

氏 名	あら い てつ じ 荒 井 徹 治
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 0 年 3 月 2 5 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 原子核工学専攻
学 位 論 文 題 目	酸素を固溶した Ti, Zr, Hf の相転移とその物性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 平林 真
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真 東北大学教授 諸住正太郎 東北大学教授 本間 敏夫 東北大学助教授 小岩 昌宏 東北大学助教授 山口 貞衛

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

IV 族遷移金属 (Ti, Zr, Hf) はいずれも原子炉材料として有用な高融点金属である。とくに Zr 合金は核燃料被覆材として, Hf は制御材として実用に供され, また Ti も Nb, V などと共に重要な高速炉材料として注目されている。Ti, Zr および Hf は酸素と強い親和力を持ち, 安定な酸化物を作ると共に, 酸素を多量に固溶した侵入型合金を形成する。一般に水素や酸素などを含むことにより金属は著しく脆くなるので, 酸素の固溶はこれらの金属を実用材料として使用する場合に好ましくない影響を与える。材料科学, とくに原子炉材料工学の基礎的立場から考えると, これらの金属中に存在する酸素原子の存在状態や, それらの二元合金系の諸物性を明らかにすることは非常に重要な課題である。

本論文はTi-O, Zr-OおよびHf-O系の固溶体合金に関して行った総合的な研究結果をまとめたものである。これらの二元系には20~30 at%の酸素濃度におよぶ一次固溶体相があり、酸素原子は金属の最密六方格子の八面体格子間位置を占有し、比較的低温では規則的に配列しているが、温度が高くなると共に規則-不規則転移を起こし、高温では不規則配列となる。本研究の主な目的はこのような相転移に伴う酸素原子の挙動を明らかにすること、および酸素の濃度と配列の変化が合金の諸物性におよぼす効果を解明することにある。

## 第2章 実験方法

この章では試料の作製法、X線、電子線および中性子回折法、熱容量、電気抵抗、帯磁率および光電子分光の測定方法について記してある。本研究の特徴は単結晶を作製し、これを用いて電気抵抗の異方性や中性子回折強度の温度変化を詳しく測定したことにある。

## 第3章 Ti-O系, Zr-O系およびHf-O系侵入型合金の構造と相転移に関する研究

### § 3.1 Ti-O系

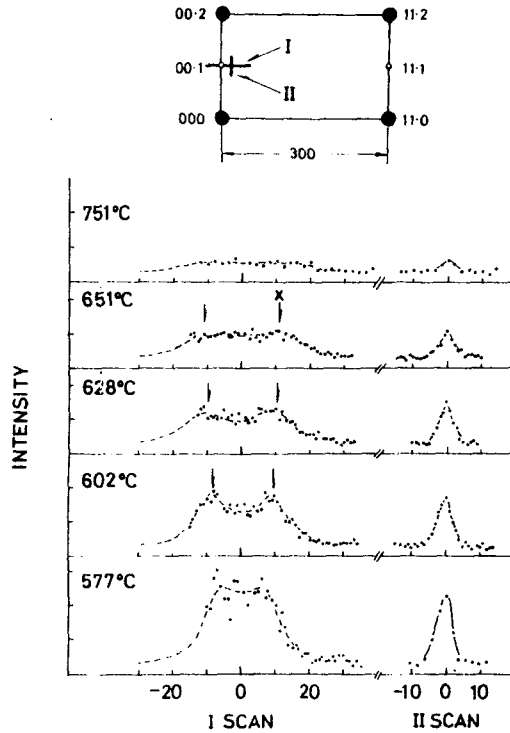
従来の研究ではっきりしていなかった高酸素濃度域 ( $0.4 \leq O/Ti < 0.5$ ) における規則-不規則転移を明らかにすることと、転移温度以上における酸素原子の短範囲規則配列状態を知ることが主な目的として研究を行い、以下の結果をえた。

- (1) 中性子回折実験および電気抵抗測定により、高酸素組成域の規則構造とその転移温度を決定し、 $O/Ti \geq 0.4$  では酸素濃度の増加と共に転移温度は約600℃から950℃まで急激に高くなることがわかった。
- (2) 転移温度 ( $T_c = 574^\circ\text{C}$ ) 以上から水中に焼入れた  $TiO_{0.42}$  単結晶のX線回折写真から、 $h-k=3m$ ,  $l=2n+1$  ( $h, k, l$ : 最密六方格子の逆格子の指数,  $m, n$ : 整数) の逆格子点の周りには  $c^*$  軸に垂直方向に円盤状に広がる散漫散乱が存在することを見出し、さらに  $0.1$  逆格子点の周りの散漫散乱強度分布の温度変化を中性子回折実験により詳細に調べた。その結果を図1に示す。二つの強度の極大 ( $h=k \simeq \pm \frac{1}{30}$ ,  $l=1$ ) が認められ、その間隔は温度上昇と共に徐々に広がり、またピークの強度は温度上昇と共にほぼ  $(\frac{T-T_c}{T})^{-1}$  に比例して減少する。

このような事実は  $T_c$  より200℃も高温まで酸素原子の配列に規則性が存在することを示している。すなわち酸素原子は八面体格子間位置を  $c$  軸方向の一つおきに占有し、酸素原子と空格子点との一次元的な規則配列が比較的長範囲に保たれていると考えられる。図1の強

図1. 00・1 逆格子点近傍の散漫散乱強度分布の温度変化。

(I): 00・1と11・1逆格子点を結ぶ線上の強度分布。矢印は強度分布が極大値を示す位置(X)を表わす。(II): X点をとおりc\*軸に平行方向の強度分布。横軸の単位は000と11・0逆格子点の間隔を300等分した大きさである。



度分布をフーリエ逆変換し、このような一次元的な規則配列相互間の相関を求めた結果、酸素原子-空格子点の規則配列はc軸に垂直な方向に $2.5 \sim 1.8 \text{ \AA}$ の周期で $\frac{c_0}{2} \langle 00 \cdot 1 \rangle$ のずれ(逆位相境界)を起していることが明らかになった。

### § 3.2 Zr-O系

- (1) 熱容量、電気抵抗測定などにより固溶体の全組成域にわたる規則-不規則転移を研究した。その結果、種々の規則構造から不規則状態への転移温度、および相転移に伴う内部エネルギーとエントロピー変化を定量的に求めた。
- (2)  $O/Zr \approx 0.16 - 0.20$ の組成域には $ZrO_x$ 型構造と $TiO_{1/6}$ 型構造とが均一に混ざり合った新しい規則構造 $ZrO_{1/6}$ 型が形成されることを、電子線および中性子回折実験により初めて見出した。酸素濃度が減少するにつれて $ZrO_x$ 型から $TiO_{1/6}$ 型へと連続的に変化し、 $O/Zr = 0.18$ では $ZrO_x$ 型と $TiO_{1/6}$ 型がほぼ1:2の比で混ざり合っていることがわかった。(図2参照)

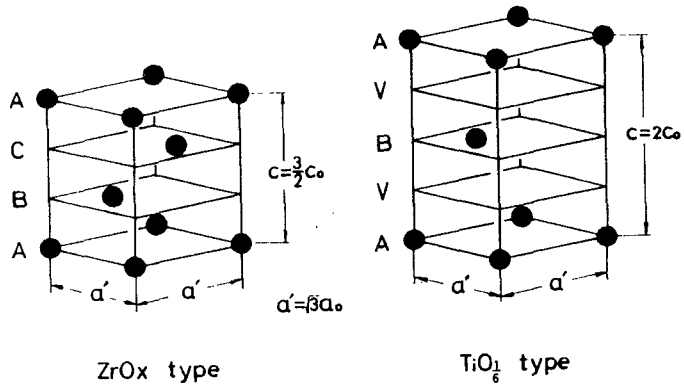


図 2. ZrO<sub>x</sub> 型規則構造と TiO<sub>1/6</sub> 型規則構造

● : 酸素原子の占有する位置, A, B, C : それぞれ超格子の  $00$ ,  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}$  の位置に酸素原子が存在する面, V : 酸素原子が入らない面。

### § 3.3 Hf-O系

中性子回折, 熱容量および電気抵抗測定により,  $O/Hf = 1/6$  を境にして  $HfO_{\frac{1}{6}-}$  型および  $HfO_{\frac{1}{6}+}$  型の規則配列が形成されることを見出し, それらの規則-不規則転移に伴う内部エネルギー, エントロピー変化を求めた。また  $HfO_{\frac{1}{6}-}$  型から  $HfO_{\frac{1}{6}+}$  型構造への酸素原子配列の変化が連続的に起こることを電子回折により明らかにした。

これらの Ti, Zr および Hf 中における酸素原子の規則配列は, それぞれの組成で酸素原子が互になるべく離れて配列し, とくに c 軸方向には隣接原子対を生じない配置をとり, 転移点以上の高温においてもその傾向はかなり強く残っていることが明らかにされた。

## 第 4 章 Ti-O系合金の電子構造に関する研究

この章では Ti-O系合金の帯磁率, 光電子分光および電気抵抗の測定結果について述べ, 電子構造について検討した。

### § 4.1 帯磁率

帯磁率の測定結果の一例を図 3 に示す。帯磁率は温度にほぼ比例して増加し, 規則状態の方が不規則状態に比べて小さい値を示す。この合金系のフェルミエネルギー ( $E_F$ ) は状態密度曲線 ( $N(E)$ ) の凹部に存在すること, また  $N(E_F)$  は規則状態に比べ不規則状態の方が大きいことがわかった。これらの結果は電子比熱の実験結果と良く一致する。

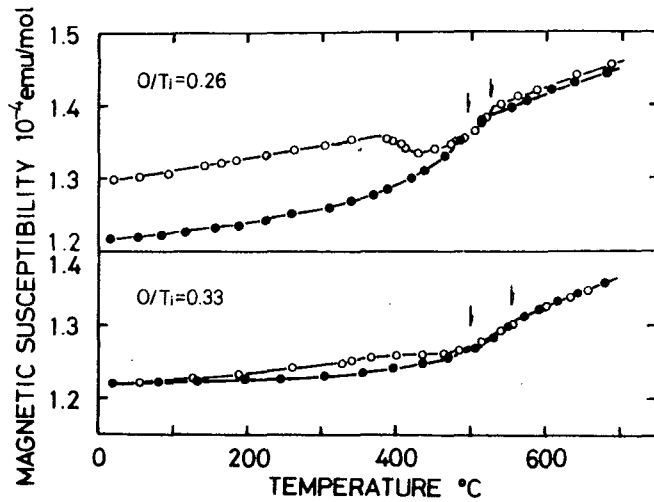


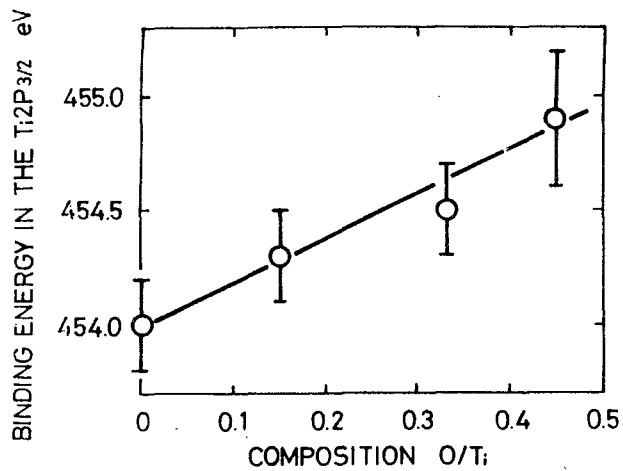
図3. Ti-O系合金の帯磁率-温度曲線

● : 規則化した試料, ○ : 620℃から水中に焼入れた試料,  
 ↓ : 転移温度。

#### § 4.2 光電子分光 (ESCA)

光電子分光の実験によって, Tiの内殻の2P準位は酸素濃度の増加と共に結合エネルギーの大きい側にずれることが明らかにされた。図4に2P<sub>3/2</sub>準位の結合エネルギーの組成依存性を示す。

図4. Ti 2P<sub>3/2</sub>準位の結合エネルギーの組成依存性。



を示す。このことからTiの伝導帯の電子の一部は酸素原子の周りに引きつけられ,酸素の2P電子と結合状態を作っていると解釈された。

### § 4.3 電気抵抗

電気抵抗の温度係数は温度上昇と共に小さくなる傾向を示し、転移点近傍では抵抗は急激に増加あるいは減少を示す。図5に単結晶試料による測定結果の例を示す。

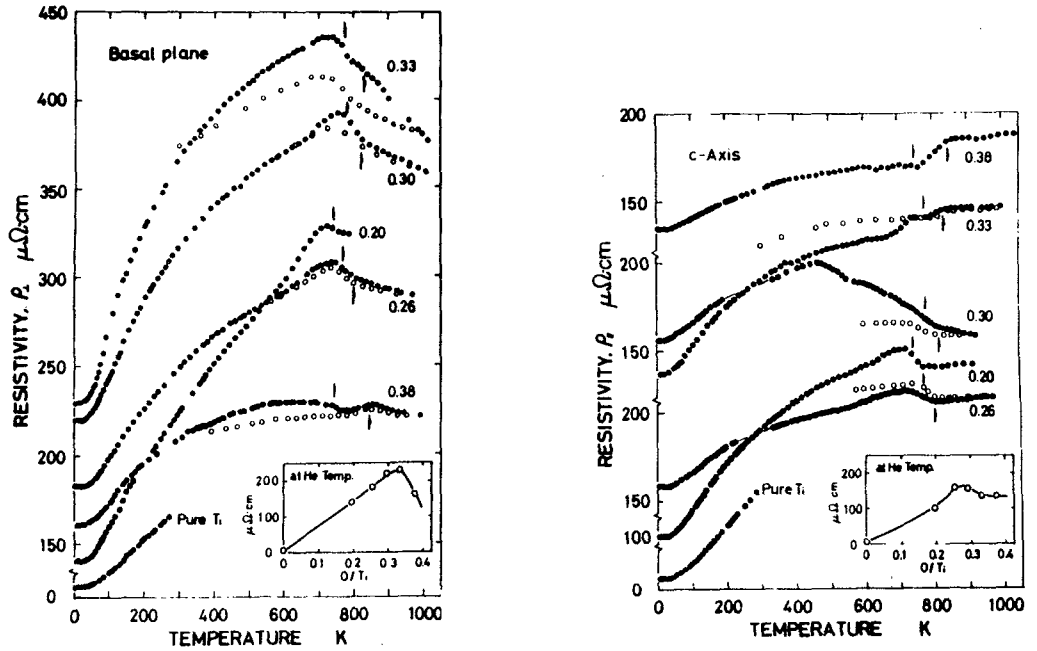


図5. Ti-O系合金単結晶の電気抵抗の温度変化

$\rho_{\perp}$  : c軸に垂直方向(左図)

$\rho_{\parallel}$  : c軸に平行方向(右図)

● : 昇温, ○ : 冷却曲線,  $\uparrow, \downarrow$  : 転移温度,

図中の数字は組成比, O/Ti。

O/Ti = 0.20以上の高酸素濃度域では、c軸平行方向の比抵抗( $\rho_{\parallel}$ )とそれに垂直方向の比抵抗( $\rho_{\perp}$ )は非常に異った変化を示す。これらの挙動は伝導電子のバンド間散乱、および酸素原子の配列変化に伴う効果(伝導電子の散乱確率および伝導に寄与する有効電子数の変化)を考慮することにより定性的に説明することができた。

以上の実験結果を矛盾なく説明できるTi-O系合金の状態密度曲線を提案した。

## 第 5 章 総 括

本研究で得た主な結果は、大要次のとおりである。

- (1) Ti-O系の高酸素濃度域における規則-不規則転移点を明らかにし、また散漫散乱強度の測定により転移温度以上における酸素原子の配列分布の状態を明らかにした。
- (2) Ti-O系合金の酸素濃度および配列変化に伴う諸物性（帯磁率、内殻準位の結合エネルギー、電気抵抗）の変化、とくに電気抵抗の異方性を詳しく研究し、Ti中に存在する酸素の電子状態に関して新しい知見をえた。
- (3) Zr-O系では固溶域全般にわたる規則-不規則転移を研究し、また $ZrO_{1/6}$ 型規則構造を新たに見出し、その解析を行った。
- (4)  $HfO_{1/6}$ 近傍の酸素原子の規則配列の組成依存性と温度変化を明らかにした。

## 審査結果の要旨

チタン、ジルコニウム、およびハフニウムは優れた特性をもつ高融点金属であるが、なかでも、ジルコニウムとハフニウムは原子炉材料として極めて重要な用途をもっている。これらの金属はいずれも酸素と強い親和力を持ち、安定な化合物を形成するとともに、広い組成領域にわたり侵入型一次固溶体を作る。酸素の固溶は、一般に金属を脆化させ実用材料に好ましくない影響をあたえるが、金属結晶中に存在する酸素原子の挙動に関しては、従来不明な点が多く、その解明は材料の基礎研究として重要な課題になっている。

本論文は、チタン、ジルコニウム、およびハフニウムと酸素との一次固溶体における相転移とその物性に関して詳しく研究した結果をとりまとめたもので、全篇5章よりなる。

第1章は序論で、本研究の意義と目的について述べ、これらの金属と酸素との二元系に関する従来の研究を概括している。

第2章は、実験方法についての記述である。本研究の一つの特徴は、高周波帯溶融法により作製した単結晶試料を用いている点にある。

第3章では、上記三つの系の結晶構造と相転移に関する研究果を述べている。すなわち、チタン-酸素系については、単結晶の中性子回折強度の温度変化を測定し、稠密六方金属格子中に存在する酸素原子の規則-不規則転移の過程を明らかにしている。さらに、転移点以上に現われる散漫散乱を解析し、酸素原子の配列分布に関する相関を定量的に求めたことは、とくに重要な知見である。またジルコニウム-酸素系およびハフニウム-酸素系に関する電子線および中性子線回折法により、規則構造  $Zr_3O$  ならびに  $Hf_3O$  の存在を新たに見出し、従来不明であった酸素原子の配列状態を解明している。さらに、それらの規則-不規則転移にともなう電気抵抗および熱容量の変化を測定し、相転移の機構を明らかにしている。

第4章は、チタン-酸素系の諸物性に関する実験結果と、それに対する考察をまとめたものである。すなわち、広い組成ならびに温度範囲にわたる電気抵抗、帯磁率、および光電子分光の実験結果にもとづいて、これら三つの系の電子構造と、酸素の存在状態について新しい提案を行っている。とくに、単結晶試料の電気抵抗の組成および温度依存性には、著しい異方的変化があることを見出し、この事実は上に提案したモデルでよく説明できることを示している。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文は、チタン、ジルコニウム、およびハフニウム中に固溶した酸素の配列分布に関する相転移と、これらの二元系の示す基礎的な物性に関して、多くの新しい知見を加えたもので、原子炉材料工学ならびに材料科学の進歩に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。