

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760716

研究課題名(和文) 繊維強化による被覆管の耐食性向上

研究課題名(英文) Improvement of corrosion resistance of cladding by fiber reinforcement

研究代表者

牟田 浩明 (MUTA, Hiroaki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60362670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)： Zr/SiCファイバー複合材を作製しその機械的特性と耐食性を評価した。SiCファイバーの添加によって弾性率やクリープ強度は大きく増加した。一方、その酸化膜中にはクラックが多数見られ、耐食性は著しく劣化した。

また、従来の析出物であるZr(Fe,Cr)₂、Zr₂(Fe,Ni)、Zr-Nb合金を作製しその機械的特性を評価した。Zr-Nb合金はZr母相に近い特性を示し、最も高い耐食性を示した。

研究成果の概要(英文)： Zr/SiC fiber composites were fabricated and the mechanical properties and corrosion resistance were examined. The addition of the SiC fiber effectively increased the elastic modulus and the creep strength. However, the corrosion properties strongly deteriorated.

Intermetallic compounds of Zr(Fe,Cr)₂, Zr₂(Fe,Ni) and bZr-Nb alloy were additionally examined. The bZr-Nb alloy had a property similar to aZr, and the alloy showed highest corrosion resistance.

研究分野：原子力学

科研費の分科・細目：原子力材料・核燃料

キーワード：被覆管 腐食 酸化膜

1. 研究開始当初の背景

米原子力潜水艦ノーチラスの被覆管材料としてジルコニウム合金が選定されて以来、ジルコニウムをベースとした軽水炉被覆管材料の開発が各国で長く行われてきた。その腐食挙動は照射条件、水質、流量など様々な外部条件に影響され、また圧延・焼鈍条件、そして合金元素で形成される析出物といった材料条件にも強く依存することが知られている。なかでも析出物を構成する物質およびその形状、分布は耐食性に与える影響が大きく、様々な添加元素や製造条件が試されてきた。現在は Sn, Fe, Cr, Ni 等を加えたジルカロイ系合金と、Nb を主要添加元素とした Zr-Nb 合金が知られている。

腐食反応は被覆管上に形成された酸化膜中を酸素と水素が拡散して進むことから、酸化膜の性状が重要な役割を担うとされている。高い耐食性をもつ被覆管では腐食にともなう高い圧縮応力がジルコニウム酸化膜中に存在していることが知られている。この応力は酸化膜の成長とともに増加し、ある程度以上の圧縮応力がかかると酸化膜は劣化し、圧縮応力が減少するとともに腐食速度が増加する。したがって、より高い圧縮応力まで耐えうる酸化膜をもつものが高い耐食性を示す合金となり、圧縮応力は耐食性を評価する際の指標となりうる。

以上のように腐食挙動についての理解は進みつつあるものの、合金中に形成された析出物の形状、分布、組成がどのように酸化膜に影響するかはいまだ不明な部分が多い。炉の健全性を高めるため、より高耐食性を持つことが求められる被覆管開発のためには、この析出物が腐食挙動に与える影響を理解することが必要である。

2. 研究の目的

本研究では析出物の形状と組成が腐食挙動に与える影響について明らかとすることを目的として、ファイバー状の添加物を加えた系、また従来のものを含めた合金析出物を作製し、その機械的特性を評価するとともに腐食試験を行い、耐食性を評価した。

3. 研究の方法

(1) ジルコニウム/SiC ファイバー複合材評価

従来の析出物はその作製方法のためいずれもほぼ球状をしており、組成と大きさのみがパラメータとされてきた。ここでは形状のパラメータを加えることを目的として、化学的安定性が高いファイバー状の化合物を分散させることを試みた。本研究ではこの分散材として SiC に着目した。試料は Zr 粉末および SiC ファイバーをエタノール中に分散させ、超音波振動によって混合したのち乾燥し、放電プラズマ焼結することによって作製した。用いた SiC ファイバーの SEM 観察像を図 1 に示す。

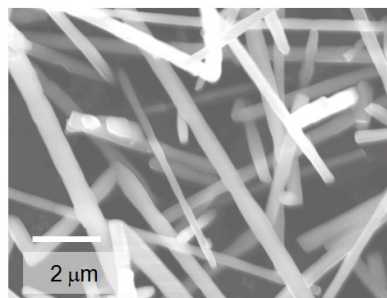


図 1 SiC ファイバーの SEM 観察像

およそ直径 200 nm~500 nm、長さ 10 μm~20 μm の円柱状となっている。作製した試料について、機械的特性として音速測定による弾性率測定とビッカース硬度試験を行った。またダイヤモンド圧子を用いた押し込みクリープ試験により、SiC ファイバー添加によるクリープ強度への影響を評価した。

作製した試料片をオートクレープ試験により腐食し、その酸化膜および合金部を SEM および EBSD により観察し、組織と腐食挙動の関係を推定した。

(2) 析出物の基礎物性評価

析出物が耐食性に与える影響については様々な実験がなされているものの、その基礎的な物性についてはほとんど評価されていない。ここではジルカロイ系合金の析出物である $Zr(Fe, Cr)_2$ 、 $Zr_2(Fe, Ni)$ 、また Zr-Nb 合金中に析出する $\beta(Zr-Nb)$ 合金試料を作製しその基礎物性を評価した。また、耐食性についての知見として腐食試験を行い、形成された酸化膜の残留応力を XRD 測定から評価した。

4. 研究成果

(1) ジルコニウム/SiC ファイバー複合材評価

作製したジルコニウム/SiC ファイバー複合材の SEM 観察像の 1 例を図 2 に示す。

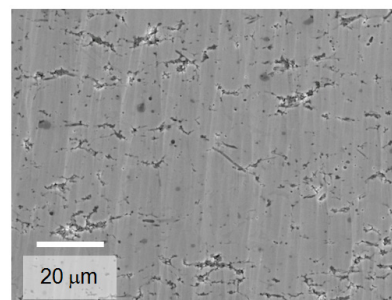


図 2 ジルコニウム/SiC ファイバー複合材の SEM 観察像

図中の黒い部分が主に SiC ファイバーを示しており、低温での焼結であれば形状を維持したまま焼結体が作製できることがわかった。また特に凝集も見られず、均質な複合材が得られているといえる。この試料について測定したヤング率の SiC 濃度依存性を図 3 に示す。

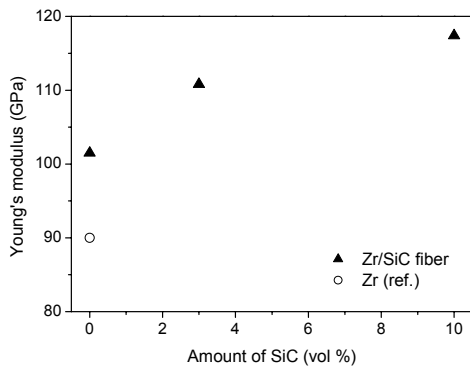


図3 複合化によるヤング率の変化

ヤング率はSiCファイバーの添加によって増加した。一方ジルコニウム粉末のみの焼結体でもバルク体の報告値よりも大きい値となっていることから、SiC添加の影響だけでなく、作製時の固溶酸素も影響しているものと考えられる。

図4に400°Cにおける押し込みクリープ試験時の押し込み速さと時間との関係を示す。

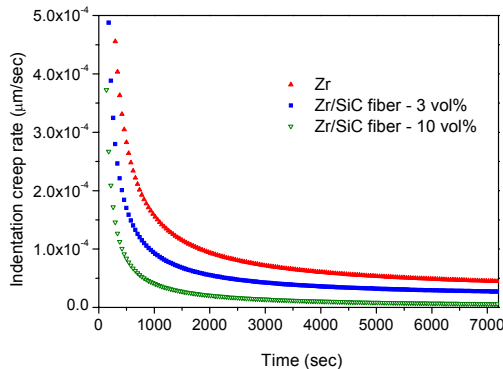


図4 400°Cにおける押し込みクリープ速度の変化

押し込み試験であるため初期の速度は大きく、時間がたつにつれて減少している。ジルコニウムのみを試料と比較してSiC添加試料では著しく押し込みクリープ速度が減少しており、SiC添加量が大きいほどその速度の低下が大きい。2000秒以降における押し込みクリープ速度は、ジルコニウム試料に対して3 vol%添加試料でおおよそ1/2、10 vol%添加試料ではおおよそ1/8まで減少した。本試験で得られた押し込みクリープ速度は従来試験でのクリープ速度とは異なるものの、SiCファイバー添加により大幅にクリープ強度を増加させることが示唆される。

続いて腐食試験を行い、その酸化膜を観察した例を図5に示す。あわせてEDS測定によるSi元素の分布図を示しており、Siが多く検出されている部分がSiCファイバー相と考えられる。SiC自身がジルコニウムよりも耐酸化性に優れるためか、全てではないものの酸化膜中にもSiCファイバーが残存していることが確かめられた。

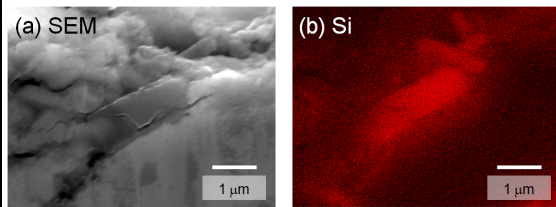


図5 腐食試験後の複合材酸化膜の(a)SEM観察像および(b)Si分布

しかしながら、酸化膜の厚さを比較したところジルコニウムのみ焼結体試料が最も薄く、複合材ではこれよりも著しく腐食しやすいという結果となってしまった。SEM観察像からSiCファイバー付近の酸化膜にはクラックが目立って多く存在しており、SiCとジルコニウム/ジルコニウム酸化物との密着性が悪いことが示唆される。ジルコニウム相への影響を見るため、EBSD観察を行った。結果として各試料のイメージクオリティ(IQ)マップを図6に示す。

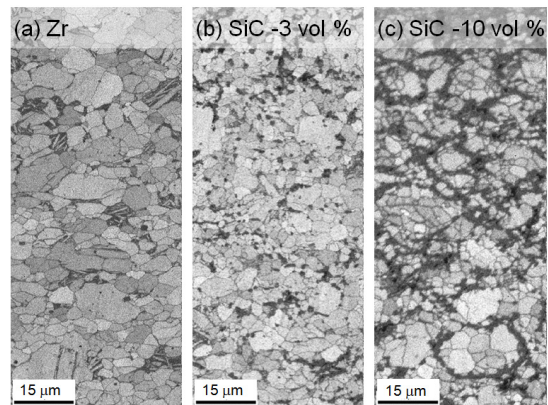


図6 (a)Zr, (b)Zr/SiC-3vol%, (c)Zr/SiC-10vol%試料のIQマップ

ここでIQ値は結晶性の指標となるものであり、画像上で白い部分は結晶性が高く、黒い部分は粒界やひずみ等で結晶性が低くなっている部分を示している。ジルコニウムのみ試料ではこの高ひずみ部分は少ないものの、SiCファイバーの添加によってその割合は増加していることがわかる。10 vol%添加材では高ひずみ部分が連なって存在しており、ここにSiCファイバーが存在するものと思われる。酸化膜の観察結果とあわせて、SiCファイバーはジルコニウム母相との結合性が悪く、この部分から酸化膜のクラックが生じ耐食性を劣化させたと考えている。また、同様の結果はSiCの球状ナノ粒子を用いたものでも得られており、形状の変化による影響は見られなかった。

本項目では新しいジルコニウム合金への添加材としてファイバー状のSiCに着目し、その機械的特性試験および腐食試験を行った。機械的特性についてはヤング率や押し込みクリープ速度などの向上が確かめられたものの、耐食性は著しく劣化してしまい、ま

た形状の影響も見られなかった。これはジルコニウムと SiC との結合性の悪さ、物性の違いに起因するものと考えられる。

(2) 析出物の基礎物性評価

前項目では SiC に着目したものの、耐食性が劣化してしまった。一方で Zr(Fe, Cr)₂ や βNb の析出物は機械的強度と耐食性をともに向上させることが知られている。ここでは既存被覆管の析出物として Zr(Fe, Cr)₂, Zr₂(Fe, Ni)、β(Zr-)Nb に着目し、その基礎物性と合金の酸化膜観察を行った。

図 7、図 8 にそれぞれ Zr(Fe, Cr)₂ と Zr₂(Fe, Ni)、また Zr-Nb 合金のヤング率を示す。

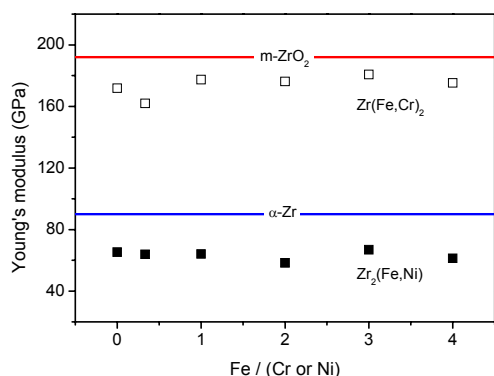


図 7 Zr(Fe, Cr)₂, Zr₂(Fe, Ni) のヤング率

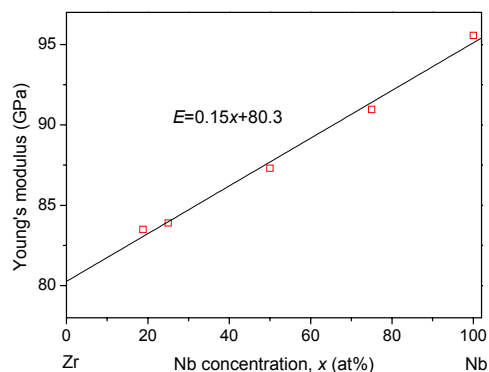


図 8 βZr-Nb 合金のヤング率

いずれも組成による変化はわずかなものとなった。こうした基礎物性はこれまで得られておらず、本研究ではじめて得られたものである。表 1 に析出物組成に近いこれらの化合物と SiC のヤング率、ビッカース硬度を示す。

表 1 各析出物および SiC の機械的特性

試料	ヤング率 (GPa)	ビッカース硬度 (GPa)
αZr	88	0.90
ZrFeCr	177	8.61 ± 0.16
Zr ₂ Fe _{0.5} Ni _{0.5}	64	4.73 ± 0.08
βNb-8at%Zr	94	1.7~2.9
SiC	700	22

これらの結果より、析出物のなかでもその物性は大きく異なることがわかる。ZrFeCr はむしろジルコニウム酸化物に近い高いヤング率を示しており、硬度からみると ZrFeCr と Zr₂Fe_{0.5}Ni_{0.5} は αZr と比較して非常に高く、セラミックス的な特性を示している。

これらの金属間化合物を分散させたジルコニウム合金を作製し、腐食試験後の酸化膜について XRD 測定によって残留応力を評価した。この結果を表 2 に示す。

表 2 各合金酸化膜の残留応力

試料	応力 (GPa)
Zr-Fe-Cr	-2.76 ± 0.57
Zr-Fe-Ni	-2.65 ± 0.81
Zr-Nb	-3.50 ± 1.43

表中の負の値は残留応力が圧縮であることを示しており、いずれも GPa 程度の強い圧縮応力が確認された。酸化膜厚さは Zr-Fe-Ni > Zr-Fe-Cr >> Zr-Nb 合金の順であり、最も高い耐食性をもつ Zr-Nb 合金で最も強い圧縮応力が観察された。この合金の高い耐食性は、βNb が他の 2 つよりも αZr 母相と物性が近く、金属的で延性が高かったことに起因するものと考えている。

本項目では析出物の基礎物性に着目し、これまで評価例のない 3 つの系について機械的特性を取得した。SiC の結果とあわせて、酸化時の界面応力を抑制する析出物の延性が耐食性評価に重要と考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① Y. Sugiyama, Y. Ando, H. Muta, K. Kurosaki, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Mechanical properties of ceramic fiber reinforced Zr metal matrix composite, 2012 Materials Research Society Fall Meeting and Exhibit, 25-30 Nov. 2012, Boston, USA.
- ② Y. Ando, Y. Okada, H. Muta, Y. Etoh, K. Kurosaki, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Oxidation and hydrogenation behavior of intermetallic compounds in fuel cladding tubes, Nuclear Materials 2012, 22-25 Oct. 2012, Osaka, Japan.
- ③ Y. Sugiyama, Y. Ando, H. Muta, K. Kurosaki, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Mechanical properties of SiC whisker reinforced Zr composite, Nuclear Materials 2012, 22-25 Oct. 2012, Osaka, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牟田 浩明 (MUTA, Hiroaki)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60362670