

学 位 論 文 題 名

ジルカロイの耐ノジュラー腐食性に及ぼす

照射効果に関する研究

学位論文内容の要旨

沸騰水型軽水炉で使用されるジルカロイ製の燃料被覆管の表面は稼働中に高温かつ高圧の水あるいは水蒸気により酸化され、ノジュラー腐食により球状やレンズ状の局部的に厚い酸化物が形成される。これまでノジュラー腐食に起因する燃料の健全性におよぼす重大な影響は認められていないが、軽水炉の経済性向上を目的とした、燃料の高燃焼度化と燃料の使用期間の長期化に伴いノジュラー腐食は一層進行することが予想され、高燃焼度に伴うノジュラー腐食の抑制が炉の健全性と経済性の観点から注目されている。

このような背景から本研究では、ノジュラー腐食の発生・成長メカニズムの解明とその腐食抑制方法の開発を目的として、ジルカロイの耐ノジュラー腐食性に及ぼす高速中性子の照射の効果について調べ、軽水炉稼働条件での高速中性子照射によってジルカロイの耐ノジュラー腐食性が改善されることを始めて明らかにしたものである。

本論文は全部で8章からなっている。以下に各章の要約を述べる。

第1章は本研究の背景とノジュラー腐食に関する従来の知見をまとめたものである。ジルカロイ被覆管の炉内腐食挙動、耐ノジュラー腐食性の評価及びノジュラー腐食の発生・成長メカニズムに関する炉外腐食試験結果についてまとめ、さらに従来まで提案されているノジュラー腐食機構並びにジルカロイの耐ノジュラー腐食性に最も強く影響するジルカロイ中に析出している析出粒子の分布状態に及ぼす中性子照射効果を検討した。

第2章では、商用の軽水炉で使用された、Ni添加のジルカロイ-2製被覆管の外表面に発生したノジュラー腐食組織を光学顕微鏡観察し、ノジュラー腐食の大きさと形状に及ぼす照射条件の影響を多重回帰分析法により評価し、照射時間の増加にともないノジュラー腐食速度が低下することを確認した。このノジュラー腐食速度の低下の原因として、高速中性子照射のジルカロイの耐食性に及ぼす効果が示唆された。

第3章では、炉外における水蒸気中腐食試験に基づき中性子照射によるジルカロイの耐食性の変化を調べ、ジルカロイ-2及びNi無添加のジルカロイ-4ともに照射量の増加に伴い耐ノジュラー腐食性が顕著に改善されることを見だし、中性子照射によるジルカロイの耐食性改善効果をはじめて明らかにした。また、耐食性に対するジルカロイ-2の照射効果はジルカロイ-4よりも低照射量でその効果が顕著であることを確認した。

第4章では、中性子照射によるジルカロイの耐食性改善機構を、中性子照射によるジルカロイの微細組織変化、特に析出粒子の変化から調べた。ジルカロイ-2にZr-Fe-Cr系およびZr-Fe-Ni系の析出粒子、また、ジルカロイ-4ではZr-Fe-Cr系の析出粒子が照射以前から存在しており、照射によりZr-Fe-Cr系の析出粒子はマトリックスとの界面領域部から非晶質化し、さらにその析出粒子の成分であるFeが、またZr-Fe-Ni系の析出粒子からFe及びNiがマトリックス中へ溶出し固溶化することを認め、さらにZr-Fe-Ni系析出粒子からの固溶速度が速いことを明らかにした。

第5章では、ジルカロイのマトリックス中に固溶するFe、Cr、Ni濃度を分析し微量のFe、Cr、Ni濃度について、標準試料を用いた校正曲線により、燃料被覆管に使用したジルカロイの組成を定量的に評価した。未照射状態のジルカロイ中ではマトリックス中の固溶Fe、CrおよびNi濃度は検出限界以下であったが、照射後のジルカロイの濃度分析から各元素の明瞭な濃度増加が確認され、マトリックス中に固溶したFe、Cr、Ni濃度と耐食性との間には相関性があることを見だし、照射によるジルカロイの耐食性改善はマトリックス中におけるFe、CrおよびNiの固溶濃度増加によることを明らかにした。また、ジルカロイ-2で耐食性は低照射量で改善され、これはZr-Fe-Ni系の析出粒子からのFe、Niの速い固溶化に起因することを見いだした。

第6章では、耐食性の改善に対する添加元素の効果を調べた。表面に種々の金属を蒸着し、イオン照射により拡散固溶させた後の酸化処理により生成した酸化膜をXPSにより分析し、ジルカロイの耐食性の改善には、Zrよりも原子価が小さくZrよりも耐酸化性に優れ、さらに酸化状態で酸化膜中に存在することが重要であることを明らかにした。

第7章では、前章までの成果を基に、ノジュラー腐食の発生・成長機構を検討し、ノジュラー腐食の起点は酸化膜のマトリックス中に取り込まれるFe、Cr、Ni濃度の低い領域であり、この酸化膜は多孔質のため早い時期に保護性の悪い酸化膜に変質する結果、この領域の酸化速度は周辺より速く、それに伴いノジュラー腐食が発生することを解明した。しかし、照射中に固溶したFe、Cr、Ni濃度の増加に伴い、酸化膜中でのこれら濃度が増加し、その結果、照射中に、保護性の良好な酸化膜が形成、成長する結果、照射量と共にノジュラー腐食速度は徐々に低下することを明らかにした。

第8章は本論文のまとめであり、各章で述べた成果およびノジュラー腐食の発生・成長機構について総括すると共に、ジルカロイの耐食性の改善法を提案した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 平七郎

副 査 教 授 石 川 達 雄

副 査 教 授 大 橋 弘 士

学 位 論 文 題 名

ジルカロイの耐ノジュラー腐食性に及ぼす照射効果に関する研究

本論文は、軽水炉の中性子照射環境下で使用するジルカロイ製燃料被覆管の表面において高温・高圧水あるいは水蒸気による酸化で発生するノジュラー腐食の生成・成長メカニズムの解明とその腐食抑制方法の開発を目的とし、耐ノジュラー腐食性に及ぼす高速中性子照射の効果と照射による耐ノジュラー腐食性改善のための機構を明らかにしたものである。

まず、軽水炉でジルカロイ被覆管の外表面に発生したノジュラー腐食の大きさや形状に及ぼす照射条件の影響を評価し、ノジュラー腐食の成長速度は中性子照射により低下することを認め、炉外水蒸気中腐食試験との比較実験から、耐ノジュラー腐食性が中性子照射により顕著に改善されることを始めて見い出した。

次に、中性子照射による耐食性改善機構について、第2相粒子の微細組織変化から検討し、第2相粒子が外周部から非晶質化すると同時に、マトリックス中へFeが、またZr-Fe-Ni系粒子からFeおよびNiが拡散固溶しその濃度が増加すること、さらに、これら各固溶元素の濃度と耐食性との間に良い相関があることを確認すると共に、イオン照射によるシミレーション実験からもマトリックス中のFe、Cr、Niの固溶濃度の増加が耐食性改善に大きく寄与することを実証した。

最後に、ノジュラー腐食について、酸化膜の保護性に及ぼす固溶Fe、Cr、Ni濃度の影響および照射効果を調べ、各元素の固溶濃度の増加に伴う酸化膜成長がジルカロイの耐食性の改善と深く関わっていることを解明し、その耐食性向上のための合金元素の効果として、Zr元素より表面酸化膜中での耐酸化性が優れ、また原子価の小さい金属元素の添加が有効であることを提唱した。

以上のように、本研究は、軽水炉における燃料被覆管の耐食性向上に及ぼす中性子照射効果とその改善のための材料組成制御効果を解明したものであり、原子炉材料並びに金属工学に寄与するところ大なるものがある。

よって、著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。