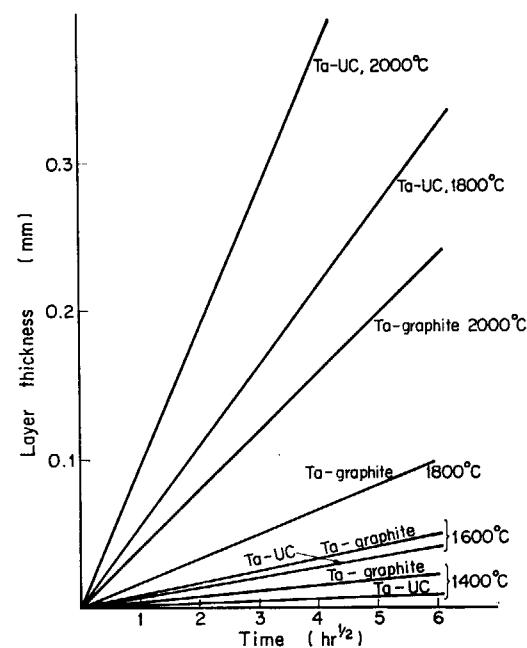


Fig. 3-12 Comparison of the growth rate of Ta-UC and Ta-graphite reaction zone.

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 1600°C 以下では前者が大きく、1800°C 以上では後者が大きくなっている。すなわち、1800°C 前後のある温度を境に 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 2 章で述べた Ta 炭化物中の C の拡散係数が 1800°C 付近を境に変化することと何らかの関連があるのでないかと考えられる。

### 3.4 結 論

(1) Ta と  $\text{UO}_2$  ( $\text{O}/\text{U}=1.008$ ) は 1400°C, 50 hr および 2000°C, 17 hr 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 ( $\text{C}/\text{U}=1.03$ ) は 1400°C, 5 hr 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、1600°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) Ta- $\text{UO}_2$ , Ta-UC の両立性は  $\text{UO}_2$ , UC の non-stoichiometry 性に依存し、Ta- $\text{UO}_2$  では過剰の O との反応が考えられる。

## 4. Hastelloy X とグラファイトとの両立性

### 4.1 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得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 40~50 kg/cm<sup>2</sup> 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、か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。<sup>66)</sup>

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 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> などによる浸炭、脱炭、酸化、還元の諸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。

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 CH<sub>4</sub> 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<sup>67)</sup>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 ついで Alnicro 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(76 Ni-15,5 Cr) は反応性に富むようである。著者が Hastelloy X をはじめ Incoloy 800, Inconel

TABLE 4-1 Result of pack carburization test <sup>68)</sup>

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

carburized at 982°C

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<sup>68)</sup>。TABLE 4-1 に Skinner ら<sup>69)</sup>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% までであれば、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<sup>70)</sup> が CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub> 中の Incoloy 800, HK 40 などの浸炭性を調べている。

Roberts ら<sup>71)</sup>の CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> 中の浸炭データを Fig. 4-1 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<sup>72)</sup>は 400 °C~800°Cにおいて、CO および CH<sub>4</sub> ガス中の各種合金の浸炭挙動を観察しており、5500 μ atm の CH<sub>4</sub> 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

\* Very High Temperature Reactor

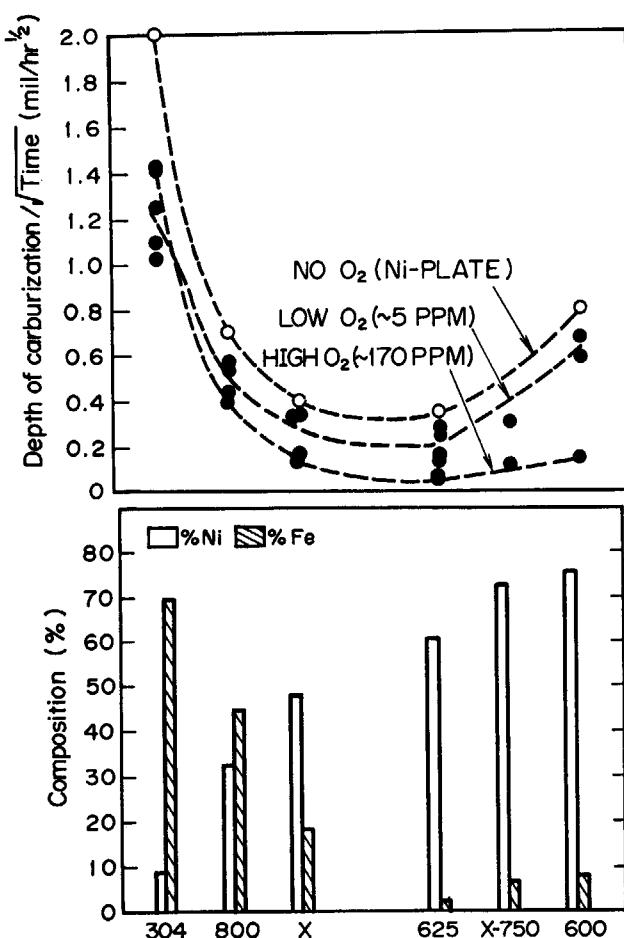


Fig. 4-1 Effect of iron and nickel content of commercial alloys containing ~20% Cr on carbon absorption characteristics. Tests conducted in 35% CH<sub>4</sub>, 5% H<sub>2</sub> environment at 760°C<sup>21)</sup>

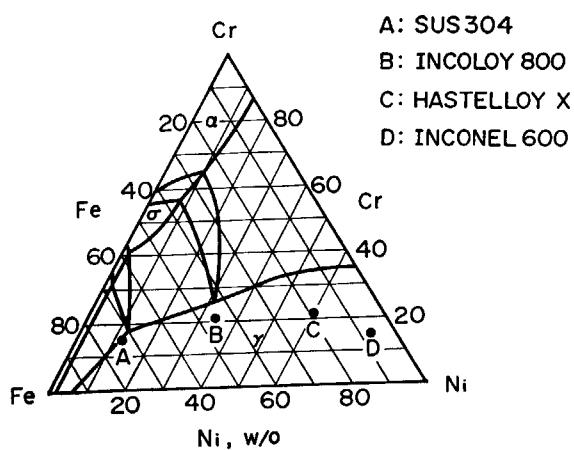


Fig. 4-2 Phase diagram of the system Fe-Ni-Cr at 850°C.

である。

Fig. 4-2 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 と共に炭化物形成元素であり, MC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 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。依田ら<sup>22)</sup>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 4-2 に示す。

一般に, 浸炭は合金中の炭素の拡散で進む。各種ステンレス鋼中の炭素の拡散の研究に関しては Anderson ら<sup>23)</sup>の他, いくつかの報告<sup>24)~27)</sup>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。

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, <sup>14</sup>C を含む炭素粉末を用いる, いわゆるトレーサ法による浸炭実験を行った。

TABLE 4-2 Effect of depth of carburization on the mechanical properties of SUS 316 at 700°C<sup>13)</sup>

Carburization treatment	Depth of carburization		U.T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Charpy energy (kg/m)
	$\mu$	%				
As received	—	—	25.5	14.1	44.4	19.98
700°C × 5 hr	50>	10.9	26.9	13.8	41.4	19.31
700°C × 10 hr	50>	10.9	26.6	13.8	41.7	19.31
700°C × 50 hr	50	10.9	25.4	13.7	34.7	19.09
700°C × 100 hr	150	32.1	28.3	18.5	30.0	17.45
800°C × 25 hr	200>	42.4	28.5	17.0	21.2	17.80
800°C × 120 hr	250	52.5	36.5	29.8	9.4	13.96

## 4.2 実験方法

実験に用いた Hastelloy X 素材の化学組成を TABLE 4-3 に示す。この合金は三菱金属(株)製の鍛造材で溶体化処理を行い試験に供した。13 mm  $\phi$  の棒材から、約10 mm  $\phi$  × 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/cm<sup>2</sup> 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。

TABLE 4-3 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.	

この試験片の片面に比放射能強度 0.61  $\mu\text{Ci}/\text{mg}$  の  $^{14}\text{C}$  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、かつ試験片表面の見える位に薄く塗布したもの 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。 $^{14}\text{C}$  を含む炭素粉末は英國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ァイルは、試料表面の  $^{14}\text{C}$  の  $\beta$  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  $^{14}\text{C}$  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。

### 4.2.1 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  $^{14}\text{C}$  の  $\beta$  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  $^{14}\text{C}$  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  $\mu$  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 hr 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  $\mu$  である。この二種

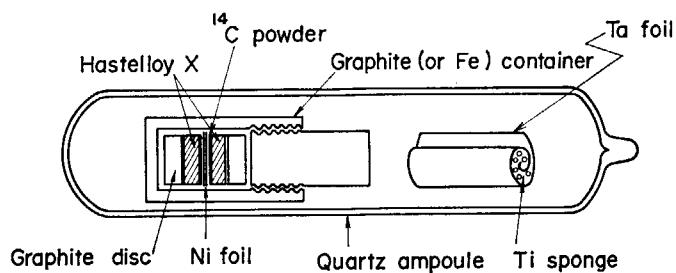


Fig. 4-3 Schematic arrangement of diffusion annealing sample.

TABLE 4-4 Experimental condition of diffusion annealing

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

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. 4-3 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  $10^{-4}$  mm Hg 以上の真空中で石英アンプルに密封し、このアンプルを電気炉にて加熱することによって行った。TABLE 4-4 に浸炭加熱の条件を示す。

浸炭加熱後、 $\beta$  線強度測定用試料については、細粒、粗粒、それについて、 $^{14}\text{C}$  塗布面を外側にして、ポリエチル樹脂に埋め込み、外表面に平行に 600 番エメリーピー紙で研磨しつつ、Hastelloy X 試料中の深さ方向の $^{14}\text{C}$  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。 $\beta$  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 $\beta$  線を避けるため直径  $5.5\text{ mm}$   $\phi$  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。 $\beta$  線測定器は Aloka の低バックグラウンドの  $4\pi$  ガスフローカウンターである。

$^{14}\text{C}$  の $\beta$  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 $\beta$  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 $\beta$  線はその 90% が表面から  $30\ \mu$  以内に存在する $^{14}\text{C}$  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 $^{14}\text{C}$  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。

#### 4.2.2 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  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  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の浸炭について、次の二つの実験を行った。

(1)  $1000^\circ\text{C}$ , 50 hr の浸炭加熱実験

(2) あらかじめ、真空中  $1000^\circ\text{C}$ , 5 hr 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  $1000^\circ\text{C}$ , 50 hr 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 4-5 に示す。ここでは、加熱後残留放射能法により、試料中の $^{14}\text{C}$  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 4-5 Analysis of helium used for experiment

Impurity Position	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	CO
Inlet	15~25 vpm	0.6	<0.5

#### 4.2.3 酸化後浸炭実験

4.2.2 の実験に連して、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 試料を空気中で  $1100^\circ\text{C}$ , 180 hr 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 4.2.1 と同様に  $10^{-4}$  mm Hg 以上の真空中で石英アンプルに密封し、 $1000^\circ\text{C}$ , 5 hr の浸炭加熱を施した。加熱後、主として、試料中の $^{14}\text{C}$  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。

### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 真空中浸炭実験

Fig. 4-4 に細粒 Hastelloy X 試料についての  $700^\circ\text{C}$ ~ $1100^\circ\text{C}$  の浸炭プロファイルを示す。細粒試料でみた場合、図のように $^{14}\text{C}$  の $\beta$  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ァイ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ァイルが異っているのが認められる。Fig. 4-5~Fig. 4-7 は  $800^\circ\text{C}$ ~ $1000^\circ\text{C}$  における、細粒、粗粒中の浸炭プロファイ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

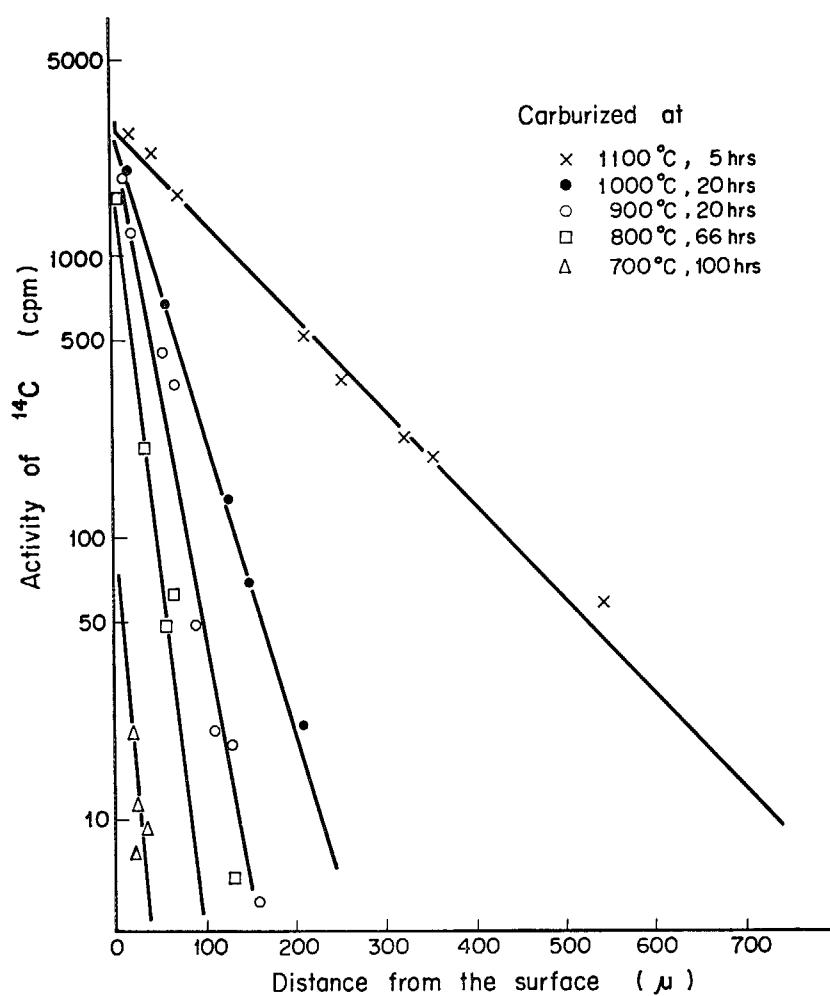


Fig. 4-4 Profiles of  $^{14}\text{C}$  penetration in Hastelloy X at various temperatures.

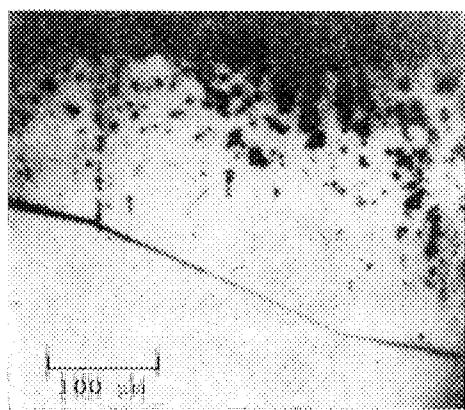
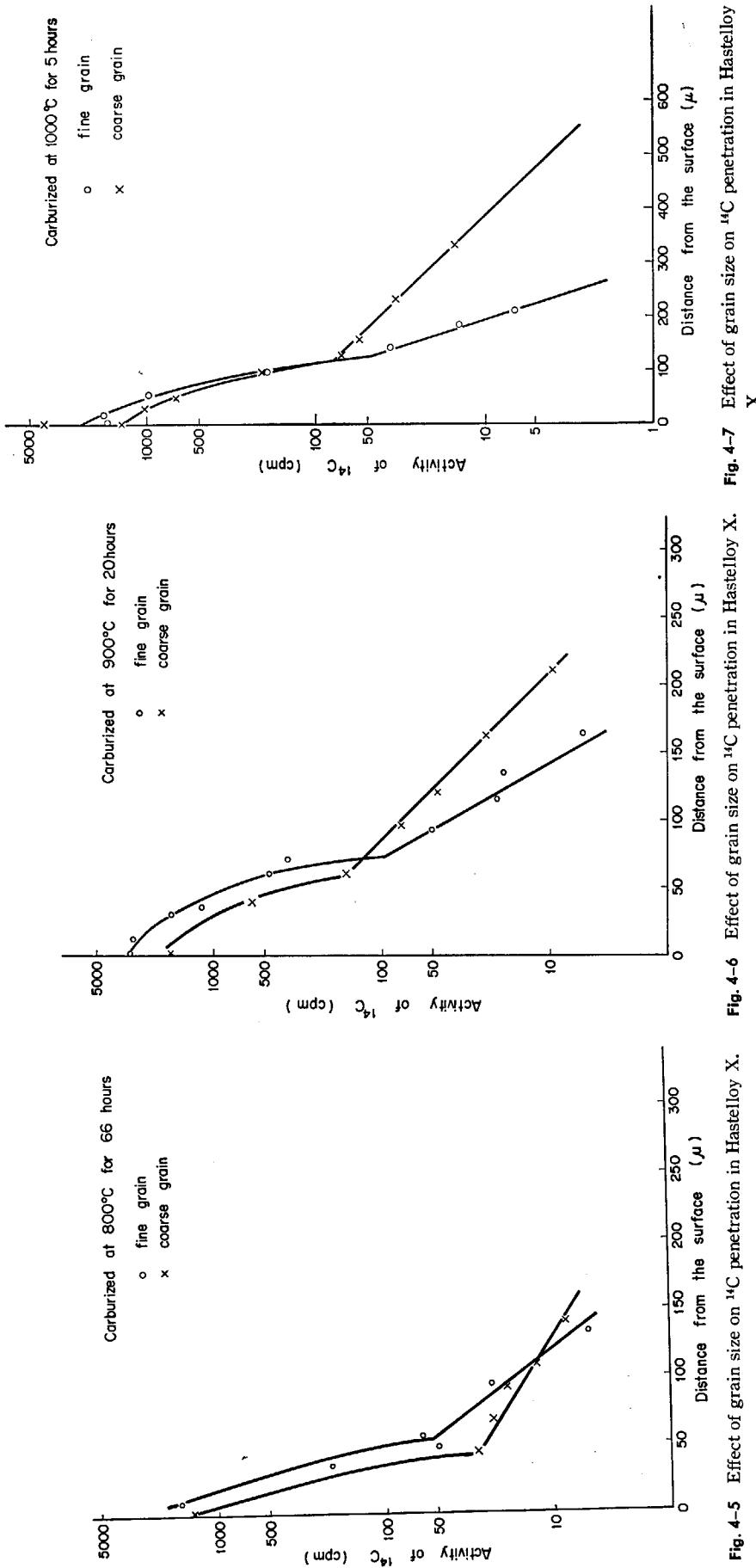


PHOTO. 4-1 Grain-boundary diffusion of carbon.  
Autoradiograph after diffusion-annealing (5 hours at 1000°C)



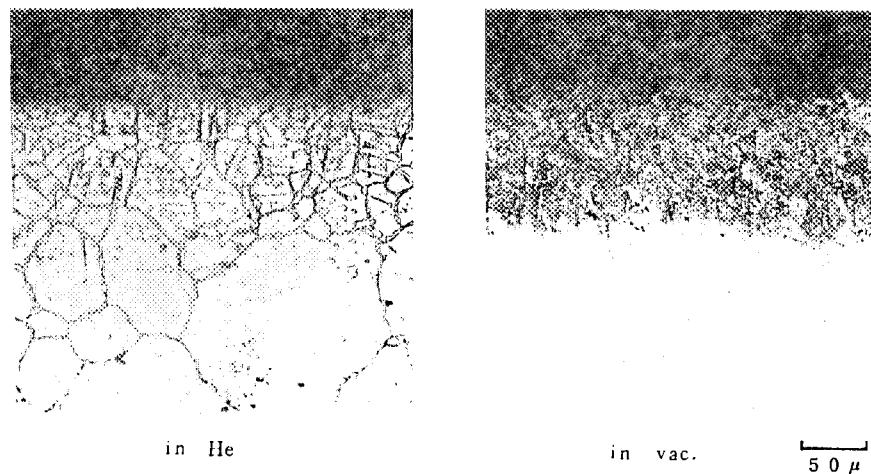


PHOTO. 4-2 Reaction zone of Hastelloy X reacted with carbon at 1000°C for 5 hours.

速い<sup>78)</sup>とされている。Fig. 4-5～Fig. 4-7 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ァイルの相違は、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ァイルは、炭化物の成長の結果によるものといえる。

合金における自己拡散、不純物拡散はトレーサ法によって、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<sup>4)</sup>の薄膜解として良く知られている次式で与えられる。

$$C(x, t) = [C_0 / (\pi D_v t)^{1/2}] \exp(-x^2 / 4D_v t) \quad \dots \dots (1)$$

ここで、 $C(x, t)$  は時間  $t$  の拡散焼純の後において、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  $D_v$  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）に対しては第 1 章で既に述べたように Fisher<sup>6)</sup> によって、次式が導き出されている。

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

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

ここで、 $C(x, y, t)$  は時間  $t$  の拡散焼純の後において、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（粒界内との深さの場所でも焼純の間一定と仮定）、 $\delta$  は粒界の幅、 $D_b$  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量は (2) 式より

$$C(x, y, t) = C_1 \exp[-\xi(t)x] \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{D_b t}} dy \quad \dots \dots (3)$$

となる。積分項を計算すると (3) 式は

$$C(x, t) = 4C_1 \sqrt{D_b t / \pi} \exp[-\sqrt{2D_b t / \delta D_b} (\pi D_v t)^{1/4} x] \quad \dots \dots (4)$$

となる。

(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

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

$$\ln C(x, t) = \ln [4C_1 \sqrt{D_b t / \pi}] - \sqrt{2D_b t / \delta D_b} (\pi D_v t)^{1/4} x \quad \dots \dots (6)$$

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. 4-5～Fig. 4-7 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。

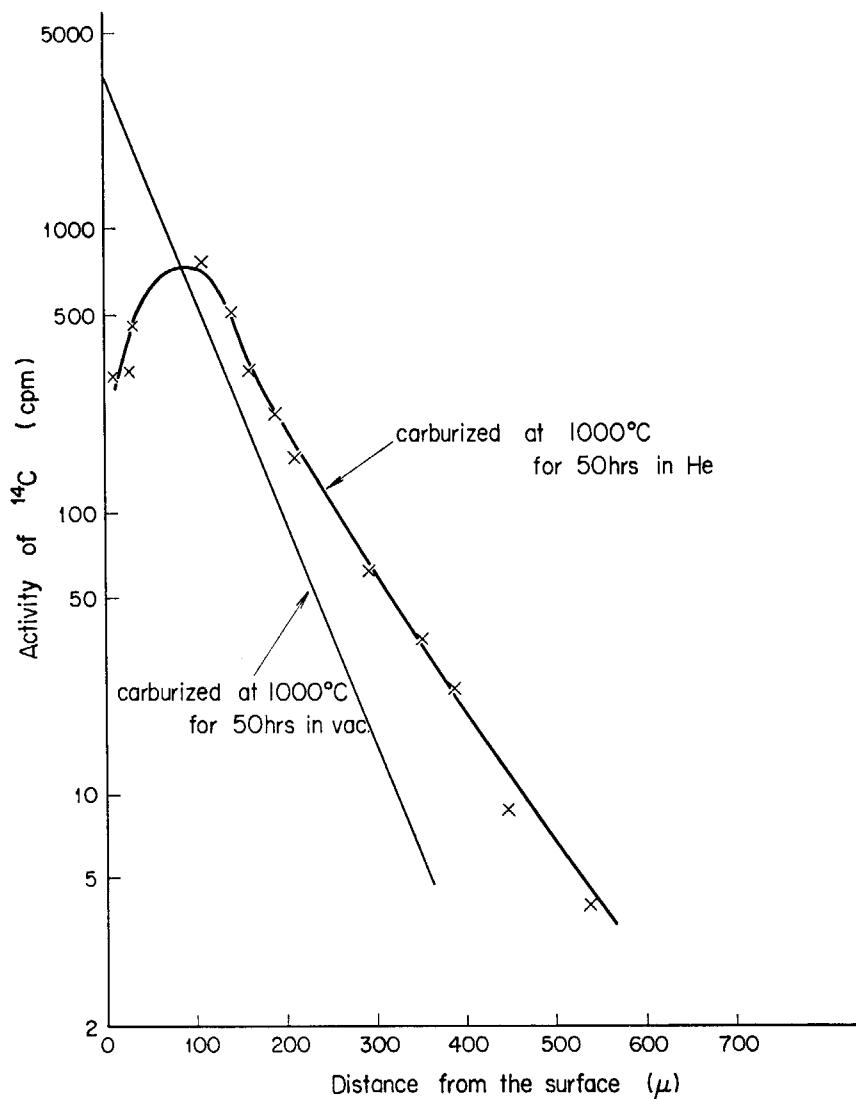
Photo. 4-1 に粗粒の Hastelloy X について行った、オートラジオグラフィを示す。

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ることができる。

なお、粗粒試料は細粒に比べ、粒界幅が広くなっているために、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。

#### 4.3.2 流動ヘリウム中浸炭実験

Fig. 4-8 に流動ヘリウム中で 1000°C, 50 hr 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

Fig. 4-8 Profiles of <sup>14</sup>C penetration in 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. 4-9 に 1000°C, 50~1000 hr 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. 4-2 に示した真空中、He 中の浸炭後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<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）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に、真空中 1000°C, 20 hr 浸炭させた試料について流動ヘリウム中 1000°C までの加熱を行い、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<sub>2</sub>, 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 hr 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 hr 加熱し酸化させた試料と、終始流動ヘリウム中で 1000°C, 50 hr 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. 4-10 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まで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

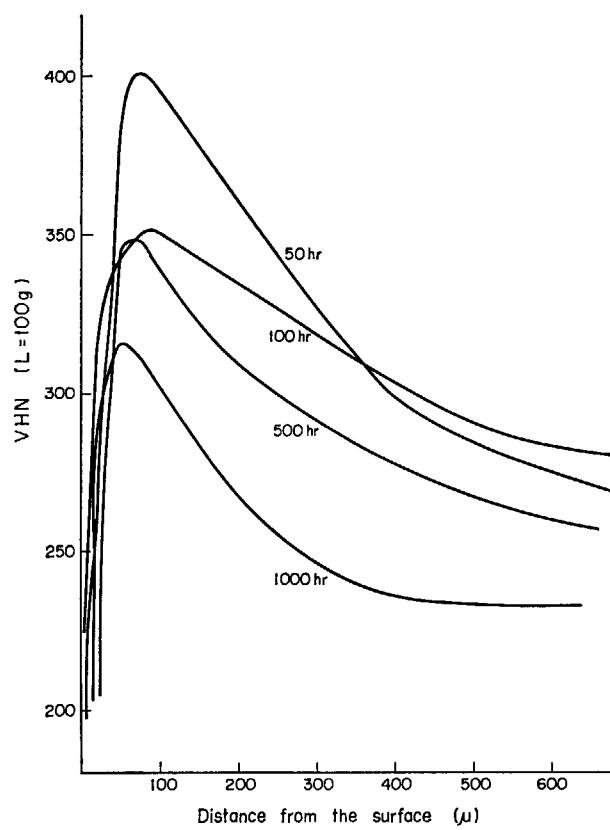


Fig. 4-9 Change of micro-hardness of Hastelloy X carburized at 1000°C for 50—1000 hours.

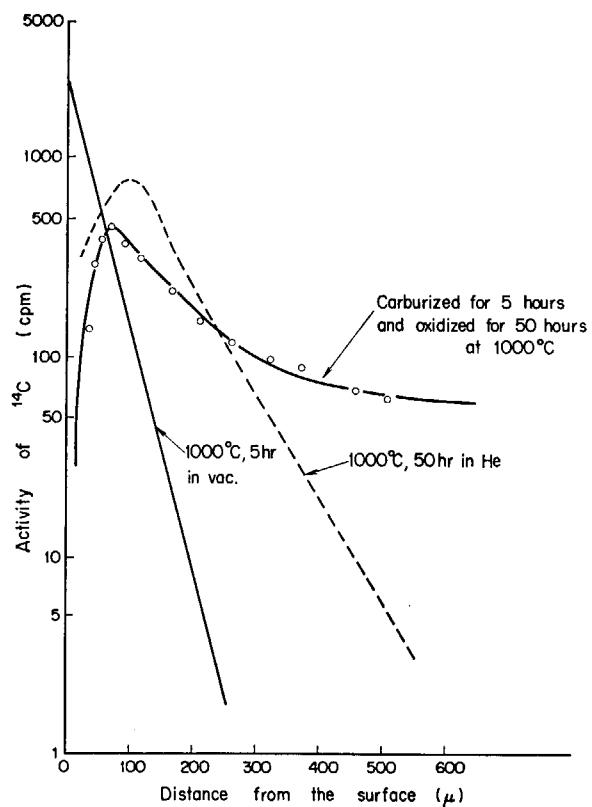


Fig. 4-10 Profiles of  $^{14}\text{C}$  penetration in Hastelloy X.

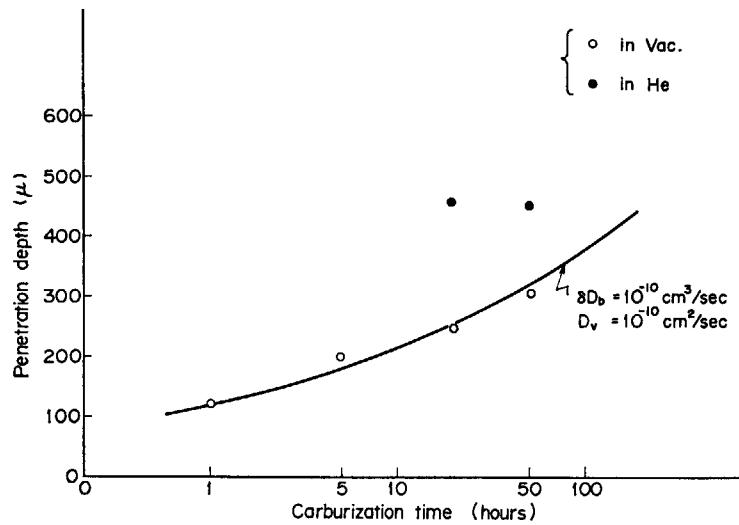
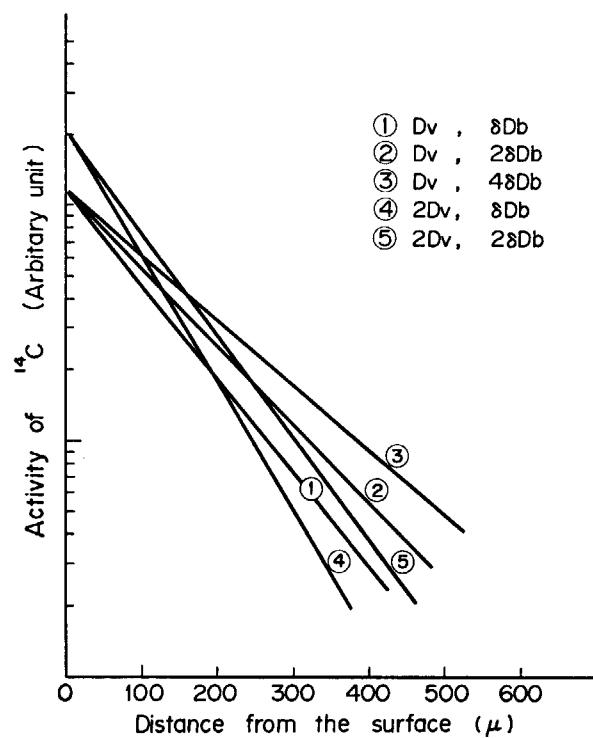


Fig. 4-11 Depth of penetration vs time for Hastelloy X at 1000°C.

Fig. 4-12 Penetration profiles for the various values of  $D_v$  and  $\delta D_b$ .

の表面をおおっているため、前者ほど酸化や酸素の拡散が進んでいないためと考えられる。

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 材のより深くまで浸炭しているのが観察されたが、さらにこの傾向は Fig. 4-11 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  $^{14}\text{C}$  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  $\delta D_b, D_v$  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ー的に選んだものである。なお、 $C, C_1$  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<sup>7)</sup> 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ていることからも、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、 $\delta D_b, D_v$  をパラメータにして、浸炭プロファイルを求めたのが Fig. 4-12 である。この図より  $\delta D_b/D_v$  比が増すに従がい、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、促進されるといえよう。

#### 4.3.3 酸化後浸炭実験

Fig. 4-13 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。 $^{14}\text{C}$  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  $\mu$  の所を谷に、内側になるに従がい、放射能強度は増加し、表面下約 90  $\mu$  の所をピークに、更に内側で減少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、4.3.2 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。

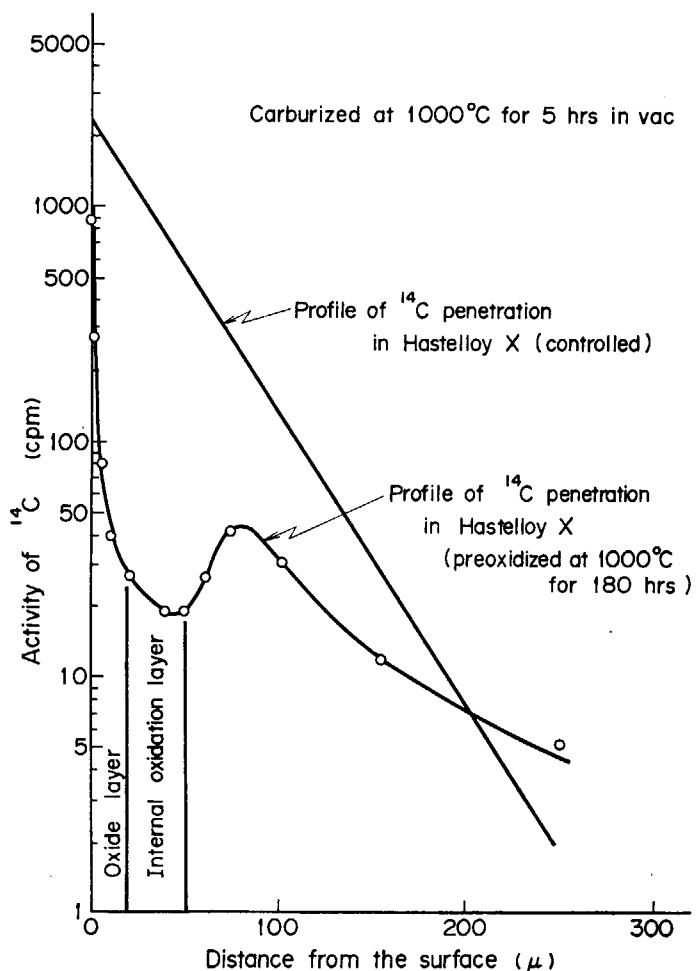


Fig. 4-13 Curves showing apparent penetration of  $^{14}\text{C}$  in prefilmed Hastelloy X.

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. 4-13**において注目すべき点として、表面下約 $50\mu$ から $90\mu$ にかけて、 $^{14}\text{C}$ 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 $50\sim 60\mu$ 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、Baerleckenら<sup>80)</sup>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<sup>72)</sup>はSUS 316, Incoloy 800及びNimonic 80 Aの3種の合金について、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、 $\text{CH}_4$ 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触れてはいない。

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

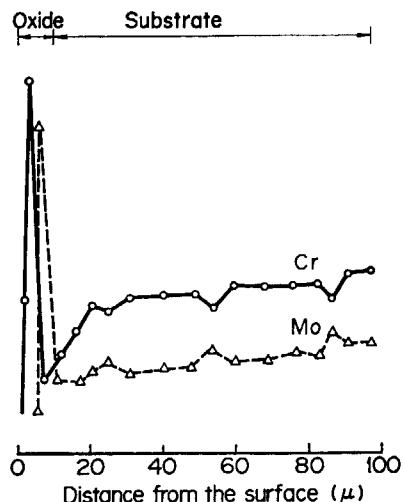


Fig. 4-14 X-ray micro analysis of Hastelloy X oxidized at  $1100^\circ\text{C}$  for 100 hours in helium.

**Fig. 4-13** 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 線マイクロアライザ分析結果によると、**Fig. 4-14** 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. 4-5** ~**Fig. 4-7** 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 $10\mu$ )について  $1000^\circ\text{C}, 50\text{ hr}$  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 $30\mu$ 、内部で約 $45\mu$ の結晶粒度であった他は、すべて約 $30\mu$ 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. 4-10** 中で示した真空中  $1000^\circ\text{C}, 5\text{ hr}$  浸炭後ヘリウム中で  $1000^\circ\text{C}, 50\text{ hr}$  酸化した試料の結晶粒度も約 $30\mu$ 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。

#### 4.4 結論

Hastelloy X とグラファイトとの両立性について、主として、 $^{14}\text{C}$ を含む炭素粉末を用いた RI トーレーサ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。

## 5. 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、高溫化、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、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ため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 とグラファイトの両立性の研究
2. Ta と  $\text{UO}_2$ , UC との両立性の研究
3. Hastelloy 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章では第3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  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  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  $W = \sqrt{Kt}$  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。 $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  各々に対する  $K$  の値と Ta-C 状態図における  $\text{Ta}-\text{Ta}_2\text{C}-\text{TaC}-\text{C}$  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、

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

(測定温度範囲  $1400^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ )

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

(測定温度範囲  $1800^\circ\text{C} \sim 2350^\circ\text{C}$ )

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

(測定温度範囲  $1800^\circ\text{C} \sim 2350^\circ\text{C}$ )

の値が得られた。

$D_{\text{Ta},\text{C}}^c$  の Arrhenius プロットにおいて、 $1800^\circ\text{C}$  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  $\text{Ta}_2\text{C}$  の  $\alpha \longleftrightarrow \beta$  変態の存在と関係があると考えられる。

第3章では Ta と  $\text{UO}_2$  ならびに UC との両立性の実験を行った。Ta- $\text{UO}_2$  の両立性に関しては、 $1400^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$  で  $5 \sim 50 \text{ hr}$  の温度・時間条件では両者は両立する。これは熱力学的に示すことができるが、ただ  $\text{UO}_2$  の nonstoichiometry 性に大きく依存する。Ta-UC については、 $800^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$  で  $2 \sim 50 \text{ hr}$  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、 $1400^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ hr}$  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。 $1600^\circ\text{C}$  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、 $1800^\circ\text{C}$  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 表面にあらかじめ形成させた 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- $\text{UO}_2$  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  $1400^\circ\text{C}$  以下では後者の方が大きく、 $1800^\circ\text{C}$  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  $1600^\circ\text{C}$  以下では前者が大きく、 $1800^\circ\text{C}$  以上では後者が大きくなっている。すなわち、 $1800^\circ\text{C}$  前後のある温度を境に 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2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  $1800^\circ\text{C}$  付近を境に変化することと何らかの関連があるのでないかと考えられる。

第4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  $^{14}\text{C}$  を使い、トレーサ法によって浸炭の研究を行った。真空中の実験では、 $^{14}\text{C}$  で浸炭させた Hastelloy X 中の浸炭プロファイルを、試料表面の  $^{14}\text{C}$  からの  $\beta$  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。 $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  での浸炭

プロフィルより、<sup>14</sup>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ィルより 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 2 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、100°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ため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 3 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ろう。

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、JMTR 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一燃料、金属一金属そして金属一グラファイトの反応・凝着防止のため金属表面に WC や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や ZrO<sub>2</sub> などのセラミックコーティングを施すこととその解決をはかり良好な結果を得ている<sup>⑥⑧⑨</sup><sup>⑩</sup>。

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。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたって終始、懇切な御指導と御鞭撻をいたいたいた大阪大学 佐野忠雄教授と日本原子力研究所企画室長 野村末雄博士に深く感謝致します。

本論文のまとめにあたり数々の有益な御助言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、同 孫 凤根助手に深甚の謝意を表します。

また、日本原子力研究所 照射第二課長 伊丹宏治氏 燃料工学部主任研究員 白石健介博士、物理部主任研究員 岩田忠夫博士をはじめ数多くの方々に御協力をいたいたいた。ここに、あつく御礼申しあげます。

## References

- 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) Fisher J.C.: *J. Appl. phys.*, **22**, 74 (1951).
- 7) Whipple R.T.P.: *Phil. Mag.*, **45**, 1225 (1954).
- 8) Suuoka T.: *Trans. Japan Inst. Metals*, **2**, 25 (1961).
- 9) Mimkes J. and Wuttig M.: *J. Appl. Phys.*, **41**, 3205 (1970).
- 10) 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).
- 11) Louis E. Toth : "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, 80 (1971).
- 12) Storms E. K.: "The Refractory Carbides" Academic Press, New York, (1967).
- 13) Gebhardt E., Fromm E., and Roy U.: *Z. Metallkde*, **57**, 682 (1966).
- 14) Resnick R., Steinitz R. and Seigle L.: *Trans. AIME*, **233**, 1915 (1965).
- 15) Fromm E., Gebhardt E. and Roy U.: *Z. Metallkde*, **57**, 808 (1966).
- 16) Brizes W.F.: *J. Nucl. Mater.*, **26**, 227 (1968).
- 17) Andriyevskiy R.A., Klimenko V.V. and Khromov Yu. F. *Fiz. Metal. Metalloved.*, **28**, 298 (1969).
- 18) Brizes W.F., Cadoff L.H. and Tobin J.M.: *J. Nucl. Mater.*, **20**, 57 (1966).
- 19) Fujikawa Y., Son P., Miyake M. and Sano T.: *J. Jpn. Inst. Met.*, **34**, 1259 (1970).
- 20) Kokon H., Son P., Miyake M. and Sano T.: *J. Jpn. Inst. Met.*, **37**, 1065 (1973).
- 21) Sarian. S. and Criscione J. M.: *J. Appl. Phys.*, **38**, 1794 (1967).
- 22) Adelsberg L.M., Cadoff L.H. and Tobin J.M.: *Trans. AIME*, **236**, 972 (1966).
- 23) Sarian S.: *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1637 (1972).
- 24) Adelsberg L.M. and Cadoff L.H.: *J. Amer. Cer. Soc.*, **51**, 213 (1968).
- 25) Resnick R. and Seigle L.: *Trans. AIME*, **236**, 1732 (1966).
- 26) Krikorian N.H. et al.: Proc. 3rd Int. Symp. High Temp. Tech., 17-20 (Sep. 1967).
- 27) Kingery W.D.: "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons Inc. New York (1960).
- 28) Damask A.C. and Dienes G.J.: Point Defects in Metals, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. N.Y. (1963)
- 29) Damask A.C.: Studies in Radiation Effects on Solids, Vol. 2, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. N.Y. (1967).
- 30) Dienes G.J. and Damask A.C.: *J. Appl. Phys.*, **29**, 1713 (1958).
- 31) Belle J.: "Uranium Dioxide", USAEC, U.S.A. (1961).
- 32) Perry K.J. et al.: "Fast Reactor Fuel Element Technology" ANS, 411 (1971).
- 33) Elkins P.E.: NAA-SR-7502 (1964).
- 34) Hebeisen J.C. et al.: BMI-1895 (1971).
- 35) Matzke A. and Höh, Hj.: *J. Nucl. Mater.*, **48**, 157 (1975).
- 36) Hoekstra H.R., Siegel S. and Gallagher F.X.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3237 (1970).
- 37) Benz R., Hoffmann C.G. and Rupert G.N.: *High Temp. Sci.*, **1**, 342 (1969).
- 38) Burnett S.J.: AERE-R-4657 (1969).
- 39) Efremova O.A. and Korba L.M.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **169**, 1123 (1966).
- 40) Byerley J.J.: AECL-1126 (CRFD-971), (1960).
- 41) Weinberg A.F. et al.: GA-3523, 69 (1962).
- 42) Seddon B.J.: TRG-842(R) (1964).
- 43) Schramm C.H. et al.: *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, **188**, 195 (1950).
- 44) Parthé E. and Pensler J.P.: *Trans. AIME*, **215**, 1070 (1959).
- 45) Benesovsky F. and Rudy E.: Zur Kenntnis der Systeme U-Zr (Hf, Nb, Ta)-C, Planseeber, Puluermet **9**, 65 (1961)
- 46) Allinson J.D.: AERE-R-4702 (1965).
- 47) Coen V., Hausner H., Kolbe H. et al.: "Ceramic Nuclear Fuels" Amer. Ceram. Soc. Inc., 147 (1969).
- 48) Batey W., Donaldson D.M. and Finlayson M.B.: TRG-1038(D) (1965).
- 49) Rand M.H. and Kubaschewski O.: The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh (1963).
- 50) Hagemark K. and Broli M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2837 (1966).
- 51) Glassner A.: ANL-5750 (1959).
- 52) Amato I. et al.: *J. Nucl. Mater.*, **19**, 190 (1966).
- 53) Holley, Jr. C.E. and Storms E. K.: Thermodynamics of Nuclear Materials IAEA, Vienna (1968).
- 54) 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).
- 55) Storms E.K.: Thermodynamics, IAEA, Vienna, **1**, 309

- (1966).
- 56) Schramm C. H., Gordon P. and Kaufmann A. R.: USAEC Report, AECD-2686 (1949).
- 57) Son P., Ihara S., Miyake M. and Sano T.: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30**, 1137 (1966).
- 58) Muraoka S., Itami H. and Nomura S.: *J. At. Energy Soc. Jpn.*, **14**, 580 (1972).
- 59) Bentle G. G. and Ervih G.: "Self-Diffusion of C and U in UC", AI-AEC-12726 (1968).
- 60) Facklmann J. M. and Moak D. P.: BMI-1818, 41 (1967).
- 61) Kuroda Y., Tanaka K., Suzuki M. and Akimoto Y.: *J. Nucl. Mater.*, **34**, 174 (1970).
- 62) Creagh J. W. R. and Drell I. L.: TID-7589, 30 (1960).
- 63) Chubb W. and Rough F. A.: TID-7589, 7 (1960).
- 64) Bowman M. G.: AECU-4303 (1959).
- 65) Christensen J. A.: HW-72031 (1963).
- 66) 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。
- 67) Gerds A. F. and Mallet M. W.: BMI-1261 (1958).
- 68) Muraoka S., Itami H. and Nomura S.: JAERI-M 6088, 高温ガス炉用耐熱材料の両立性, 第1報くっつき試験 (1975).
- 69) Skinner E. N., Mason J. F. and Moran J. J.: *Corrosion*, **16**, 593 t (1960).
- 70) English R. H.: Nace Conf., Paper No. 46 (1969), Houston, Texas.
- 71) Roberts D. I. et al.: Nucl. Mat. 19, conf-730801 (Aug. 1973).
- 72) 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 Engers., London.
- 73) Yoda R. et al.: 金材研報告 15, 228 (1972).
- 74) Anderson W. J. and Sneely G. V.: Atomic International (USA) Report, NAA-SR-5282 (1960).
- 75) Agarwala R. P., Naik M. C., Anand M. S. and Paul A. R.: *J. Nucl. Mater.*, **36**, 41 (1970).
- 76) Nishio G. and Shimokawa J.: *J. Nucl. Mater.*, **47**, 87 (1973).
- 77) Snyder R. B., Natesan K. and Kassner T. F.: *J. Nucl. Mater.*, **50**, 259 (1974).
- 78) Bokstein S. Z., Koshikin S. T. and Moroz L. M.: Paris Report (International Conf. on Radioisotopes in Scientific Research) 1, 232 (1957).
- 79) Kondo T.: private communication.
- 80) Baerlecken E., Lorenz K., Kranz E. and Schlegel D.: IAEA Vienna Symp. (1966).
- 81) Nomura S. et al.: Proc. of INCO Power Conf. (1972) Kyoto, Japan.
- 82) Murase H. et al.: Proc. of Japan-US HTR Safety Research (Sept. 1977) USA.