

氏 名	ひら が けん じ 平 賀 賢 二
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和51年1月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和40年3月 東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	バナジウム-酸素およびバナジウム-炭素系侵入型 化合物の結晶構造に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真 東北大学教授 本間 敏夫 東北大学教授 諸住 正太郎 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学助教授 山口 貞衛

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

バナジウムは、高速中性子炉用核燃料被覆材として、さらに最近は核融合炉用材料として注目されている将来性の高い金属である。しかし実用材料の開発にはなお多くの問題がある。例えば高速中性子炉の核燃料被覆材として用いる場合は、燃料の種類によっては、燃料との反応により酸化物あるいは炭化物が形成されたり、又冷却材に接する表面では、冷却材に含まれる微量の酸素による酸化の問題が生じる。また同様に、核融合炉用材料に用いる場合は、ブランケット材料との反応による酸化や炭化の問題が生じる。

酸素や炭素は、バナジウム中に侵入型不純物として固溶し、さらに高濃度においては各種の侵

入型化合物を形成するが、これら固溶体や化合物中での酸素や炭素原子の配列分布状態あるいは動的な挙動および平衡状態図など、基礎的な問題において、未だ明らかでない点が多く残されている。本研究は、これらの点を明らかにするためV-OおよびV-C系の侵入型化合物の結晶構造を解明することを目的として行ったものである。

第2章には、V-OおよびV-C系に関する従来の研究を要約してある。

### 第3章 実験方法

試料は、純バナジウム(99.8%)と $V_2O_5$ および原子炉用グラファイト粉末を所定の割合に混合し、アルゴン雰囲気中でタングステン電極を用いた非消耗型アーク溶解炉で溶解して作った。

各試料について行った実験方法は下表に示す通りである。

試料 組成O/V又はC/V相	電子顕微鏡 および電子回析	X線回析		比熱測定
		粉末	単結晶	
V-O系 { 0 ~ 0.12 ( $\alpha, \alpha'$ ) 0.15 ~ 0.30 ( $\beta'$ ) 0.44 ~ 0.60 ( $\gamma$ )	○	○	—	○
	○	○	○	○
	○	○	—	—
V-C系 { 0.49 ~ 0.53 ( $V_2C$ ) ~ 0.66 ( $\zeta$ ) 0.70 ~ 0.88 ( $VC_{1-x}$ )	○	○*	—	—
	○	—	—	—
	○	—	—	—

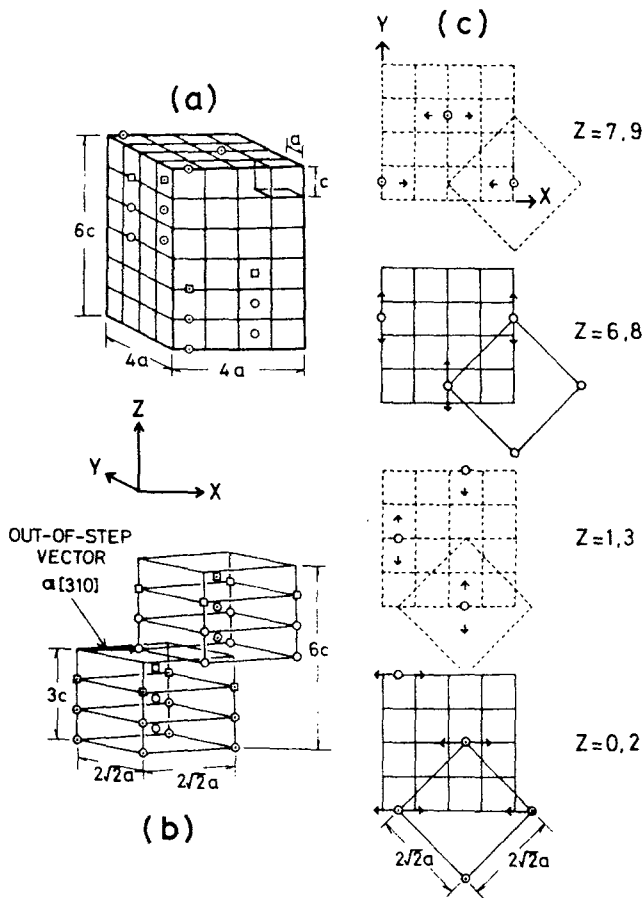
\* 高温X線回析

第4~10章は実験結果であり、その前半(第4~7章)ではV-O系について、後半(第3~10章)ではV-C系について詳記してある。

### 第4章 $V_{12}O - V_8O$ ( $\alpha'$ 相) 結晶構造

従来の研究によって、 $\alpha'$ 相は、室温で組成比O/V=0.09~0.13の均一領域を有し、金属格子は軸比c/aが1より小さな体心正方構造をとることが明らかにされていたが、酸素原子配列に関しては不明であった。

本研究において、 $\alpha'$ 相は、 $V_{12}O - V_8O$  規則構造(1図)をとることが明らかになった。この規則構造の単位胞は、金属格子の $4 \times 4 \times 6$ 倍であり、酸素原子は、体心正方金属格子のxおよ

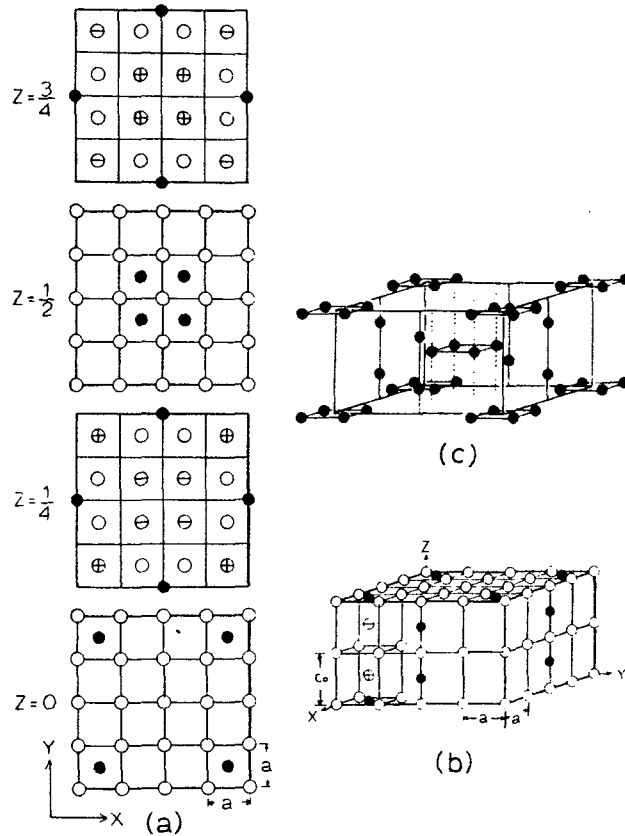


1 図  $V_{12}O-V_8O$  規則構造。 $V_{12}O$ 構造の酸素原子は白丸で、 $V_8O$ 構造の余分な酸素原子は四角で示してある (⊙□：x位置，○□：y位置)。(b)は酸素原子の配列を示してある。(c)はZ軸に垂直な面上の酸素原子配列を示している。この図の矢印は金属原子の変位を示す。

びy型の八面体格子間位置を規則的に占有している。この規則構造において、低酸素濃度側 ( $V_{12}O$ ) では、2つの酸素原子が同じ型の八面体格子間位置に間隔  $c$  で連らなって配列するが (1 図の白丸)、高酸素濃度側 ( $V_8O$ ) では3つの酸素原子が並んで配列する (1 図の白丸と四角)。これらの原子列は、格子歪を小さくする様に、互に最も離れて位置し、さらにこの配列がZ軸にそって間隔  $3c$  で out-of-step をおこしている (1 (b) 図)。酸素原子に隣接する2コの金属原子は、(c) 図の矢印で示した様に、正規の格子位置からxおよびy軸にそって、 $0.28 \text{ \AA}$  (格子定数  $a = 3.18 \text{ \AA}$  の9%) 変位している。

## 第5章 $V_{16}O_{3\pm x}$ ( $\beta'$ 相) の結晶構造

従来の研究によれば、 $O/V = 0.15 \sim 0.30$  の組成領域には、Fe-C系のマルテンサイトと同



2図  $V_{16}O_3$  規則構造。白丸はバナジウム原子，黒丸は酸素原子。(a)はZ軸に垂直な4枚の面を示す。酸素原子に隣接した金属原子の内、 $\ominus$ および $\oplus$ で示した原子は、それぞれ紙面より下側および上側に変位している。(c)は酸素原子のみを示す。

じ原子配列をとる，軸比  $c/a$  が1より大きな体心正方構造の $\beta$ 相が低温まで存在すると考えられていた。しかし，本研究によって，この組成領域の約400℃以下に新しい規則相が存在することを見だし， $\beta'$ 相と名付けた。

この $\beta'$ 相の金属格子は， $\beta$ 相と同じく，軸比  $c/a$  が1より大きな正方構造であり，酸素原子は， $z$ 型の八面格子間位置を規則的に占有している。この規則構造は，体心正方金属格子 ( $c/a > 1$ ) の  $4 \times 4 \times 2$  倍の体心正方単位胞をとる  $V_{16}O_3$  構造 (2図) を基本とするが，組成変化に伴ない，大きさの異なる単位胞の構造が混在している。

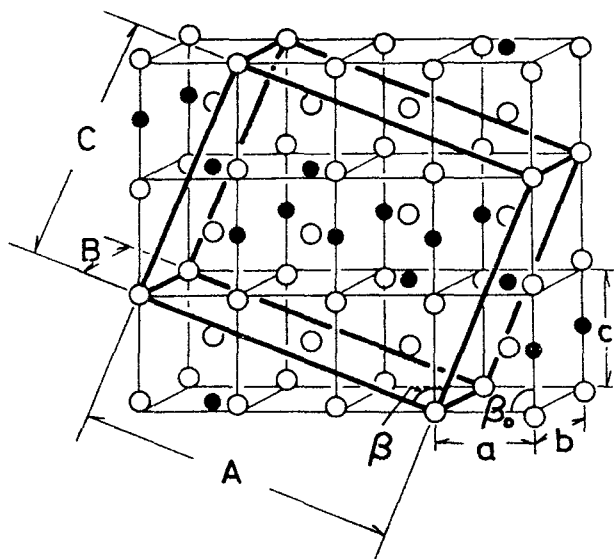
$V_6O_3$  規則構造において、酸素原子は、Z軸に垂直な平面上に、間隔  $a$  で二次元的に並んだ4つの酸素原子集団が規則的に配列している (2(c)図)。またこの集団化した酸素原子に隣接した金属原子は、正規の格子位置からZ軸にそって押し出されており、その変位量は、 $0.26\text{\AA}$  (平均的な格子定数  $c = 3.35\text{\AA}$  の約8%) である。

## 第6章 V-O系の $\alpha'$ および $\beta'$ 相の相変態

低温で安定な $\alpha'$ 、 $\beta'$ 両規則相を加熱すると、それぞれ約500℃および400℃で相変態を起し酸素原子が不完全な規則配列をもつ $\beta$ 相になることを見だし、従来の状態図を修正し、 $O/V = 0 \sim 0.3$  領域の部分平衡状態図を提案した。

## 第7章 $V_7O_{3+x}$ ( $r$ 相)の結晶構造

従来の研究によって、 $r$ 相は、室温で $O/V = 0.45 \sim 0.53$ の均一領域を有し、金属格子は体心正方金属格子 ( $c/a > 1$ ) からわずかにゆがんだ単斜晶となることが報告されていたが、酸素原子の配列は決定されていなかった。



3図  $V_7O_3$  規則構造。  
白丸はバナジウム原子、  
黒丸は酸素原子。

本研究により、 $r$ 相の低酸素濃度側の酸素原子は、3図に示した $V_7O_3$ 規則構造をとることが明らかになった。この規則構造は、格子定数 $A = \sqrt{9a^2 + c^2 + 6ac \cdot \cos\beta_0} \approx 9.5 \text{ \AA}$ ,  $B = b \approx 2.9 \text{ \AA}$ ,  $C = \sqrt{a^2 + 4c^2 - 4ac \cdot \cos\beta_0} \approx 7.7 \text{ \AA}$ ,  $\beta = \cos^{-1}[(2c^2 - 3a^2 + 5ac \cdot \cos\beta_0) / A \cdot C] \approx 90.8^\circ$  ( $a = 2.94 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.55 \text{ \AA}$ ,  $\beta_0 = 90.26^\circ$ : 金属格子の格子定数)を持つ単斜構造で、その単位胞には $2V_7O_3$ で表わされる原子が含まれる。この構造内の酸素原子に隣接した2コの金属原子は、正規の位置から $0.27 \text{ \AA}$ だけ上、下に変位している。

この相の高酸素濃度側には、特定の格子間位置を過剰な酸素原子が統計的に占有した、 $V_7O_{3+x}$ 規則構造が存在する。この規則構造は、 $V_7O_3$ 構造の格子定数の $1 \times 2 \times 2$ 倍の単位胞をもち、 $V_7O_3$ 構造と同じ配列をとる基本胞と、過剰な酸素原子を余む $V_7O_{3+2x}$ 基本胞が組合さって出来た構造である。

## 第8章 $V_2C$ の結晶構造

従来の研究者により、 $V_2C$ の結晶構造に関して、 $\zeta - Fe_2N$ ,  $\zeta' - Fe_2N$ および $\epsilon - Fe_2N$ 型の3種類の規則構造が提出されていたが、それらの構造がどのような温度範囲に安定に存在するか、またそれらの規則構造の関係がどうなっているかなど、明らかでなかった。

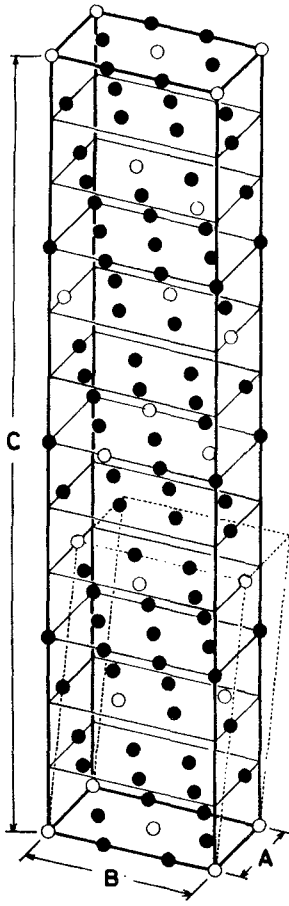
本研究により、 $V_2C$ の低温相は、 $\zeta - Fe_2N$ 型炭素配列に、金属原子の規則的な変位を伴った構造で、空間群 $Pbcn$  ( $NO, 60$ )、格子定数 $A = c$ ,  $B \lesssim 2a$ ,  $C = \sqrt{3}a$ の斜方構造であることが明らかになった。この規則構造は、約 $900^\circ\text{C}$ で炭素原子の規則-不規則変態を起こすこと、および高温より急冷した状態では、 $\epsilon - Fe_2N$ 型構造と良く似た短範囲規則構造をとっていることを見いだした。

## 第9章 $\zeta$ -相炭化物の結晶構造

本研究で、 $\zeta$ -相炭化物は、 $12R$  ( $12R$ とは $ABCACABCBCAB$ の12枚の最密原子面を周期とした構造である)の長周期積層構造をとることを確認した。さらに、電子回折において、新しく、炭素原子の規則配列によると思われる反射を観測した。

## 第10章 $VC_{1-x}$ の低温規則の結晶構造

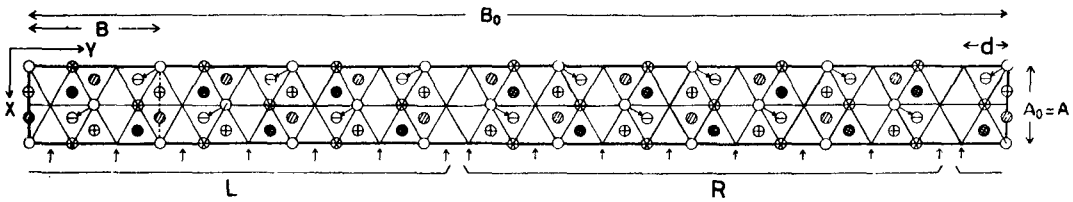
$VC_{1-x}$ 相の組成 $C/V = 0.83$ 付近の低温領域に存在する $V_6C_5$ 規則構造に対しては、VenablesらおよびBillinghamらにより、2つの異なる構造モデルが提出されていた。



本研究の結果は、Billingham らの提出した構造モデルと一致した。この構造は12枚の最密炭素原子面を周期とし、炭素はその一枚おきに存在する(図4)。

さらに  $V_6C_{5+x}$  ( $0 < x < 0.045$ ) 組成領域に、組成比  $V_{6n+2}C_{5n+2}$  で表される規則構造を見だし、その原子配列を明らかにした。これは、 $V_6C_5$  規則構造の左右対称像の関係にある2種類の領域が交互にならんだ長周期構造である(5図)。それらの領域の境界には、空孔の存在しない2枚の炭素原子面があるので、炭素濃度は  $V_6C_5$  よりやや高くなっている。この長周期構造は、不定比化合物において現在まで見いだされている欠陥構造とは異なる、新しいタイプのものである。

4図  $V_6C_5$  規則構造。金属原子を省略して、炭素原子(黒丸)および炭素空孔(白丸)で示してある。



5図  $V_{6n+2}C_{5n+2}$  ( $n = 7$ ) 規則構造。炭素空孔のXY面への投影で示してある。 $V_6C_5$  構造の右手系(R)と左手系(L)の配列によって出来ている。垂直な矢印は、空孔の存在しない炭素原子面を示す。

## 第 11 章 考察と総括

V-O および V-C 系の実験結果の総合的な考察により、次の点が明らかになった。

最密六方および面心立方構造の八面体格子間位置を占める侵入原子は、互いになるだけ遠くに位置する傾向がある。それに比して、体心立方構造の八面体格子間位置に侵入した原子は、それによって生じた一軸性歪みの主軸に垂直な平面上に、集団化する傾向がある。

なお上記の研究は大要次の論文として刊行された。

Trans. Japan Inst. Met., <b>16</b> (1975), 431 .....	第 4, 6 章
J. Phys. Soc. Japan, <b>34</b> (1973), 965 .....	第 5 章
J. Solid State Chem., <b>14</b> (1975), 217 .....	第 7 章
Phil. Mag., <b>27</b> (1973), 301 .....	第 10 章



## 審査結果の要旨

バナジウムは、すぐれた諸特性のゆえに、高速中性子炉用核燃料被覆材あるいは核融合炉壁材料として注目されているが、その実用化には、多くの問題を解明する必要がある。とくに、酸素や炭素との強い親和力のために、バナジウムは核燃料や冷却材、あるいはブラケット材と容易に酸化、炭化反応をおこすので、バナジウム-酸素系、バナジウム-炭素系の基礎的性質を知ることには、原子炉材料の開発に非常に重要である。著者はこのような観点から、バナジウムの酸化物、炭化物の結晶構造とその相平衡を、種々の方法を用いて研究してきた。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全篇11章よりなる。

第1章は序論で、本研究の目的と意義を述べている。第2章では従来の研究を概括し、問題点を指摘し、第3章では、本研究に用いた試料の作製法と、実験方法を述べている。

第4章および第5章では、酸素濃度の低い領域に形成される $V_{12}O$ および $V_{16}O_3$ の結晶構造をそれぞれ解明している。前者の単位格子は体心正方金属格子の $4 \times 4 \times 6$ 倍で、16個の酸素原子が八面格子間位置に複雑に配列した構造を提示している。とくに、後者の存在は著者によって初めて見出されたもので、格子定数 $a = 12.0 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.6 \text{ \AA}$ の正方格子中に12個の酸素原子が規則的に配列していることを明らかにしている。

第6章では、上記2つの侵入型酸化物が約 $400^\circ\text{C}$ で相変態をおこすことを見出し、新しい平衡状態図を提案している。これは結晶構造の解明とともに、バナジウムの酸化過程を理解する上に有用な成果である。

第7章では、単斜構造の化合物 $V_7O_3$ と $V_7O_{3+x}$ の複雑な原子配列を解析し、最隣接金属原子間の弾性ひずみエネルギーを最小にする配列が実現していることを指摘している。これは多くの侵入型化合物の成因に関する重要な知見といえる。

第8章および第9章は、それぞれ、 $V_2C$ および $V_4C_3$ に関する研究結果である。前者は $900^\circ\text{C}$ 以下で斜方晶 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times c$ 型構造を、また後者のバナジウム原子は $12R$ 型の長周期積層構造をもつことなど興味ある事実を確かめている。

第10章では、従来不明確であった $V_6C_5$ と $V_8C_7$ の構造を確定するとともに、中間組成に $V_6C_5$ 構造から導かれる特殊な長周期欠陥構造が存在することを新たに見出している。

第11章は、えられた成果の総括である。

以上要するに、本論文はバナジウム-酸素およびバナジウム-炭素系における一連の侵入型化合物の存在領域を明らかにするとともに、従来不明であった複雑な結晶構造を解明し、これら二元系の基礎的性質に関して、多くの重要な知見を加えたもので、原子炉材料工学の発展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。