放射性テルル (^{127m}Te - ^{127}Te) による Zr-Te 合金の酸化機構の研究*

姜 文 圭** 井 本 正 介**

Mungyu Kang and Shosuke Imoto: Study on the Oxidation Mechanism of Zr-Te Alloy by Radioactive Tellurium (Studies on the Oxidation of Zirconium and its Alloys, 3rd Report). The oxidation phenomena of Zr-Te alloy were studied using the tracer technique. Small amounts (0.1~0.3%) of ^{127m}Te - ^{127}Te , whose specific activity was about 5 mc/g, were added to pure reactor grade zirconium sheets by diffusion at 950°C. The alloy specimens thus obtained were oxidized in air or heated in vacuo at 750°C for 30 hrs. Measurements of the activity from the specimen surface with a G.M. counter showed that zirconium oxide formed by the oxidation treatment contained almost the same quantity of tellurium as the zirconium alloy. By separate counting of internal conversion electron from the ^{127m}Te and β -ray from the ^{127}Te using a 13.6 mg/cm² aluminum absorber, we observed that the surface concentration of tellurium was raised markedly by annealing in vacuo, but not by oxidation in air. It is concluded that tellurium is far less movable in the oxide than in the zirconium alloy, suggesting that tellurium ions are trapped by oxygen-ion vacancies in the zirconium oxide. This trapping action, at the same time, decreases the mobility of the oxygen-ion vacancies. The good oxidation resistance of Zr-Te alloy is explained by this mechanism.

(Received December 16, 1961)

I. 緒 論

前にわれわれはジルコニウムに適量のテルルを加えるとその耐酸化性が向上することを見出し、その理由を次のように説明した⁽¹⁾。すなわち、ジルコニウムの酸化速度は酸化物 ZrO_2 中での酸素イオン空孔の拡散速度によって決まり、拡散速度または酸素イオン空孔の濃度と易動度とによって決められる。一方テルルは ZrO_2 中では +4 価または +6 価の原子価をとると考えられるが、テルルのイオン化ポテンシャルはジルコニウムのそれよりも大きいから、テルルイオンは酸素イオン空孔のそばに引きつけられてその易動度を減じ、さらにテルルが 6 価をとるとすれば電気的中性の条件に従って酸素イオン空孔の濃度をも減少させることになる。これらはいずれも酸素イオン空孔の拡散速度を小さくする。第 2 報⁽²⁾ではテルルが上記濃度と易動度とのいずれに主として影響を与えるかを、酸化温度や窒素の影響などの点から調べた。その結果テルルは酸化ジルコニウム中で主として 4 価の状態をとって酸素イオン空孔の易動度を減ずる役割をする結論した。またこれまでジルコニウムの耐酸化性に対するテルルの添加の有効性は、空気中または酸素中での酸化試験によつて確かめられていたが、われわれの作製した試料について Harwell の原子力研究所化学部で行なわれた実験⁽³⁾によれば、水蒸気中、500°C 100 日の試験においてもテルルを添加したジルコニ

ウムの breakaway が純ジルコニウムよりも延長されることが確かめられた。

われわれはジルコニウムの酸化膜中でのこのようなテルルの挙動をさらにくわしく調べるために、放射性テルルを用いて研究を行なったので、これについて報告する。

II. 実 験 方 法

1. 放 射 性 テ ル ル

トレーサーとして用いた放射性テルルは、2種の核異性体を持つ ^{127m}Te - ^{127}Te で irradiation unit のものである。 ^{127m}Te は 115 日の半減期で転移して ^{127}Te になるが、この際放出される γ 線はほとんど内部転換し、0.089 MeV の電子が観測される。 ^{127}Te は 9.3 時間の半減期で崩壊して 0.7 MeV の β 線を出し ^{127}I (安定) になる。 ^{127m}Te と ^{127}Te とは過渡平衡にあつて、単位時間にはほぼ同数の崩壊が起る。使用時の比放射能は約 5 mc/g であつて、Al による吸収曲線は Fig. 1 の通りであつた。Fig. 1 の吸収曲線におい

Fig. 1 Absorption curve of ^{127m}Te - ^{127}Te in aluminium.

** 大阪大学工学部原子力工学教室 (College of Engineering, Osaka University, Osaka)

* 1961 年 10 月本会秋田大会に発表; Zr および Zr 合金の酸化に関する研究 (第 3 報); ジェフリース賞金応募論文

(1) 佐野, 井本, 姜, 橋本: 本誌, 23 (1959), 486.

(2) 佐野, 井本, 姜: 本誌, 24 (1960), 604.

(3) B. Cox: 私信 (1961 年 6 月)

て、ごくはじめの傾斜の急な所は主として ^{127}mTe から放出された内部転換電子による部分であり、次は ^{127}Te から放出された 0.7 MeV の β 線によるもの、最後の水平に近い部分は γ 線、background によるものである。この吸収曲線から、転換電子と β 線の飛程はそれぞれ 11 mg/cm^2 および 250 mg/cm^2 と計算され、 ^{127}mTe - ^{127}Te であることが確認された。

2. 試 料

試料は前報⁽¹⁾のものと同一 reactor grade のジルコニウムをアークメルトし、圧延して厚さ 1 mm の板にしたものを用いた。テルルを添加したジルコニウムを得るためには両者を溶かし合わせるのが最もよい方法であるが、溶解や加工において放射性テルルが散逸しやすく、障害予防の上から得策でないので、まずジルコニウムの板を作り、これにテルルを拡散させて内部まで均一に添加する方法をとった。すなわち、約 $10 \times 10 \times 1\text{ mm}^3$ のジルコニウム板と放射性テルル（金属粉）とを密閉した石英管中で 950°C で 22 時間加熱すると、テルルの蒸気はジルコニウム板と反応してその表面にジルコニウムのテルル化物が生ずる。これははがれやすい粉末で、X線回折⁽⁴⁾および放射能測定による濃度決定から ZrTe_3 と決められた。つぎにこの試料を同じ 950°C で 100 時間真空中で拡散焼鈍を行ない、表面のテルルを内部へ拡散させたが、後述の放射能測定によればほぼ均一なテルル濃度を有していた。これを化学研磨した後、 750°C で 30 時間の空气中酸化（試料 A）または真空中加熱（試料 B）を行ない、最後にエメリーによる研磨を行なつて酸化膜（試料 A）および試料板の表面部分（試料 B）を取り去った。この過程を図示すれば次のようになる。

テルルとの反応 (950°C , 22 hr) →
拡散焼鈍 (950°C , 100hr) → 化学研

磨 → { 空气中酸化 (750°C , 30 hr) → 研磨 → 研磨 → (試料 A)
真空中加熱 (750°C , 30 hr) → 研磨 → (試料 B)

なお、これらの試料の中に含まれているテルルの濃度は、各試料からの放射能計数値と添加した放射性テルル粉からの放射能計数値とを比較することによって求めることができ、試料 A は $0.1\text{ wt } \%$ 、試料 B は $0.3\text{ wt } \%$ と計算された。

3. 放射能測定

上記の一つの処理が終わるたびに、各試料の放射能を GM 計数管を用いて測定した。用いた GM 管は理研製 BI-N

(マイカ窓厚 1.8 mg/cm^2)、スケーラーは Ecko 製 N530F であった。試料棚は主として第 1 段（幾何学的計数効率 = 0.18 ）を用いた。ここで GM 管によつて計数されるのは、主として試料の表面から 5 mg/cm^2 までの深さにある ^{127}mTe からの転換電子と、 100 mg/cm^2 までの深さにある ^{127}Te からの β 線とであつて、この深さは金属ジルコニウムではそれぞれ約 0.01 mm および 0.2 mm に相当する。したがつて、 1 mm 前後の板厚のものでは試料裏側の放射能を考える必要はなかつた。また、 13.6 mg/cm^2 の Al 吸収板を通すことによつて、 ^{127}mTe からの計数寄与を容易に除くことができた。なお、実験は約 1 ヶ月にわたつて行なわれたので、この間 ^{127}mTe の減衰を無視することとはできず、半減期を 115 日として、必要な場合には減衰の影響を除くよう補正を行なつた。

III. 実験結果と考察

1. Te 拡散焼鈍、化学研磨、酸化（または真空中加熱）および研磨の一連の処理を行なつたときの試料の放射能の変化を Fig. 2 に示した。ここに横軸には各処理後の試料の重

Fig. 2 Counting rate of Zr-Te sheets after various treatments.

1. Annealing in vacuo at 950°C for 100 hrs.
2. Chemical polishing.
3. Oxidation in air at 750°C for 30 hrs.
4. Polishing.
5. Heating in vacuo at 750°C for 30 hrs.

量をとつたが、これは試料の厚みに比例する。縦軸には 13.6 mg/cm^2 の Al 吸収板を通し、減衰を補正した計数値をとつた。したがつてここでは、 ^{127}mTe からの計数寄与はなく、 ^{127}Te からの β 線 (γ 線およびバックグラウンドを差し引けば) のみが計数される。これらの図は次のことを示している。まず、試料の放射能は拡散焼鈍によつて減少しているが、これは表面に残っていた ZrTe_3 などの Te 濃度の大きいものが拡散によつて内部へ入つたためであろう。化学研磨によつて、なお試料表面に付着している Te 濃度の高い膜が取り去られることから計数率の減少がみられる。次に酸化または焼鈍によつて試料の放射能はほとんど変化していない。酸化後、試料 A は全面、硬く白い酸化

(4) F.K.Mctaggart & A.D.Wadsley: Aust. Jour. Chem., 11 (1958), 445.

膜で覆われており、試料 B は真空中加熱後金属光沢を失い、灰色を帯びていた。その後の研磨においても試料からの計数値はほとんど変つていなかったが、これは Te がかなり均一に分布していたことを示している。一方、研磨によつて得られた酸化膜の粉の放射能を測定したが、同程度の放射能が計数された。これらのことは、ジルコニウム中に含まれていたテルルは酸化膜の形成においてもそのままその中に残ることを示している。

2. 1 では、 13.6 mg/cm^2 のアルミニウム吸収板によつて ^{127m}Te の影響を除いた結果について述べたが、ここではアルミニウム吸収板を通さない時の各試料についての計数値 (^{127m}Te と ^{127}Te との両方が計数される) とアルミニウム吸収板を通した時の計数値 (主として ^{127}Te が計数される) とを比較する。まず、試料 A については酸化後、試料 B については真空中加熱後 および それぞれに対するその後の研磨後の β 線吸収曲線を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。この図をみると、研磨後と酸化後とはよく似た曲線を示し、エネルギーの低い転換電子による計数寄与がほとんどみられない (Fig. 1 にみられる初めの傾斜の急な部

Fig. 3 Absorption curve of Zr-Te sheets after various treatments.

1. Heating in vacuo at 750°C for 30hrs sample B
2. Polishing. sample B
3. Oxidation in air at 750°C for 30hrs sample A

分がない) が、真空中加熱後のものでは転換電子による部分が明瞭にみられる。一般に厚い試料では、自己吸収のために計数率は $\int_0^\infty \exp(-\mu x) dx = 1/\mu$ に比例する。ここに μ は質量吸収係数 (cm^2/mg) である。0.7 MeV の β 線については、Fig. 1 から、また $\mu = 0.017 E^{-1.43}$ という実験式からもともに $\mu_\beta = 0.028$ という値が得られた。0.089 MeV の転換電子については、同じ式から $\mu_e = 0.54$ を得る。ここに E は β の最大エネルギーである。したがつて $1/\mu_e = 1.9$, $1/\mu_\beta = 35.4$ であり、Te 濃度が均一であつて ^{127m}Te と ^{127}Te とが平衡にあるならば (転換電子と β 線とが同数だけそれぞれ放出されるとすれば) $1/\mu_\beta \gg 1/\mu_e$ であるから、転換電子による計数寄与は小さくなる。したがつて、ここで用いられたような 1 mm 厚の試料では上記の条

件が満足され、転換電子による計数は β 線による計数に比べてはるかに小さく、Fig. 3 の酸化後または研磨後のような曲線をとるのが一般的であり、このような曲線が得られたことは酸化後または研磨後において試料中の Te 濃度がほぼ均一であつたことを示している。これに反し、真空中加熱後のものは転換電子による寄与が大きくあらわれているが、これは何故であろうか。その理由としては、 ^{127m}Te が試料表面にとくに多いためであると考えざるを得ない。しかし、一般にこのような真空中加熱によつて ^{127m}Te と ^{127}Te とが分離することは考えられないから、これは Te 濃度そのものが試料表面でとくに高いと考えなければならぬ。実際、真空中加熱後、試料 B の表面が灰色を帯びたのはテルル化合物のためであると考えられる。すなわち、テルルは真空中加熱によつて再び試料内部から表面に拡散し、表面にテルル濃度の高い部分を作つたものと解釈される。このことは 750°C におけるジルコニウム中へのテルルの固溶度が 950°C におけるそれよりも小さく、また 750°C におけるテルルの蒸気圧が約 40 mmHg にも達することから当然考えられることである。それ故、このような吸収曲線の相違を、便宜上 13.6 mg/cm^2 の吸収板を通した際の計数率と、吸収板を通さない際の計数率との比をとつて表わしてみると、酸化または研磨後ではそれぞれ 0.73 および 0.75 となり、真空中加熱後では 0.41 という値が得られた。これを A, B 各試料の各処理後についてとつたのが Table 1 である。これを見るといずれの場合も、真空

Table 1 Ratio of counting rate through 13.6 mg/cm^2 absorber to no absorber.

Sample	After annealing in vacuo (950°C , 100hr)	After chemical polishing	After oxidation in air (750°C , 30 hr)	After annealing in vacuo	After polishing
A	0.31	0.74	0.70		0.79
B	0.42	0.79		0.41	0.75

中加熱後ではその値は 0.3 から 0.4 であり、研磨または酸化後では 0.7 から 0.8 なる値をとっていることがはつきり判る。前者はテルルの濃度が試料表面にとくに高い場合であり、後者はテルル濃度が試料表面も内部もともに均一な場合である。真空中加熱ではテルルが試料内部から表面に拡散したのに対し、酸化処理では試料表面に高いテルル濃度の部分が見られなかったのは、ジルコニウムの酸化膜がテルルの拡散をくいとする役割をしたためであり、これはテルルの拡散速度がジルコニウムの酸化膜中では金属ジルコニウム中よりもはるかに小さいことに起因するものと考えられる。前にわれわれは、ジルコニウム酸化膜中での酸素イオン空孔は、添加されたテルルと結びついてその易動度が小さくなると述べ、これがテルルの添加がジルコニウムの酸化速度を小さくして breakaway を遅らせる理由であると説明したが、ここでは逆の面から、ジルコニウムの酸化膜中ではテルルの拡散速度が小さいことが結論され、

前に述べた推論の正しさが証明された。

IV. 結 論

放射性同位元素 ^{127m}Te - ^{127}Te を用いて、ジルコニウムに添加されたテルルがその酸化に際してどのような挙動をとるかを調べた。

(1) ^{127m}Te - ^{127}Te は 0.089 MeV の電子と、最大エネルギー 0.7 MeV の β 線との 2 種の電子を放出し、各々の計数は 13.6 mg/cm² のアルミニウム吸収板を用いて分離することができた。

(2) さらにアルミニウム吸収曲線をとることによつて、試料のごく表面 (0.01 mm 深さ) のテルル濃度を測ることができた。

(3) 0.1 wt % 程度のテルルを含むジルコニウムでは、

750°C, 30 hr の空气中酸化によつて、テルルはジルコニウム酸化物中にほとんど残ることが認められた。

(4) 他の試料を同じく 750°C, 30 hr, 真空中で加熱した場合には、試料表面におけるテルル濃度がとくに高くなるのがみられたが、酸化処理を行なつた場合にはこのような現象は見られなかつた。このことは、金属ジルコニウム中ではテルルの拡散速度は大きい、酸化ジルコニウム中では小さいことを示すものである。

(5) 前に、ジルコニウム-テルル合金の耐酸化性がよいのは酸化膜中の酸素イオン空孔の易動度が小さいからであり、これは酸化膜中のテルルイオンと結びついているからであると結論したが、上記の如く、酸化物中ではテルルの拡散速度の小さいことが実証され、先の推論の正しいことが確認された。