

氏名	佐々木 靖 男 さ さ き やす お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 1 2 号
学位授与の日付	昭 和 34 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科冶金学専攻
学位論文題目	耐熱性チタニウムおよびジルコニウム合金に関する研究 (主査)
論文調査委員	教授 高村仁一 教授 村上陽太郎 教授 久島亥三雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は「耐熱性チタニウムおよびジルコニウム合金に関する研究」と題し、チタニウム・カーバイドを主成分とするチタニウム—炭素—コバルト三元系合金および燐を主要添加元素とするジルコニウム合金の耐酸化性について研究したもので、緒言、2編11章と結言とからなっている。

緒言は本研究の目的および方針をのべたものである。従来、チタニウム・カーバイドを主成分とする耐熱性合金の研究は、ニッケルあるいはコバルトなどをバインダーとする焼結合金がその主なものであるが、本研究では溶融法によるチタニウム—炭素—コバルト三元系合金の平衡状態図を明らかにするとともにその耐酸化性を焼結合金のそれと比較検討することを目的としている。またジルコニウムはその熱中性子吸収断面積が小さいために、その合金は現在主として原子炉用材料としてその用途が見出されているが、その耐食性は微量の不純物によっていちじるしく支配されるので、本研究ではジルコニウム合金の耐酸化性の本質を理論的に追求することによって、新しい耐熱性合金の開発を目的としたものであることをのべている。

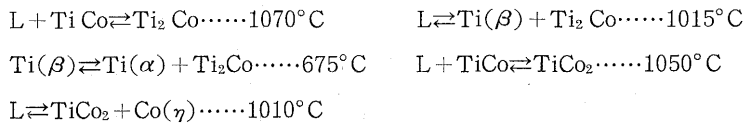
第1編はチタニウム合金に関する研究で5章よりなる。

第1章はチタニウム・カーバイドを主成分とする焼結合金に関する従来の研究結果の概説および溶融法によるチタニウム—炭素—コバルト三元系合金の実験方針をのべたものである。

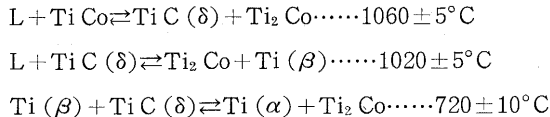
第2章は供試原料の精製純化および本系合金のアーク溶製法の詳細についてのべ、さらに比較材料としての焼結合金の製造法を記述したものである。アーク溶解はタングステン電極を用い、水冷せる銅および黒鉛を坩堝として行なわれた。

第3章は本三元系状態図の作成に関する研究をのべたものである。その方法は顕微鏡組織試験、X線分析、示差熱分析および化学分析のみでなく、本系合金がきわめて高い融点をもつのでその融点測定には特別の注意が払われた。これによりチタニウム—コバルト二元系平衡状態図およびチタニウム側の三元系平衡関係が明らかとなった。特に前者では $TiCo_2$ が広い固溶範囲をもつ六方晶型金属間化合物であり、ま

た TiCo の成分からチタニウム側では含有酸素量により異状組織を呈することなどを見出した。二元系平衡状態図の主なる反応は次の5つである。



また三元系平衡関係では得られた実験結果に理論的考察を加え次の3つの不変面反応を確認した。



なお注目すべき事実として TiC(δ)相はほぼ5%までのコバルトを固溶し、その格子常数は $4 \cdot 32_6 \text{Å}$ から $4 \cdot 30_7 \text{Å}$ にまで減少することを見出した。

第4章は前章の状態図の研究により明らかにされたコバルトを固溶する TiC(δ)均一相合金と焼結合金との耐酸化性比較試験についてのべたものである。酸化実験は試料の重量増加量と発生ガス量とを連続的に測定する方法で行なわれたが、このほかX線分析および顕微鏡試験によりその酸化機構を追求した。それにより酸化過程は二次法則にしたがい、かつ酸化は δ 相粒界から優先的に進行することが明らかにされた。その耐酸化性は溶融法による合金と焼結合金とは同程度であるが、前者はコバルトの使用量が少ないため比重が小さく、したがって軽量かつ耐熱性とむ工業材料として有望であることを指摘している。

第5章は結論で以上の研究結果を総括したものである。

第2編はジルコニウム合金に関する研究で6章よりなる。

第1章は従来の諸研究を概説し、本研究の方針をのべたものである。元来ジルコニウムの耐食性は窒素の存在により著しく低下するが、その防止には錫の添加が有効とされ、錫を主要添加元素とするジルカロイ合金が原子炉材料として実用に供されている。しかるに工業用ジルコニウムの純度の向上に伴い、錫の添加はかえって有害であることが判明したので、本研究ではその酸化機構を検討することによって、錫にかわる有用添加元素を見出すことを目的としたことをのべている。

第2章は添加元素の選択に関する理論的考察である。ジルコニウムの耐酸化性向上は、主として初期酸化過程における酸化層中の拡散速度の低下と初期酸化過程から急激な酸化過程に移る遷移点までの時間を長くすることにある。その酸化速度は ZrO_2 中における酸素イオン空孔の濃度と易動度とに支配されるので、その因子として、添加元素の原子価、原子半径、イオン半径、イオン化ポテンシャルおよび酸化物への固溶度などを検討して添加元素として燐、窒素、ニオブウム、鉛およびアルミニウムを選んだ。

第3章は試料および母合金の調製法についてのべたものである。燐および窒素はそれぞれ燐化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウムの母合金によってジルコニウムに添加された。

第4章はジルコニウムおよびその合金の酸化実験の方法およびその結果について詳述したものである。酸化実験は酸素中および空気中において重量増加測定法によって行なわれ、酸化された試料についてはその断面の硬度分布測定、断面および表面の光学ならびに電子顕微鏡観察が行なわれた。これにより得られた多くの実験結果を、酸化過程の反応指数、酸化におよぼす雰囲気の影響、温度の影響、活性化エネルギー

一、熱サイクル効果、試料の厚さ、X線分析などの諸項目について詳述してある。特に興味ある事実として、添加元素としての微量の燐がジルコニウムの耐酸化性を向上させるばかりでなく、有害元素の作用をも抑制することを見出している。

第5章は実験結果の考察である。添加元素の影響は第2章にのべた理論的考察にもとづいて酸化過程における拡散機構より論じ、なかんずく燐の有効性は酸化物中に5価として存在するためであると推論した。また第4章の実験結果の解析から、酸化過程における遷移点の出現の要因として酸化層の下に形成される拡散層の重要性をも指摘した。

第6章は結論で以上の要約である。

最後の結言は第1編および第2編の研究結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、チタニウムおよびジルコニウム合金の耐酸化性向上に関し、一つの新らしい角度から検討を加えたものである。前者ではチタニウム・カーバイドがコバルトを固溶することをその状態図的研究より見出し、この固溶合金が従来の焼結合金に比べてより軽量でしかも耐酸化性とむことを明らかにした。また後者のジルコニウム合金についてはその酸化機構に理論的考察を加えることによって、微量の燐がその耐酸化性向上にきわめて有効であることを指摘したばかりでなく、酸化機構を支配する諸因子について詳細な検討を加えた。これらは高温用金属材料の開発に一つの指針を与えるものであり、学術上、工業上、貢献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適当であると認める。

[主論文公表誌]

第1編 水曜会誌 第13巻(昭.32)第4号

京都大学工学研究所彙報 第15輯(昭.32)

第2編 学振第122委ジルコニウム委員会報告乙-7 (1957)

学振第122委ジルコニウム委員会報告乙-14, 21 (1958)

日本金属物理学会誌 第22巻(昭.33)第12号

金属物理 第5巻(昭.34)第1号

Technical Reports of the Engineering Research Institute, Kyoto University, Vol. 9
(1959) No. 6

Proceedings of the Second Japan Congress on Testing Materials, (1959)

[参 考 論 文]

な し