 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014B0298	装置責任者 Name of responsible person ハルヨ・ステファヌス
実験課題名 Title of experiment Measurements on residual strain of zirconium hydride	装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL-20
実験責任者名 Name of principal investigator 松永 純治	実施日 Date of Experiment 2015/4/8-9
所属 Affiliation 日本核燃料開発株式会社	

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

・Zr 水素化物 4 種 (下表参照)

Data No.	水素化温度 (°C)	水素化条件	H/Zr	相状態、備考
23757	520	α相 → δ相	1.65	δ相単相、割れ大
23758	800	β相 → δ相	1.65	δ相単相
23759	800	β相 → δ相 → ε相 → δ相	1.60	δ相単相
23760	800	β相 → δ相 → ε相	1.96	ε相単相

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

1 研究の背景・目的

(1) 軽水炉燃料被覆管における水素化物の析出
ジルコニウム合金は熱中性子の吸収断面積が小さく、熱・化学的に安定であることから軽水炉の燃料被覆管として用いられている[1]。この被覆管は冷却水との腐食反応： $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H$ によって酸化されていく。また、反応で生じた水素のうち一部は被覆管に吸収され、図 1 に示すように水素化物を形成する。この水素化物は合金部と比較して非常に脆く、被覆管の強度を劣化させる。長年の合金開発によって、現在は酸化に伴う減肉による機械特性の劣化は抑制されており、この水素化物析出による劣化が被覆管の健全性を決める主因子の一つとなっている。ここで析出するδ相ジルコニウム水素化物(蛍石型構造)は、母相であるα相ジルコニウム(hcp 構造)粒とα-Zr(0001)//δ-ZrHx{111}などの癖面関係をもって析出することが知られている[2]。現在は被

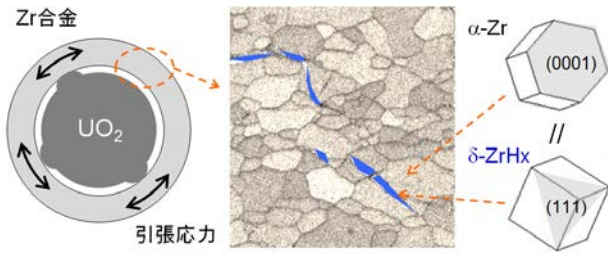


図 1 被覆管中の水素化物析出

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

金に強い集合組織を持たせ、引張応力がかかりやすい被覆管周方向に平行に水素化物が析出するよう製造条件が調節されている。

(2)水素化物の機械的特性

ジルコニウム水素化物は高燃焼度時ならびに中間貯蔵時の被覆管の強度評価のために重要であるが、その機械的特性の評価例は少ない。これは水素化時の体積変化により、バルク試料の形成が難しいためである。加えて、報告されている機械的特性値には大きなばらつきが存在している。例えば室温におけるヤング率はジルコニウム金属がおよそ 90 GPa であるのに対し 70 GPa から 130 GPa と倍程度の開きがあり、水素化されることで増加するか減少するかさえ定かではない[3,4]。このようなばらつきは、被覆管の強度やき裂進展に関わる解析の精度を著しく減少させる。データの充実に加え、このばらつきの原因を明らかにすることが望まれている。

近年申請者は、この機械特性のばらつきは組織と関係があることを明らかにした[5]。図 2 は押し込み試験法によるヤング率-硬度関係であり、双晶が形成されている領域において押し込み試験法によるヤング率、硬度ともに小さくなっていることが見て取れる。両者の差異は過去の報告値の差異に近く、この組織の違いがばらつきの原因と考えられる。さらにこの組織の違いは、ジルコニウムの水素化の過程に起因する残留ひずみに依存することが予想されている。たとえばジルコニウム水素化物は、高水素濃度側で δ 相(螢石構造)から ϵ 相(bct 構造)にマルテンサイト変態を起こし、双晶組織を生じるという報告もある[6]。また、ジルコニウムは約 550°C で hcp 構造(α 相)から bcc 構造(β 相)へ相変態するが、 α 相で水素化された場合と β 相で水素化された場合のジルコニウム水素化物の微細組織も異なっているはずである。

以上を踏まえ、本研究ではジルコニウム水素化物の機械特性を評価するために重要となる、水素化の過程と残留ひずみについての関係を、中性子回折法によって取得することとした。本研究から、ジルコニウム水素化物の機械特性の大きなばらつきに対する組織の影響を明らかにすることを目的とする。

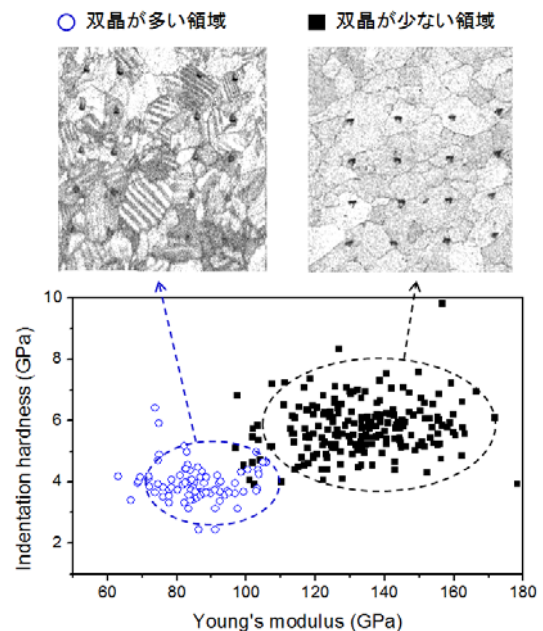


図 2 押し込み試験によるヤング率-硬度関係 (組織中の黒点は圧痕を示す)

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

2. 試料概要・実験および解析方法

Hf 量が 70 ppm 以下のジルコニウム (99.9 %, レアメタルリック) をアーク溶解し、これを 5mm x 5mm x 15mm 以上となるように切断・研磨後、ジーベルツ装置を用いたガス吸収法により試料を作製した。ここで図 3 に Zr-H 状態図を示す。今回は、表 1 に示すように、①α相 → δ相、②β相 → δ相、③β相 → δ相 → ε相 → δ相、④β相 → δ相 → ε相の4種類の過程で作製した Zr 水素化物を試験に供した。作成した試料については、重量変化から水素濃度 H/Zr 比を求めた。

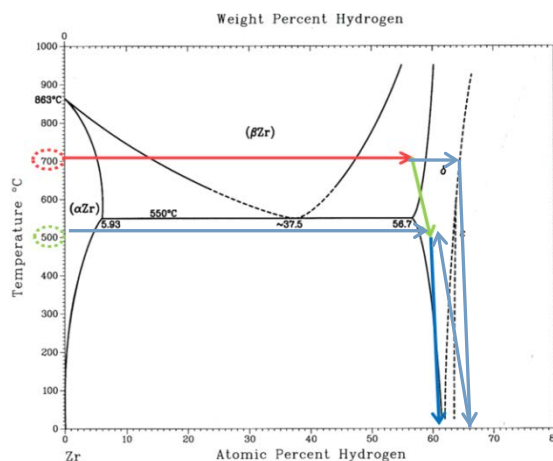


図 3 Zr-H 状態図

表 1 作製試料の組成および水素化条件

Data No.	水素化温度(°C)	水素化条件	H/Zr	相状態、備考
23757	520	α相 → δ相	1.65	δ相単相、割れ大
23758	800	β相 → δ相	1.65	δ相単相
23759	800*	β相 → δ相 → ε相 → δ相	1.60	δ相単相
23760	800	β相 → δ相 → ε相	1.96	ε相単相

*再度昇温することによって一度吸収した水素を放出させている

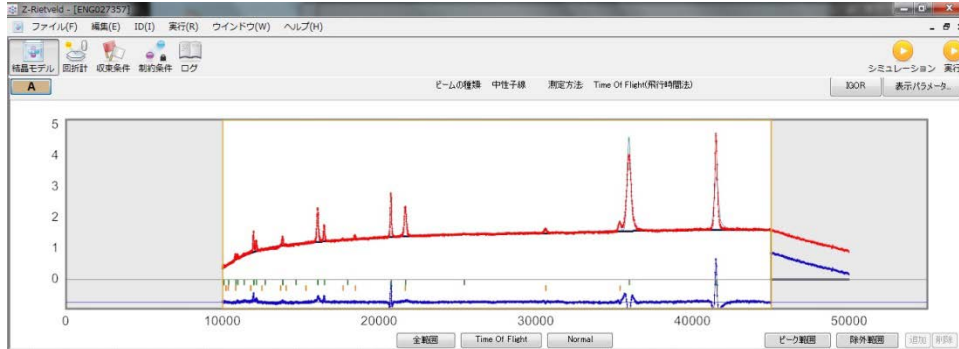
作成した 4 種類の試料について、J-PARC の BL-20(TAKUMI)を用いて中性子回折による結晶構造評価を行った。上記方法で作成した水素化物の結晶粒径はサブミリオオーダーと大きいため、可能な限り等方的な回折パターンを取得するために試料を回転させながら測定した。Data No.23758(α相 → δ相)、ZrH_{1.65} は割れが大きく、脆かったため、唯一 Al 製の容器に入れて測定した。

リートベルト解析は、Windows 版 Z-Rietveld Version0.9.43.1を使用した。回折計ファイルは、装置グループから提供されたファイルを使用した。

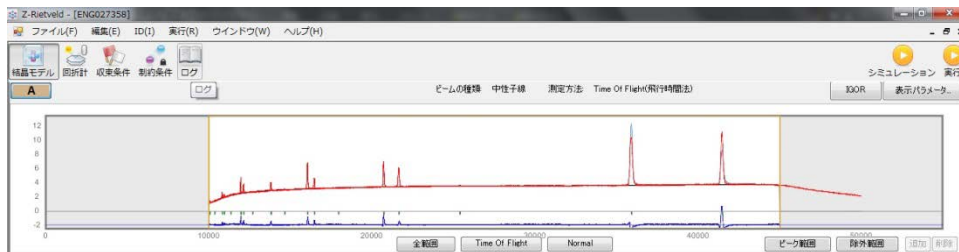
2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

3. 試験結果

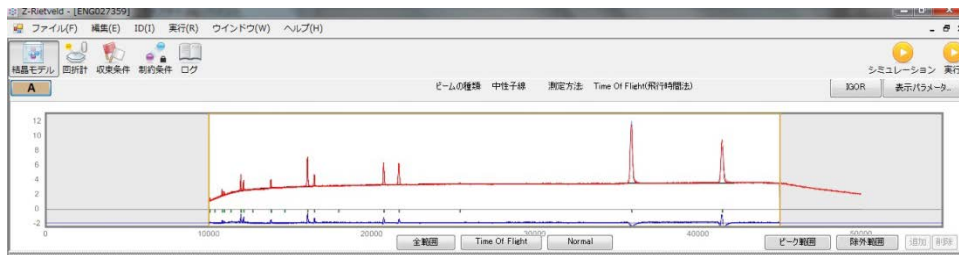
図 4(1)~(4)に Z-Rietveld 解析結果を示す。解析は TOF=10000~45000 μ s の範囲について実施した。



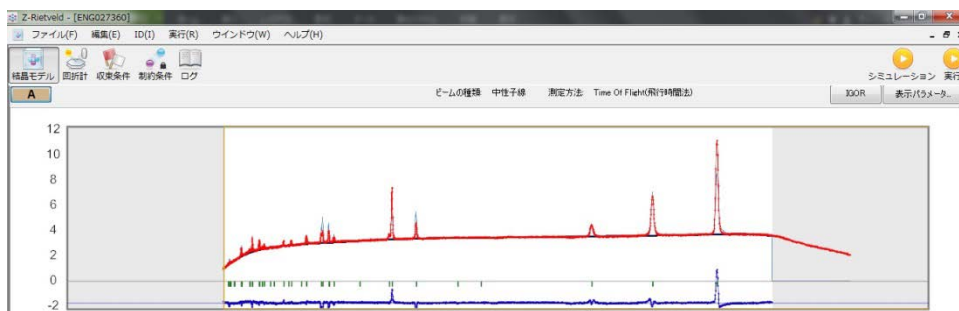
(1)No.27357(α 相 \rightarrow δ 相、 $H/Zr=1.65$)



(2)No.27358(β 相 \rightarrow δ 相、 $H/Zr=1.65$)



(3)No.27359(β 相 \rightarrow δ 相 \rightarrow ϵ 相 \rightarrow δ 相、 $H/Zr=1.60$)



(4)No.27360(β 相 \rightarrow δ 相 \rightarrow ϵ 相、 $H/Zr=1.96$)

図 4 測定結果および Z-Rietveld プログラムによる解析結果

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

軽水素の影響によりバックグラウンドが高かったが、Z-Rietveld による解析で実測値を概ね再現することができた。また、それぞれ δ 相もしくは ε 相単相であることが確認できた。なお、No.23757 で一部みられる微弱なピークは、Al 容器に由来するものである。表 2 に Z-Rietveld の解析によって得られた 4 試料の Zr 水素化物の格子定数を示す。

表 2 Zr 水素化物の格子定数評価結果

Data No.	水素化温度(°C)	水素化条件	H/Zr	空間群	格子定数 a (Å)	格子定数 c (Å)
23757	520	α 相 \rightarrow δ 相	1.65	Fm-3m (225)	4.780415	-
23758	800	β 相 \rightarrow δ 相	1.65	Fm-3m (225)	4.775856	-
23759	800	β 相 \rightarrow δ 相 \rightarrow ε 相 \rightarrow δ 相	1.60	Fm-3m (225)	4.776856	-
23760	800	β 相 \rightarrow δ 相 \rightarrow ε 相	1.96	I4/mmm (139)	3.513977	4.453066

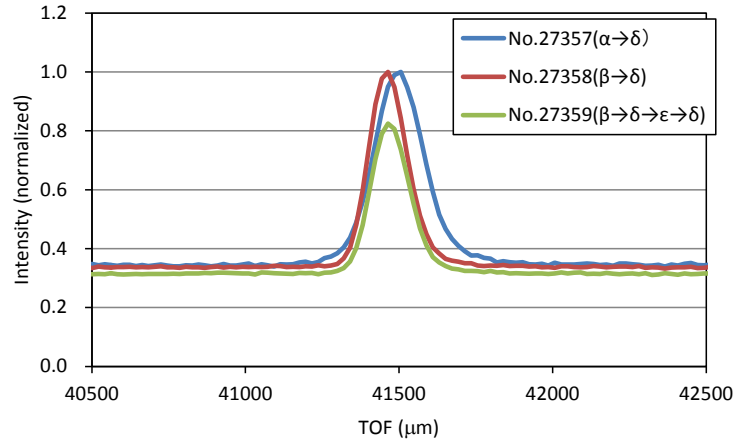
ここで得られた格子定数は、 δ 相 Zr 水素化物の場合、Puls[7]により整理されている値($a=4.778$ Å、室温)に対して $\pm 0.05\%$ 以内、 ε 相 Zr 水素化物の場合、Dolukhanyan ら[8]により報告されている値($a=3.527$ Å、 $c=4.476$ Å、室温)に対して $-0.4\sim-0.5\%$ の範囲にあり、良い一致が得られた。 ε 相 Zr 水素化物の格子定数が若干文献値よりも小さいが、Zr 水素化物の格子定数は、水素濃度に依存して変化するため、水素濃度差が原因である可能性が高い。また、No.23757 の格子定数は、同じく δ 相 Zr 水素化物である No.23758 および No.23759 の値よりも明らかに大きく、残留ひずみの影響が考えられた。ひずみを最大限解消することを意図して作製した Data No.23759 の格子定数を基準として、Data No.23757 および No.23758 の Zr 水素化物の残留ひずみ ($\Delta a/a_0$, a_0 はNo.23759の値)を評価した結果、残留ひずみはそれぞれ 0.07% および -0.02% となった。なお、No.23759 は他の二つの δ 相 Zr 水素化物よりも水素濃度が低く、基準となる格子定数を小さく見積もっている可能性もある。

次に、No.23757~23759 の各回折ピークの形状を定性的に比較した。結果を図 5 に示す。{111}面および{222}面に由来するピーク(図 5(1)および(3)左側)はいずれの場合もピーク形状は類似していたが、{200}面および{311}面に由来するピークは、No.23757 の場合のみ、他の 2 つのものよりも明らかにピークがブロードになっていた。井田は(111)方向の積層に変形不正(面欠陥)がある場合の回折ピーク形状変化を解析し、

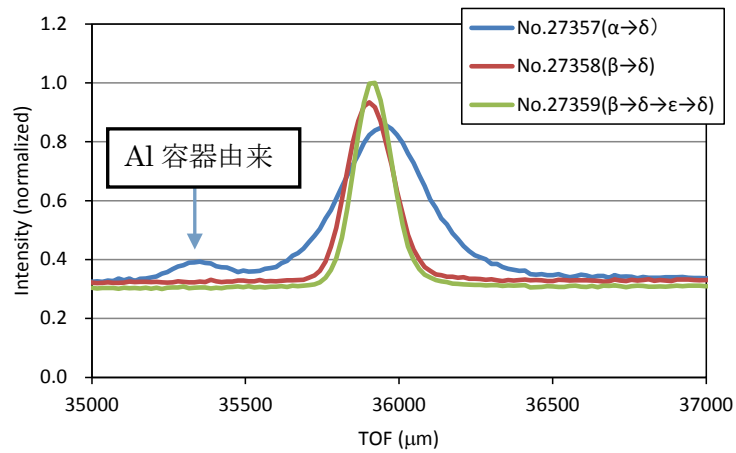
- ・{111}ピークは、「ピーク頂上付近は鋭いが、裾がかなり広がって、全体としてわずかに高角側にシフトした非対称なピーク形状になること」
- ・{200}ピークは、「全体に幅が広く低角側にシフトした形状になること」
- ・{311}ピークは「鋭い反射と、高角側にシフトしてブロードな反射、さらに低角側にシフトしてブロードな反射の重ね合わせになること」

を示している。これらは今回観察された No.23757 のピーク形状の特徴に一致するものであり、No.23757 の Zr 水素化物中には(111)方向の積層欠陥が存在すると考えられた。

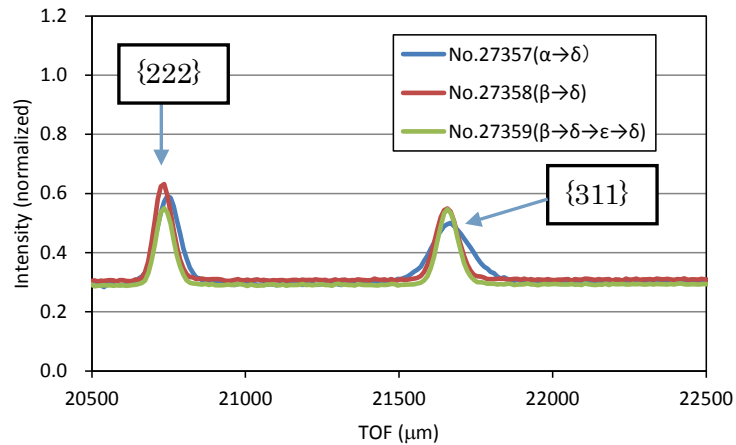
2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)



(1) {111}回折ピーク



(2) {200}回折ピーク



(3) {222}および{311}回折ピーク

図5 各回折ピークの比較
(ヒストグラムの最大強度を1として規格化してプロット)

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

4. まとめ

本試験では、J-PARC の TAKUMI(BL-20)を用いた中性子回折と Z-Rietveld を用いたリートベルト解析により、様々な方法で作製した δ 相および ε 相のZr水素化物の結晶構造を精密評価し、作製方法によるZr水素化物中の残留ひずみを評価した。その結果、520 °Cにおいて α 相→ δ 相の経路で作製した δ 相 Zr 水素化物は、800°C等の高温で作製した δ 相 Zr 水素化物に比較して残留ひずみが大きく、格子ひずみは0.07%程度であった。また、各回折ピークの比較により、 α 相→ δ 相の経路で作製した δ 相 Zr 水素化物中には、(111)方向の積層欠陥が存在することが明らかになった。

5. 参考文献

- [1] 原子力安全研究協会 実務テキストシリーズ No.3 軽水炉燃料のふるまい(改訂第5版) 平成25年3月.
- [2] K. Une, J. Nucl. Sci. Tech. 41(7) (2004) 731-740.
- [3] M.P. Puls, et al., J. Nucl. Mater. 336 (2005) 73-80.
- [4] S. Yamanaka et al., J. Alloys Compd. 293-295 (1999) 23-29.
- [5] 安藤他、日本原子力学会 2012 秋の大会.
- [6] M.P. Cassidy, C.M. Wayman, Metal. and Mater. Trans. A, 11 (1980) 57-67.
- [7] M.P. Puls, The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components, Engineering Materials, DOI:10.1007/978-1-4471-4195-2_2. Springer, 2012.
- [8] S.K. Dolukhanyan, J. Alloys Compd.,253/254 (1997) 10-12.
- [9] 井田隆、“ひずんだ結晶からの回折” 名古屋工業大学大学院 講義資料
<http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/education/CrystalStructureAnalysis/index-j.html> (2015年6月アクセス).