

## ラジエーション・コロージョン

## 本 間 禎 一

放射線照射を伴うとき、コロージョン現象がどのように変化するか。速度論的に、律速段階になる過程は影響をうけるのか。平衡論的にどんな変化が可能なのか。これらの問題をコロージョンの素過程をたどりながら概観し、さらに将来の研究指針を探ってみた。

## 1. ラジエーション・コロージョンとは

放射線照射のもとで金属材料の腐食現象はどのような影響をうけるのだろうか。

放射線の種類で、量で、あるいはエネルギーで一般的にどんな差異があるのだろうか。

このような問題を扱うのがラジエーション・コロージョン (radiation corrosion) とよばれる学問である。

この領域の研究の歴史はきわめて新しく、組織的な出発は第二次大戦後といえる。もちろん、19世紀末にX線が発見されてから後に、この放射線が物質の諸性質にどのような影響を与えるかという問題も当然とりあげられはしたが、そのエネルギーにしても線量にしても制限された範囲のなかでしかなかった。

第二次大戦を契機にして、原子核エネルギーの解放が新しく原子力工業を生みだし、そこに従来と異なる諸性質をもつ新しい材料を要求したとき、その要求に応える材料 (つまり熱中性子吸収断面積の大きさのほかに、一般的に放射線照射効果を示さない安定した物理的、化学的または機械的特性をもつもの) を開発するために放射線の照射効果に関する知識が必要となってきた。

こうした背景の中から放射線化学が生まれ、放射線損傷の問題が学問として研究されはじめた。

ラジエーション・コロージョンは、放射線を照射した場合の物質の物理化学的变化を扱う点では放射線化学のなかに属する学問であるが、はじめにも述べたように、おもに金属材料を含む固体物質が気体または液体と反応して、界面に膜状の反応生成物をつくるいわゆる造膜反応における照射効果を扱う点で範囲が限定されている。

この場合にはつぎのような問題が起こってくる。

- (1) 周囲のふんい気 (気体または液体) の照射効果
- (2) 被腐食物質 (固体) 自体の照射効果

とくに (2) の場合には生成した膜状物質 (酸化物のようなセラミック) が下地物質と異なる照射効果をうけ、さらに膜状物質形成ののちは反応物質がそのなかを移動して反応する拡散反応を伴うので拡散媒質の物理的性質によって強く影響をうける。そこでこの問題を扱うには化学的性質についてはもちろん、物理的ときには機械的性質の照射による影響を理解しておく必要が生ずる。

ここではラジエーション・コロージョンに関連する化学的、物理的および機械的性質の照射効果について、わ

れわれが現在どのような知識と問題をもっているかを概観してみた。浅学の著者の目がおよばないで、逸脱したりあるいは片よった問題の扱いがあることはご寛容をねがい、この問題を考慮する読者の参考に供したい。

## 2. 照射効果

## (1) 周囲のふんい気の照射効果

はじめに照射効果の基本的な知識をまとめてみよう。

通常放射線源としては $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、陽子線、電子線、X線、中性子線と多種多様で、そのエネルギーによっても効果が異なるが、参考として現在原子炉材料として問題となる放射線と損傷の種類を第1表に示した。

第1表 原子炉中に存在する放射線とそれによる損傷

放射線	要 点	損傷の種類
高速中性子 ( $n_f$ )	質量 1 電荷 0 E $10^4$ eV または以上	原子の変移 イオン化
熱中性子 ( $n_{th}$ )	質量 1 電荷 0 E $\sim 0.025$ eV	変換 イオン化
アルファ粒子 ( $\alpha$ )	質量 4 電荷 2	変移、核反応、 イオン化
分裂生成物	分裂した原子の破片	変移とイオン化 が著しい
ピーター ( $\beta$ )*	質量 1/1837 電荷 -1	小数のイオン化
ガンマ ( $\gamma$ )	電磁波 $\lambda = 10^{-7} \sim 10^{-11}$ cm	イオン化

\*  $\beta$ 線は原子核から出るものをいい、電子線は核外電子を人工的に加速して得られるものをいう。

ところで周囲のふんい気の照射効果を考えることは、つまるところ気体または液体の照射効果を問題にすることになるが、はじめに気体からとりあげたい。それは、気体中では分子間の距離が液体や固体に比して離れていて、それらと反応の様相が若干異なり、液体や固体では直接調べることが困難な過程なども調査できるので、気体中の反応で得た知識が液体や固体内の反応を考える基礎になるからである。

気体は分子性化合物 (単原子分子を含む) であり、各原子が共有結合によって結ばれており、この共有結合によって分子を形成している。

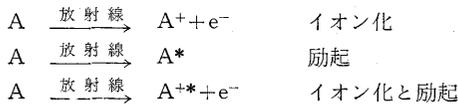
一般的にいうと気体の照射効果はイオン化と励起を含

む化学的なもので、固体の場合の原子の変移 (displacement) とかイオン化による結晶の格子欠陥を含む物理的なものと区別できる。

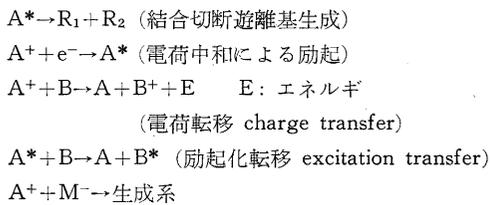
さて分子性化合物に X 線、γ 線などの光子が当たると主としてコンプトン散乱によってイオン化が起こる<sup>2)</sup>。コンプトン散乱の起こる確率は入射光子のエネルギーにあまり関係せずほぼ一定である。このときたたき出された電子は高いエネルギーをもち電子線、β 線と同じはたらきをする。分子内電子の直接励起の確率はイオン化に比べて小さい。電子線、β 線ではイオン化のほかに分子内電子の励起も起こる。α 線、陽子線、重陽子線などの荷電粒子は電子線とほぼ同じ作用をするが、その絶対値が電子線の場合より非常に大きい。

中性子は電荷をもたないので分子内電子の励起、イオン化を起こすことはない。中性子による直接効果は (1) 原子核との弾性衝突、(2) 原子核との核反応 (おもに (n, 反応) が考えられる。以上をまとめると、中性子の場合 γ) を除いてその外の放射線による照射効果はイオン化と二次電子による分子内電子の励起と、こうして生じた励起分子、イオンの反応、分解による遊離基の生成までの一次過程およびそのあとに起こる化学反応を含む二次過程よりなっている。いかえれば放射線による化学反応は光化学反応と同様イオン化励起を含む初期過程と熱反応の二次的過程との 2 過程からなっている。これを図式的に示せば、

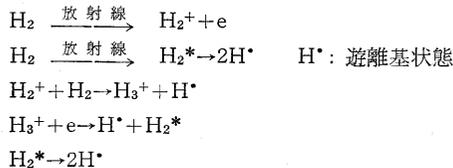
一次過程



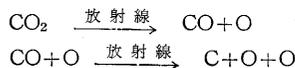
二次過程



たとえば水素を α 粒子で照射したときはつぎの反応が起こると考えられている。



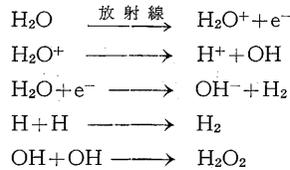
CO<sub>2</sub> は室温では α 線で実際上分解は認められないが、固形炭酸は低温 (77°K) で徐々に分解し、つぎの反応が起こる。



液体では放射線の照射のできるイオンや遊離基が、どんなものであるかを調べることはなかなか困難であるが、電子スピン共鳴吸収法はこの調査の有力な方法といえよう。密度が大きいことから気体と違って、つぎのようなことが起こってくる。

- (a) 電子状態の励起した分子が他の分子にエネルギーを移してより安定な状態に移る機会が多くなる。
- (b) イオンや遊離基の再結合がひんぱんに起こる。
- (c) 分子が切断時に生ずる破片が周囲に稠密に配列する分子に反跳され逃げだしにくくなり、いわゆる cage effect を生じ遊離基の再結合が増加する。ただし水素原子やメチル基などの小さいものは逃れる確率がかなり大きい。
- (d) 極性の液体では溶媒と効果のためにイオン安定度が増える。たとえば H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> は気体中では比較的安定であるが水中では水和の結果分解する。

液体の例として水では



けっきよく周囲のふんい気の照射効果は、気体にしろ液体にしろいずれにしても、起こりうる素過程を見つけたしコロージョンへの効果をそれぞれの場合に検討するということになる。

(2) 被腐食物質の照射効果

この場合照射の対象となる物質は固体であり、気体とはかなり異なった照射効果が発生する。よく知られているように照射によって固体の物理的および機械的性質は変化する。とくにラジエーション・コロージョンの問題では造膜反応を扱うため多くの場合物理的、機械的性質が関連する被膜中の物質拡散過程が律速段階になるので、ここでは腐食進行に関係する物理的、機械的性質の変化がどのようにしてもたらされるかについてとりあげる。

固体中の放射線損傷はおもにつぎの3種が考えられる。

- (a) イオン化と電子励起
- (b) 変換損傷 (transmutation damage)
- (c) ハジキ出し損傷 (knock-on damage)

これらの損傷がどのような過程で発生し、どんな欠陥を固体のなかにもたらすかをそれぞれについてみてみよう。

- (a) イオン化と電子励起

γ 線あるいは高速荷電粒子線が結晶格子を通過するとき原子の外殻電子をとり除くかあるいはより高いエネルギー準位へ移すことによってもたらされる。粒子の種類で変化するある限界エネルギー以上で、入射粒子のエネルギー

ルギーの大部分はイオン化に費される。核分裂生成物はきわめてイオン化を生じやすい。ところで非金属の電気的性質はとくに電子の変移に感受的で、照射効果の研究に広く用いられている。ときにはとり除かれた電子は欠陥に捕獲され色中心 (color centers) をつくる。半導体では、このようにして電気伝導率が大きく変化する。

#### (b) 変換損傷

熱中性子と格子原子の核反応によってできた不純物原子と格子点にはじめからあった原子の置換によってもたらされる損傷で、たとえば  $B^{10}(n, \alpha)Li^7 + He^4$  で生じた気体ヘリウムが気泡の核発生と成長を伴って異常膨張 (abnormal swelling) を起こすような損傷をいう。ときには脆性材料を破壊にいたらせることもある。

#### (c) ハジキ出し損傷

核分裂片、 $\alpha$  粒子、高速中性子などはそのエネルギーをイオン化を伴う非弾性衝突で失うが、十分低いエネルギーになると弾性衝突で失うようになる。もし格子点の原子が弾性衝突で受けとるエネルギーが約 25 eV 以上になるとハジキ出されて原子の変移 (displacement) が起こる。核分裂片は荷電をもつので衝突断面積は比較的大きく、短距離範囲に密集した損傷の跡をのこす。このときハジキ出された原子は一般に十分高いエネルギーをもっているため二次、三次の変移を起こし、空格子点と格子間原子を含む損傷スパイク (spike of radiation damage) をもたらす。分裂片による効果は、その飛程が 10  $\mu$ m くらいなので原子炉のなかでは燃料物質とその近傍に限られる。高速中性子は衝突の確率が小さいので分散した変移をつくりだす。その飛程から原子炉材料の大部分が照射範囲にはいる。

固体の物理的、機械的性質の変化の多くはハジキ出し損傷が関係する。たとえば格子間原子をつくりだすことによる膨張は密度変化となり、格子配列の破壊は硬度や弾性率を変化させる、変移原子による転位の拘束は変形を阻止する。セラミックでは照射損傷によってグリフィスき裂 (Griffiths crack) が発生、伝ばんして脆性破壊にいたることもある。熱伝導率の低下と熱スパイク (thermal spike) とよばれる<sup>3)</sup>、 $10^{-11}$  s 程度の短時間の融点に近い高温状態にいたる現象が相伴い、加熱と急冷が準安定相の導入とか拡散の過程を助ける。

以上の三種類の照射効果によって固体のなかに損傷がつくられると同時に熱的回復効果が起こるが、これらがコロージョンとどのように結ばれるのであろうか。化学的性質の照射効果は必ずしも一義的に扱うことができない。なぜなら化学的性質は反応系の組合せによって変化するからで、たとえば固-気相反応系において固相が変化しなくても気相が変化したとき (酸素分子が原子状酸素あるいはオゾンに変化して) 反応が進むことがあるが、造膜反応では若干異なる。

SiC は酸化によって硝子状  $SiO_2$  を表面に形成し耐酸化性をもつ。これに照射を加えるとこの表面層が失透して耐酸化性が低下することが知られている。しかしこの現象は化学的性質の変化と考えるよりはむしろ表面層の物理的性質の変化が直接の原因と思われる。けっきょく、照射下腐食では先の三種類の基本的照射効果による物理的、機械的性質の変化がより重要な因子であると考えられる。

すでにのべたように被腐食物質 (固体) の腐食反応は造膜反応が一般的であるが、この場合生成被膜は多くの場合セラミックと考えられる。一度この被膜が形成されるとその後の反応はセラミック中の格子欠陥を媒介にする拡散過程によって律速される。この段階では、下地物質の性質変化の影響は実際問題として二次的因子となる。

下地物質たとえば金属の照射効果については多くの研究と報告があるので、ここでは紙数の都合からも割愛し、問題の主役を演ずるセラミックの照射効果についてもう少し詳しく、そして具体的にながめることにする。

### (3) セラミックの照射効果

#### (a) 格子欠陥の形成

造膜反応を律速する拡散過程は当然照射効果を示す。直接には、格子欠陥の量の変化として導入される。この場合照射によって、もとの格子点からハジキ出されて格子間に変移し、そこに格子間原子として残るとともに、もとの格子点を空席のまま保持するいわゆる空孔と格子間原子の一对でなりたつフレンケル対 (Frenkel pair) が中心となる。フレンケル欠陥の生成の難易とできてからの安定性は物質の結晶構造と原子間の結合様式によって支配される。セラミックではイオン結合、たとえば  $UO_2$  から共有結合のダイヤモンドや SiC にいたる変化があるので問題は複雑であるが定性的に傾向を示すことはできる。イオン結合は静電的で方向性がなく、ある程度の歪みを許容できる。一般に、最も安定な構造は最密構造と高い対称性をもつもので、たとえば  $UO_2$  の照射にたいする良好な安定性は、そのホタル石型最密構造にある。これに反し斜方晶型  $U_3O_8$  は低い放射線量で容易に破壊する。共有結合は方向性がある強い結合で、格子歪を許容しがたいので照射感応性は共有性の増加に比例して増加する。格子欠陥の生成量については現在十分な直接の情報が得られていないが、二三間接的資料を指摘しておきたい。

セラミックでは当然格子欠陥の有効電荷が考えられるので拡散に伴う電気伝導が期待されるが、この場合必ずしも Einstein の関係が成立せず、定量的討論にはまだ多くの問題が残されている<sup>4)</sup>。ところでフレンケル欠陥は容易に理解できるように、密度変化と拡散に伴う質量移動をもたらす。発生した欠陥の固着、消滅などの複雑

第 2 表 照射によるセラミックの密度変化<sup>6),7)</sup>

物 質	照射量 nvt	密 度 g/cm	密度変化 %	結晶構造	イオン結合度*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶	6×10 <sup>19</sup> 6×10 <sup>20</sup>	3.983	-0.3 -1.0	六方 コランダム	0.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼 結	3×10 <sup>19</sup> 4×10 <sup>20</sup>	3.559	-0.17 +7.0		
BeO	6×10 <sup>19</sup> 1.5×10 <sup>20</sup>	2.84	-0.03 -0.04	ウルツァイト型	0.62
MgO 単結晶	5×10 <sup>19</sup> 1.2×10 <sup>21</sup>	(3.65)	-0.1 -0.2	立方 NaCl 型	0.71
SiO <sub>2</sub> 溶融法	7×10 <sup>19</sup> 4×10 <sup>20</sup>	2.204	+2.3 +1.2	六方	0.50
ZrO <sub>2</sub>	5×10 <sup>19</sup> 3×10 <sup>20</sup>	(5.7)	-6.7 -7.1	単斜	0.60
TiO <sub>2</sub>	6×10 <sup>19</sup> 8×10 <sup>20</sup>	4.01	-0.5 -0.75	正方	0.60
MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> スピネル	7×10 <sup>19</sup> 4×10 <sup>20</sup>	3.60	0.00 0.00	立方	

\* イオン性の量 = 1 - exp[-c(x<sub>A</sub>-x<sub>B</sub>)<sup>2</sup>]: |x<sub>A</sub>-x<sub>B</sub>| = 電気陰性度の差,  
(L. ポーリング, 化学結合論)

な過程も共存しうが、欠陥の発生についてかなり直接的情報を提供することも期待される。第 2 表は照射による密度変化を結晶構造、イオン結合の割合とともに参考に示した。

(b) 熱伝導度<sup>5)</sup>

照射効果としてセラミックのなかにできた熱スパイクは局所的な高温部をつくりだす。ときには融点近くに達するこの部分はきわめて不安定で、相変態、格子不整に導くとともに熱応力によってセラミックに機械的損傷を与える。コロージョンの立場からは安定な保護被膜の形成が望まれるので、セラミックの熱伝導率と熱ショックへの抵抗が問題になる。ラジエーション・コロージョンに関する物理的性質の一つとして熱伝導度をここで、機械的性質の一つとして熱応力抵抗 (thermal stress resistance) をつぎにとりあげる。

固体中で熱は格子振動と電子の移動によって伝わる<sup>8)</sup>。

$$K_T = K_L + K_e$$

ここで  $K_L$  は格子が、 $K_e$  は電子が関係する熱伝導率で  $K_T$  はその合計したものを示す。セラミックでは高温においてさえも自由電子の数が少ないので  $K_e$  が一般に小さい。

電磁振動が光子と結びつけられるように格子振動は音子と結ばれつぎのような関係をもつ<sup>9)</sup>。

$$K_L = cvl/3$$

ここで  $c$  は物質の比熱、 $v$  は音子の平均速度で近似的に音速に等しい。そして  $l$  は音子の平均自由行程を示す。

デバイ温度 (たとえば SiC 230°, BeO 750°, MgO 600°, UO<sub>2</sub> 600°, ThO<sub>2</sub> 200°C) 以上で  $c$  と  $v$  は近似的に一定になり  $K_L$  はほぼ  $l$  に比例するようになる。もし格子振動が完全に調和的であると  $l$  は無限大になり  $K_L$  が無限大となる。実在結晶では  $l$  はさまざまな過程で減少する。いま熱伝導率の逆数を熱抵抗  $W_L$  と規定すると、

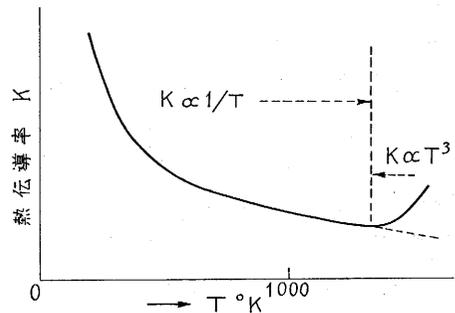
$$W_L = W_u + W_i + W_{im} + W_{os} + W_{mb} \dots$$

と表現できる<sup>10)</sup>。ここに  $W_u$  は非調和熱振動、 $W_i$  は同位元素、 $W_{im}$  不純物、 $W_{os}$  空格子点、 $W_{mb}$  モザイク境界の効果を意味する。 $W_u$  は結晶に固有でデバイ温度以上でも温度とともに変化する。そのほかの効果は温度依存が無視できるのでつぎのようになる。

$$W_L = aT + b \quad T: \text{温度}$$

$K_L$ ,  $c$ ,  $v$  の測定値から多くのセラミックでは  $l$  の値が室温で 30~100 Å, 1200°C で 5~10 Å の値がえられる<sup>11)</sup>。理論的に  $K_L$  が結晶格子の対称性に依存することから、同じ質量をもつ陽イオンと陰イオンが同数からなる簡単な構造の物質が高い熱伝導度をもつことが期待される。

また同位元素の存在は  $W_i$  の増加として  $K_L$  を減少させる。BeO, MgO, SiC が高い熱伝導度をもつこと、および対称性がより高く原子量がより近い値にもかかわらず MgO が BeO より熱伝導率が低い値をとることも理解できる。この場合 Be は完全に Be<sup>9</sup> からなり Mg は三種類の同位元素を含む。ある種のセラミック、たとえば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub>, MgO では高温で (多結晶で ~1400°C) 熱伝導率が極小値をとることがある (第 1 図)。高



第 1 図 熱伝導率の温度による変化<sup>12)</sup>

温で  $T^3$  で変化することから熱輻射による熱移動が期待される。単結晶ではこの極小位置が低温側 (~600°C) に移動する。UO<sub>2</sub> 多結晶で照射により 1400°C 以上に観察された例もある。

これら原子的機構のほかさらに巨視的因子が熱伝導に関与する。その一つに気孔度 (porosity) がある。この効果は Loeb の経験式で記述できる<sup>13)</sup>。

$$K = K_0(1-P)$$

$K_0$  は気孔のない稠密なときの熱伝導率、 $P$  は気孔の存在度を示す。このほか異種相の存在効果があり、この場合は Eucken の式で扱える<sup>14)</sup>。

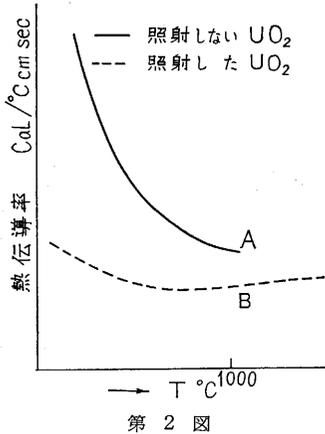
$$K_r = K_l \left[ \frac{1 - (1 - AK_2/K_1) V_2}{1 + (A-1) V_2} \right]$$

$$A = 3K_1 / (2K_1 + K_2)$$

体積比  $V_2$  だけ存在する熱伝導率  $K_2$  の異種物質を含む、 $K_1$  の伝導率をもつ物体中の全熱伝導率  $K_p$  を示す。

そこで、照射効果が熱伝導率にどのように影響するかをみてみよう。

一般的にいえば、照射による格子欠陥の生成は  $W_u$ ,  $W_{vo}$  を増加させ、核反応による同位元素および異種原子の生成が  $W_i$ ,  $W_{im}$  を増加させるので、 $W_L$  の増加すなわち  $K_L$  の減少となる。このほか変換損傷による気孔度の増加や、再結晶の誘発による結晶寸法の変化が影響を示す（音子の平均自由行程が結晶粒径より十分小さいときには結晶粒界による抵抗は著しく減少する）<sup>12)</sup>。



照射によって熱伝導率が変化するもようを第2図と第3表に示した。

表から示されるように照射によって伝導率が著しく低下する。しかし個々の場合については必ずしも簡単な挙動を示さず、また測定資料も少ない。とくに高温における情報が無い。

第3表 照射による熱伝導率変化<sup>6)</sup>

物質	照射量 nvt	熱伝導率 10 <sup>4</sup> Cal/cm <sup>2</sup> sec	熱伝導率変化 % (30°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶	6 × 10 <sup>19</sup>	600 ± 200	-50
	6 × 10 <sup>20</sup>		-66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼結	3 × 10 <sup>19</sup>	400 ± 100	-42
	4 × 10 <sup>20</sup>		-77
BeO	7 × 10 <sup>19</sup>	(4800)	-33
ZrO <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>19</sup>	(47)	-81
TiO <sub>2</sub>	6 × 10 <sup>19</sup>	165 ± 20	-33
	3 × 10 <sup>20</sup>		-61
MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 × 10 <sup>19</sup>	250 ± 50	-48
	4 × 10 <sup>20</sup>		-48

しかし高温では生じた欠陥が一部熱的回復をすることから、必ずしも不利な条件下とは断定できない。

(c) 熱応力抵抗<sup>15), 16)</sup>

照射効果として、金属の場合のような機械的性質の変化が考えられる。熱伝導率の変化とともに、ヤング率やポアソン比が変化すると熱応力抵抗が変化してときにはセラミックの機械的破壊を生ずることがある。熱スパイクと、とくに関連するこの熱応力抵抗についてその照射効果をみるまえに、二三の基本的事項から説明しよう。

急冷によって物質内に  $t$ ,  $t'$  の温度差が生じたとき、発生する応力  $\sigma$  はつぎのようになる。

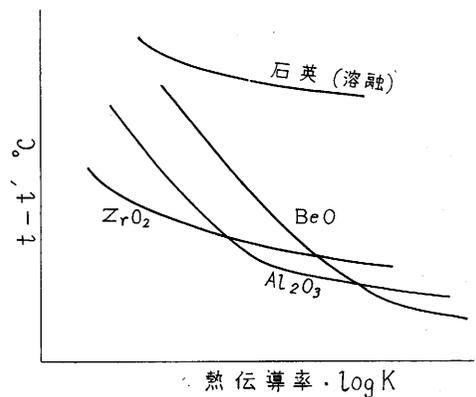
$$\sigma = E\alpha(t-t') / (1-\mu)$$

ここに  $E$  はヤング率、 $\alpha$  は線膨張係数、 $\mu$  はポアソン比、さらに  $S$  を破壊強度とすると破壊をもたらし温度差。

$$t-t' = S(1-\mu) / E\alpha$$

が与えられる。  $S(1-\mu) / E\alpha = R$  として熱応力抵抗  $R$  を定義する。セラミックでは  $\mu$  は 0.2~0.35 の値をとり  $(1-\mu)$  がほぼ一定と近似される。

$R$  の値は  $E, \alpha, \mu$  の函数で与えられるので、これらの値の照射による変化で当然変化する。  $R$  の照射による変化について第4表に示した。表にはヤング率の変化も参考に示してある。また第3図には、熱伝導率の変化による破断温度差  $t-t'$  が二三のセラミックについて示



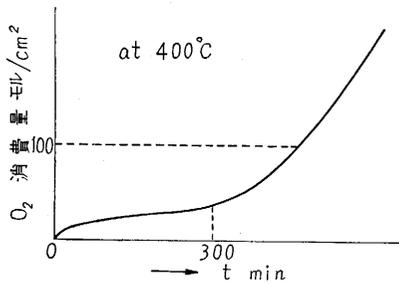
第3図<sup>16)</sup>

第4表 照射による熱応力抵抗とヤング率の変化<sup>6), 15)</sup>

物質	照射量 nvt	熱応力抵抗 照射前	Cal/cm <sup>2</sup> · sec 照射後	ヤング率変化 % (25°C)
BeO	7 × 10 <sup>19</sup>	27.6	18.6	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 × 10 <sup>20</sup>	7.5	2.4	<-10
MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 × 10 <sup>20</sup>	2.66	1.34	—
UO <sub>2</sub> (100°C)	—	1.82	0.73	—
UO <sub>2</sub> (700°C)	—	0.86	0.86	—
SiO <sub>2</sub>	1.6 × 10 <sup>20</sup>	—	—	<-5
ZrO <sub>2</sub>	1.6 × 10 <sup>20</sup>	—	—	<-10
TiO <sub>2</sub>	6 × 10 <sup>19</sup>	—	—	<-5

してある。熱応力抵抗は照射中にかなり低下することが予想できる。ヤング率も照射中に減少し一般に脆性になる傾向が認められる。しかし高温では熱的回復によって実質的に照射効果が無視できる可能性も期待できる。

以上セラミックの物理的、機械的性質の照射効果をとおしてラジエーション・コロージョンにおいて問題となる因子を明確にしてきたが、実際の場合に、腐食の過程は照射効果でどの程度変化し、起こっている現象が以上の因子でどのくらい説明できるのかを比較検討してみよう。



第 4 図

### 3. 実験結果

#### (1) ニオビウムの酸化

ヤングらは 400°C 付近におけるニオビウムの酸化への中性子照射 ( $\sim 10^{12}$  nv) の影響を研究した。かれらは照射前の酸化曲線 (第 4 図) から,  $10 \text{ \AA/hr}$  の酸化速度で約  $5000 \text{ \AA}$  の酸化被膜が成長するとき各中性子が 10 格子欠陥/cc をつくりだすとして  $10^{12}$  nv ではおよそ  $2 \times 10^{11}$  格子欠陥/hr $\cdot$ cm $^2$  の生成を想定した。(ジルコニウムと同様にニオビウムもいわゆるブレイク・アウェイ現象が起こる。後者の場合, そのときの酸化被膜の厚さは約  $5000 \text{ \AA}$  になる)。

しかし酸化速度から陽イオンおよび陰イオン欠陥数として  $\sim 10^{15}$ /hr $\cdot$ cm $^2$  が要求され, これはすなわち  $10^{15} \sim 10^{16}$  nv に相当する照射量で, いいかえれば  $10^{16}$  以上の照射量ではじめて酸化速度が影響をうける程度に格子欠陥がつくられることを示す。同様に, 局所的格子不整部分の発生の数について評価した結果, 酸化速度にたいして検出できる程度に影響を与えるには  $10^{12}$  nv 以上の照射を必要とするという結論をえた。これを実験的に検証するために ORNL 黒鉛型原子炉中で照射しながら  $\sim 400^\circ\text{C}$  で 1~6 hr 酸化を行なった。電子顕微鏡観察の結果, 照射した試料もしい試料もともに  $\sim 10^7$ /cm $^2$  の気孔が観察され, ブレイク・アウェイ発生の時期は影響をうけずに, その際のき裂の核形成の程度も同じであった。このことからニオビウムの酸化では  $10^{12}$  nv 程度の照射で酸化速度に影響を与えないことが判明した。

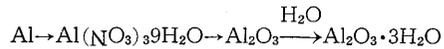
#### (2) ジルコニウムの酸化<sup>18)</sup>

Yee らはジルコニウムについて酸化へおおよぼ照射効果を観察した。この場合, 照射量は  $\sim 10^{12}$ /cm $\cdot$ s で, さらに核分裂生成物を  $6 \times 10^8$ /cm $\cdot$ s 含む照射も行なった。250°C 1 気圧の純酸素中酸化は, 核分裂生成物を伴う場合酸化被膜が微細結晶粒で相変態も起こしていた。そして酸化速度は中性子照射のみの場合よりやや大きい。しかし照射効果の機構は十分には解明できていない。

#### (3) アルミニウムの腐食<sup>19)</sup>

Shiells らは原子炉で照射実験に使用していたアルミニウムカプセルが長期間使用後に著しい腐食を示したことを報告している。この場合は中性子  $\sim 1.3 \times 10^{22}$  nvt

の照射量で温度は  $\sim 60^\circ\text{C}$ , 冷却用の循環空気を通るアルミニウムパイプの内部がはげしく腐食したもので, 生成物は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  であることが判明した。原因として, 照射による直接効果はほかの金属 (Fe, Ni, Pb, Zn, Cu および Co) が腐食していないことから期待できず, 内部循環空気の照射効果による化学的变化によるものと推定された。すなわち空気中の窒素が亜硝酸になり, 水分とともに硝酸となって腐食をもたらすと考えた。



しかし, ほかにもいくつかの腐食過程が可能で結論はえられていないが, 堆積効果や過熱効果はこの場合期待できない。また電気化学的腐食でも説明できない。むしろ周囲のふんい気の照射効果が直接の原因と考えることがより合理的であるとしている。

以上の実験結果の例にも示されているように, ラジエーション・コロージョンの現象は現在かなり定性的説明が可能な半面あいまいに残された問題をかかえている。

このことは, 一つには実験の困難さに原因があるが, それとともにこの現象が複雑な過程を同時に含んでいることにも由来している。

現在運転している原子炉の場合 ( $\sim 10^{13}$  nv) 照射量が  $10^{22}$  nvt に達するには数年を要し, そのまゝに材料を交換しているのが現状で, 数年後の腐食状態を予測できる段階にはないようである。

### 4. 今後の課題

ラジエーション・コロージョンの問題を解くためには二つの課題が考えられる。その一つは, コロージョンの現象自体をもっと明確にすることである。たとえば, 拡散の短絡回路として転位のような格子欠陥構造を考慮したり<sup>20)</sup> 針状晶発生のような局所的結晶成長と酸化被膜のなかの下部構造を関連させて酸化機構を考える<sup>21, 22)</sup> 試みが最近行なわれているがまだ多くの問題も残されている。腐食の問題は防食の研究が重視されすぎたためにとりのこされたきらいがあり, 学問として体系づけられることがこれからの課題である。

もう一つは基礎的資料の充実で, たとえばセラミックの高温物性および照射下の物性変化に関する情報はきわめて少ないのが現状で, このような知識はコロージョンの問題だけにとどまらず, 宇宙工学における新材料の開発とも結びついた課題である。セラミックの物理的・化学的・機械的性質の照射効果の資料を系統的にそろえることはいま要求されている具体的課題の一つである。

最後に, 発表の機会を与えて下さった本所一色貞文教授, 本学工学部三島良績教授, および電源開発 KK 川島信夫氏に衷心より感謝する。 (1963 年 4 月 1 日受理)

文 献

- 1) J. Howie, Nuclear Engg. 7299 (1961)
  - 2) 放射化学ハンドブック, 朝倉書店 259. (1962)
  - 3) G. J. Dienes and G. H. Vineyard, Radiation Effects in Solids, Interscience Publishers, New York and London.
  - 4) 物性物理学講座 10, “界面現象・格子欠陥”, 共立出版 213.
  - 5) G. Arthur, Nuclear Engg. 4 138 (1961)
  - 6) J. H. Crawford and M. C. Wittels, 2nd Int. A/Conf. 5/P 679 (1958).
  - 7) E. J. P. Clarke, Special Ceramics, Symposium at Brit. Cer. Res. Assn (Heywood and Co., 1960)
  - 8) J. M. Ziman, “Electrons and Phonons”, Oxford University Press (1960)
  - 9) R. Peierls, Ann. Phys., 5, 3 (1929)
  - 10) P. G. Klemens, “The Thermal Conductivity of Dielectric Solid at Low Temperatures”. Proc. Roy. Soc., 208 (1951)
  - 11) W. D. Kingery, J. Amer. Cer. Soc., 38, 7 (1955)
  - 12) F. R. Charvat and W. D. Kingery, J. Amer. Cer. Soc., 40, 9, (1957)
  - 13) A. L. Loeb, J. Amer. Cer. Soc., 37, 2 (1954)
  - 14) A. Euken, Forsch. Gegiete Ingenieur w. 3 353. (1932)
  - 15) J. L. Evans, Nuclear Engg., 8 339. (1961)
  - 16) W. D. Kingery, J. Amer. Cer. Soc., 38, 1 (1955).
  - 17) J. V. Cathcart and F. W. Young, JR., Corrosion, 17 77 (1961)
  - 18) W. C. Yee et al., J. Electrochem. Soc., 109, 3 (1962)
  - 19) N. P. Shiells et al., Nucleonics, 19, 9 (1961).
- 個々の材料に関する研究報告は上記のほかつぎの定期刊行物からえられる。
- Nuclear Power, Nuclear Science and Engg. Reactor Core Materials.
- 20) W. W. Smeltzer, Abstract No. 116, The Electrochem. Soc., Pittsburgh Meeting (1963)
  - 21) E. A. Gulbransen et al., Abstract No. 114, ibid.
  - 22) 一色, 本間, 山沢, 第9回応物理学会予稿集 p. 157, 生産研究, 14 巻6号 (1962)

次 号 予 告 (7 月 号)

観 測 ロ ケ ッ ト 特 集

口絵 特集	機体, 電気, 観測, 計測, 光学系 1963年における観測ロケットの計画 計装と観測 新実験場設置について IQSYとロケット観測 COSPARと日本のロケット観測 カップ8 L型について カップ9 M型について カップ8型8号機および9号機について カップ8型10号機について カップ8型11号機について カップ8 L型1号機について カップ9 L型2号機について カップ9 M型1号機について カップ8 L型, 9 M型の空力特性 カップ8 L・8・9 L・9 M型の性能計算 カップ8 L型, 9 M型の構造強度 小型ロケットについて ラムダ735型エンジンの開発 溶接ロケットチャンバの開発 ラムダ地上試験用推力計 デジタル計算機による性能計算 テレメータ送信機 高感度受信機(その2) 復調記録計 テレメータ用ロケットアンテナ カップ8型8号機より11号機にいたる間におけるテレメータ実験について 4 mφ レーダ装置 レーダ用機上アンテナと飛しょう運動によるレベル変動について レーダによるロケット航跡標定結果 SO計画とSO-150ロケットについて 加速度計および計測結果 温度計・歪計・横加速度計 タイマ 発音弾発光検出器	糸川英夫 高木 昇 糸川英夫 前田 憲一 畑中武夫 糸川英夫 糸川英夫 玉木章夫 斎藤成文 野木民也, 森大吉郎 斎藤成文, 玉木章夫 森大吉郎, 野村民也 森 大吉郎 玉木章夫, 斎藤成文 玉木章夫, 三石 智 秋葉, 広沢, 北坂 森 大吉郎 玉木, 森, 吉山 秋葉 鎌二郎 安藤良夫 大井, 吉山, 小倉, 時末 渡 辺 勝 大井, 福井, 梶谷 高橋 健一 大井, 鳥井 山下, 稲嶺 テレメータ研究班 野村, 榎本, 渡部 レーダ研究班 レーダ研究班 野村, 吉山, 中村 吉山 巖 今 沢, 和 渡 吉山, 坂井, 熊取谷 吉山, 今沢, 和渡	比色計について 開頭装置について ラムダ型エンジン(735-1φ, 735-2φ, 735-3φ)の地上試験について 高速飛しょう体光学的追跡に関する研究第37報 カップ8型ロケット(7, 8, 9, 10, 11号機)の光学的追跡について(同上第38報) カップ9 L型2号機, 8 L型1号機, 9 M型1号機の光学的追跡について(同上第39報) 小型モデルロケットの光学的追跡について(同上第40報) 18 mφ トラッキングテレメータアンテナ支塔の設計 電離層直接観測器とそれによる観測結果 カップ8型11号機の宇宙線測定 カップ8型11号機によるケットの姿勢測定 ロケットによる大気層の高さの測定 上層における気温・風の観測結果 カップ8型11号機による電離層中の低周波電波伝播ならびに雑音観測 電離層プローブの風洞実験 鹿児島宇宙空間観測所の起工式と鹿児島県内之浦町商協会の成立 KT計画について 鹿児島宇宙空間観測所建設工事概要 設計概要 新実験場地上設備について ロケットの輸送について LMテストスタンド 欧米の宇宙科学技術の現状(その2) SEデータセンター報告 総務班の記録	吉山, 広沢, 松島 板橋, 中村, 吉山 植村, 田中, 金沢 喜久里, 岡喜 植村, 田中 金沢, 黒河 植村, 伊藤, 田中 山本, 金沢 植村, 田中 金沢, 北原 丸安隆和, 中村英夫 平尾 邦 雄 宇宙線観測班 加藤, 青山 清水, 飯塚 吉畑, 中村正年 中村強, 中村総二 前田, 竹屋, 松本 奥本, 大冢, 建部 前田, 木村, 高倉 十手, 一宮, 玉木 下村 潤二朗 玉木, 渡 理 丸安, 中村, 津田 池 辺 陽 斎藤, 吉山, 高中 吉山 巖 秋葉, 吉山 高木 昇 広沢, 山崎, 佐伯 渡 理 竜彦
----------	---	---	---	--