



Title	Study on the Physico-chemical Properties of the Zirconium-Oxygen-Hydrogen Ternary System
Author(s)	瀬戸山, 大吾
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/45841">http://hdl.handle.net/11094/45841</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	瀬戸山 大 吾		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 19526 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科原子力工学専攻		
学位論文名	Study on the Physico-chemical Properties of the Zirconium-Oxygen-Hydrogen Ternary System (ジルコニウム-酸素-水素三元系の物理化学的性質に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 山中 伸介 (副査) 教授 竹田 敏一 教授 山本 孝夫 助教授 宇埜 正美 助教授 中川 貴		

### 論文内容の要旨

本論文では、原子力発電システム等で使用されるジルコニウム基燃料被覆管の、腐食挙動および腐食に伴う健全性に関して、特に水素の影響に注目し、Y 及び同じ IV 族金属である Ti との比較を通して、実験的及び解析的に行われた研究をまとめた。本論文は、以下の五章から構成されている。

第一章では、序論として、原子力発電プラントでの重大事故防止の観点から、IV 族金属であるジルコニウム基合金の腐食時の物理化学、材料力学、熱力学的視点からの健全性の評価の必要性を論じた。

第二章では、ジルコニウムと水素の相互作用を物理化学的視点から明らかにするために、Zr、Ti、Y 各水素化物及び各水素固溶体の機械的・熱的・電気的特性を測定・評価した。測定に際し、これまで作成が困難といわれていたバルク状の金属水素化物の作成方法を確立した。その結果、水素濃度の増加により Y 水素化物の材料強度は増加する一方で Ti 水素化物及び Zr 水素化物の材料強度は減少することが明らかとなった。水素固溶体に対しても同様の測定を行った。以上の実験結果を第一原理分子軌道計算より評価し、水素と Zr、Ti、Y との相互作用について考察した。

第三章では、熱力学的観点からの研究として、高燃焼度化により炉内滞在期間が長期化する燃料被覆管の腐食量(酸化量、水素吸収量)を評価する為に、ジルコニウム-酸素-水素三元系の熱力学的挙動を評価した。その結果、これまで報告されていない室温~1073 K における等温状態図等、被覆管の安全設計上非常に有用な知見が得られた。また Zr(H)-O 擬二元系状態図の計算から、水素濃度が高い程、高温酸化時に生じる prior-β 相の酸素濃度も高くなることが予測され、被覆管を脆化させる仮説が導かれた。加えて、被覆管に対する第 3 合金元素の水素固溶限へ及ぼす影響を系統的に試験・評価した。

第四章では、原子力材料を初めとする様々な合金中に存在する、微細な析出物及び腐食生成物の機械的性質を評価する技術を確立する為、ナノ・インデンテーション試験による材料評価方法を提案した。まず、種々の酸化物・金属単結晶に対する試験より、ナノ・インデンテーションから得られた弾性率や硬さ値は、試料の作成条件に敏感に依存する結果が得られ、そのメカニズムを有限要素解析により明らかにした。この評価方法を踏まえ、第三章の prior-β 相のナノ・インデンテーション試験を行い、第三章の仮説を裏付けた。

第五章は結論であり、本研究で得られた成果を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、原子力発電システム等で使用されるジルコニウム基燃料被覆管の、腐食挙動および腐食に伴う健全性に関して、特に水素の影響に注目し、Y及び同じIV族金属であるチタンとの比較を通して、実験的及び解析的に行われた研究をまとめたものである。

主な成果は以下のように要約できる。

ジルコニウムと水素の相互作用を物理化学的視点から明らかにするために、Zr、Ti、Y各水素化物及び各水素固体の機械的・熱的・電気的特性を系統的に測定し、第一原理分子軌道計算からその挙動を評価している。尚、測定に際し、これまで作成が困難といわれていたバルク状の金属水素化物の作成方法を確立し、Zr、Ti、Y各水素化物のバルク体の、機械的性質を始めとする種々の物理化学的性質を測定している。この評価の結果、水素固溶により、Zr、Ti金属の金属結合が弱まり強度が低下すること、Y金属では固溶水素を媒介とした結合により強度が上昇することを明らかにしている。Yの水素化物は水素濃度とともに強度が上昇するのに対し、Zr、Tiの水素化物は減少するメカニズムを量子力学的視点から明らかにした。また、Ti水素化物の弾性率が著しく低下する現象、Y水素化物の熱伝導率が著しく大きいという、特異な物性も評価している。

また、熱力学的観点からの研究として、高燃焼度化により炉内滞在期間が長期化する燃料被覆管の腐食量(酸化量、水素吸収量)を評価する為に、ジルコニウム-酸素-水素三元系の熱力学的挙動を評価している。その結果、これまで報告されていない室温~1073 Kにおける等温状態図等、被覆管の安全設計上非常に有用な知見を得られた。またZr(H)-O擬二元系状態図の計算から、水素濃度が高い程、高温酸化時に生じるprior-β相の酸素濃度も高くなることが予測され、被覆管を脆化させる仮説が導いている。加えて、被覆管に対する第3合金元素の水素固溶限へ及ぼす影響を系統的に試験・評価している。

さらに、上述の被覆管脆化の仮説を検証するため、ナノ・インデンテーション法による析出相の強度評価を行い、仮説を裏付ける結果が得られている。尚、ナノ・インデンテーション法による評価技術を確立する為、ナノ・インデンテーション試験による材料評価方法も提案している。以上のように、本論文はジルコニウムの腐食に関する重要な知見を与えており、特に、金属と水素の相互作用に関する研究成果は注目に値する。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。