



Title	ジルカロイの一様腐食に関する研究
Author(s)	竹田, 貴代子
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49491
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	たけだ きよこ 竹 田 貴 代 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 2 9 7 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 24 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	ジルカロイの一樣腐食に関する研究
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 准教授 宇埜 正美

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、ジルカロイの一樣腐食について、酸化皮膜構造との相関を明らかにするとともに、代表的な添加元素であるSnの腐食過程における挙動を明らかにし、材料因子から一樣腐食性改善メカニズムについて検討した。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景となる燃料被覆管用ジルカロイの開発の経緯、耐食性に及ぼす製造条件および化学成分の影響に関する知見について述べ、研究の現状から問題点を明らかにし、本研究の目的および進め方を明確にした。

第 2 章では、一樣腐食挙動と酸化皮膜構造の相関について検討した。その結果、腐食速度が増大する遷移直前の酸化皮膜は、酸化皮膜／母材界面近傍に正方晶層が存在し、酸化皮膜表面側は単斜晶であるが、遷移直後の酸化皮膜では界面近傍の正方晶層が消滅し、単斜晶のみからなることが分かった。さらに正方晶ZrO₂層の安定な方が一樣腐食性が良好であることから、酸化皮膜の正方晶から単斜晶への変態に伴う体積膨張により、正方晶が母材からの拘束応力で維持できず単斜晶へ変態し、単斜晶中に酸素イオンの高速拡散経路が形成されることにより、一樣腐食性の低下が生じると考えた。

第 3． 1 章では、ジルカロイ 4 中のSnの存在状態を原子レベルでのAPFIM、TEM-EDS、およびマクロレベルでのメスバウアー分光により解析し、酸化皮膜構造の安定性に及ぼすSnの影響について検討する目的について述べた。

第 3． 2 章では母材中のSnの存在状態をAPFIMにて原子レベルで評価した。その結果、Snは局所的に欠乏しSn-rich析出物が均一に析出している状態ではなく、均一に固溶していることを明らかにした。

第 3． 3 章ではSn量を系統的に変化させたジルカロイ 4 を用い、酸化皮膜中のSnの存在状態を高分解能TEM-EDSにて比較評価した。その結果、Sn量の低減とともに、酸化皮膜／母材界面層における正方晶ZrO₂が安定化し、一樣腐食性が改善されることを確認した。この機構として、母材中で固溶しているSnは、Zrの選択酸化に伴い酸化皮膜粒界へのSnの濃化が認められ、粒界に濃化したSnが酸化することにより正方晶ZrO₂の単斜晶ZrO₂への変態を促し、一樣腐食性が低下すると考えた。粒界へのSnの濃化度は低Sn材の方が高Sn材より低く、粒界に濃化するSn量が少ないため、低Sn化により一樣腐食性が改善するモデルを提唱した。

第 3． 4 章では、同位体¹¹⁹Snを付加したジルカロイ 4 を用い、腐食過程におけるSnの化学状態変化をメスバウアー分光分析により追跡した。その結果、母材中のSnは固溶しており、酸化皮膜中のSnはSn²⁺およびSn⁴⁺として存在しており、腐食の進んでいる方がSn²⁺に対するSn⁴⁺のピークの比率の高い傾向を示すことが分った。この結果は、酸化皮膜中にとり込まれたSnの酸化が酸化皮膜構造の不安定化を促すとする第 3． 3 章の一樣腐食性に影響を与えるモデルを裏付けた。

第 4 章は総括であり、本研究で得られたジルカロイの一樣腐食と酸化皮膜構造の相関、およびその結果を踏まえた一樣腐食に及ぼすSnの影響モデルについてまとめた。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、ジルカロイの一樣腐食について、酸化皮膜構造との相関を明らかにするとともに、代表的な添加元素である Sn の腐食過程における挙動を明らかにし、材料因子から一樣腐食性改善メカニズムについて検討した。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景となる燃料被覆管用ジルカロイの開発の経緯、耐食性に及ぼす製造条件および化学成分の影響に関する知見について述べ、研究の現状から問題点を明らかにし、本研究の目的および進め方を明確にした。第 2 章では、一樣腐食挙動と酸化皮膜構造の相関について検討した。その結果、腐食速度が増大する遷移直前の酸化皮膜は、酸化皮膜／母材界面近傍に正方晶層が存在し、酸化皮膜表面側は単斜晶であるが、遷移直後の酸化皮膜では界面近傍の正方晶層が消滅し、単斜晶のみからなることが分かった。さらに正方晶 ZrO₂層の安定な方が一樣腐食性が良好であることから、酸化皮膜の正方晶から単斜晶への変態に伴う体積膨張により、正方晶が母材からの拘束応力で維持できず単斜晶へ変態し、単斜晶中に酸素イオンの高速拡散経路が形成されることにより、一樣腐食性の低下が生じると考えた。第 3． 1 章では、ジルカロイ 4 中の Sn の存在状態を原子レベルでの APFIM、TEM-EDS、およびマクロレベルでのメスバウアー分光により解析し、酸化皮膜構造の安定性に及ぼす Sn の影響について検討する目的について述べた。第 3． 2 章では母材中の Sn の存在状態を APFIM にて原子レベルで評価した。その結果、Sn は局所的に欠乏し Sn-rich 析出物が均一に析出している状態ではなく、均一に固溶していることを明らかにした。第 3． 3 章では Sn 量を系統的に変化させたジルカロイ 4 を用い、酸化皮膜中の Sn の存在状態を高分解能 TEM-EDS にて比較評価した。その結果、Sn 量の低減とともに、酸化皮膜／母材界面層における正方晶 ZrO₂ が安定化し、一樣腐食性が改善されることを確認した。この機構として、母材中で固溶している Sn は、Zr の選択酸化に伴い酸化皮膜粒界への Sn の濃化が認められ、粒界に濃化した Sn が酸化することにより正方晶 ZrO₂ の単斜晶 ZrO₂ への変態を促し、一樣腐食性が低下すると考えた。粒界への Sn の濃化度は低 Sn 材の方が高 Sn 材より低く、粒界に濃化する Sn 量が少ないため、低 Sn 化により一樣腐食性が改善するモデルを提唱した。第 3． 4 章では、同位体 ¹¹⁹Sn を付加したジルカロイ 4 を用い、腐食過程における Sn の化学状態変化をメスバウアー分光分析により追跡した。その結果、母材中の Sn は固溶しており、酸化皮膜中の Sn は Sn²⁺および Sn⁴⁺として存在しており、腐食の進んでいる方が Sn²⁺に対する Sn⁴⁺ のピークの比率の高い傾向を示すことが分った。この結果は、酸化皮膜中にとり込まれた Sn の酸化が酸化皮膜構造の不安定化を促すとする第 3． 3 章の一樣腐食性に影響を与えるモデルを裏付けた。第 4 章は総括であり、本研究で得られたジルカロイの一樣腐食と酸化皮膜構造の相関、およびその結果を踏まえた一樣腐食に及ぼす Sn の影響モデルについてまとめた。

以上のように、本論文は一応腐食に及ぼす Sn の影響のメカニズムを明らかにした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。