

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420871

研究課題名(和文)被覆管健全性評価の高度化に向けたジルコニウム水素化物の組織および特性評価

研究課題名(英文) Study on microstructure and mechanical properties of zirconium hydride for improvement of cladding assessment

研究代表者

牟田 浩明 (MUTA, Hiroaki)

大阪大学・工学研究科 ・准教授

研究者番号：60362670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水素化条件を調整し、異なる組織を持つジルコニウム水素化物試料を作製した。中性子回折法およびEBSD観察により組織を観察し、また押し込み試験法により機械的特性の組織・結晶方位依存性の評価を試みた。

低温で相ジルコニウムから作製した相水素化物は(111)面に多量の積層欠陥を有した層状組織を示した一方で、相ジルコニウムを経由した同じ相水素化物ではこうした組織が見られなかった。後者の試料を用いてヤング率の方位依存性を評価したところ、[100]方位と[111]方位で倍程度異なる値を示し、強い組織・方位依存性があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Non-cracked zirconium hydride samples were fabricated in Sievert's apparatus. The activation and hydrogenation temperature were carefully controlled with consideration of the volume change in the phase transformation. The crystal structure and microstructure were studied by neutron diffraction pattern analysis and EBSD observation. The Young's modulus and hardness were measured by the indentation test, and crystal orientation on the testing point was observed by EBSD.

The microstructure of hydride sample strongly depends on the fabrication condition. The hydride prepared from  $\alpha$ -Zr displays significant stacking faults in the {111} plane and in the pseudo-layered microstructure. Strong crystal orientation dependence of mechanical properties were confirmed by the indentation test and EBSD observation.

研究分野：原子力材料・核燃料

キーワード：水素化物

### 1. 研究開始当初の背景

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燃料被覆管として用いられている。ジルコニウムは冷却水との腐食反応： $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H$ によって酸化される。ここで生じた水素のうち一部は被覆管に吸収され、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、むしろ水素吸収に伴う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 $\delta$ 相ジルコニウム水素化物( $\delta$ -ZrHx)は、母相である $\alpha$ 相ジルコニウム( $\alpha$ -Zr)粒と $\alpha$ -Zr(0001)// $\delta$ -ZrHx{111}などのある癖面関係をもって析出することが知られている。現在は被覆管合金に強い集合組織を形成させることで、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。癖面関係があることから、析出した水素化物の結晶方位は被覆管内で揃っていると考えられ、その機械特性については結晶方位依存性まで考慮することが望ましい。しかし水素化物の作製はその体積膨張に伴う破損のため試料の作製が難しく、物性評価の報告自体が少ないのが現状である。一方でZr水素化物は液体水素よりも高い水素密度と低い熱中性子吸収断面積を有しており、中性子遮蔽材や燃料ターゲットとしても近年注目されている。その正確な物性評価に対する需要は高いといえる。

こうしたなか、水素化物の機械特性を含む諸物性については申請者のグループを含む国内外のいくつかのグループで調査が試みられてきた。申請者のグループは高温の $\beta$ 相ジルコニウム( $\beta$ -Zr)を経由する独自の作製条件によってセンチメートルオーダーの各金属水素化物の合成に成功しており、これによって熱伝導率などのバルク試料が必要な各物性値を取得・報告している。しかし、それらはいずれも多結晶バルク体のデータであり、結晶方位依存性を実験的に評価した例はこれまでない。また、報告者によってデータは大きくばらついており、この原因も明らかになっていない。加えて実際の被覆管で見られる水素化物は $\alpha$ -Zrから形成されており、これによる組織の違いも考慮されていない。方位依存性、組織を含めての機械的特性の評価は、被覆管の強度やき裂進展に係る解析の精度向上、前述の水素化物機能材の実用化のためにも重要と考えられる。

### 2. 研究の目的

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に着目した。特に、これまで報告のない結晶方位依存性を押込み試験法と電子後方散乱回折(EBSD)法を用いて評

価するとともに、EBSD法および中性子回折法によるひずみ量・組織観察とあわせ、機械特性の大きなばらつきに対する組織と方位依存性の影響を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

・粒径・ひずみ量を調整した $\delta$ -ZrHx試料の作製

組織および押込み試験法による方位依存性の評価のためには、できるだけ粒径が大きく、また組織の影響を見るためひずみ量を調整した水素化物試料を作製する必要がある。本研究では所有のジーベルツ装置を用いて水素化物試料を作製した。アーク溶解法にて純Zr(Hf濃度70ppm以下)のインゴットを作製し、これを高真空下で活性化処理したのち水素ガスを吸収させた。ここで水素化条件の決定にあたり、過去の水素吸収による膨張、また熱膨張率に関する文献を調査した。結果得られたZr-H二元系におけるそれぞれの相の体積を表したものを図1に示す。

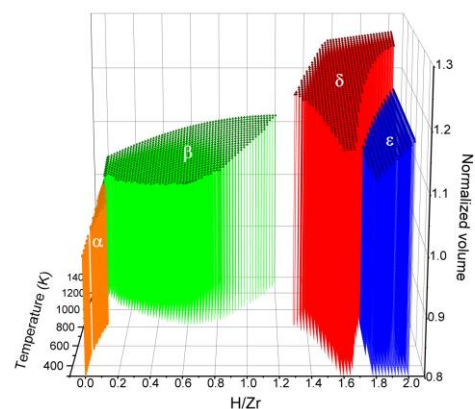


図1 Zr-H系状態図 z軸は $\alpha$ -Zrを1として規格化した1molあたりの体積を示す

図1より $\alpha$ -Zr $\rightarrow$  $\delta$ -ZrHx相への変化は17-19%の体積変化を伴うのに対し、 $\beta$ -Zr $\rightarrow$  $\delta$ -ZrHx相変化における、特に低温での体積変化は10%程度と小さい。この結果をもとに、(i)500°Cで $\alpha$ -Zrから作製した $\delta$ 相水素化物試料： $\delta$ -ZrH1.66( $\alpha$ )、(ii)800°Cで $\beta$ -Zrから作製した $\delta$ 相水素化物試料： $\delta$ -ZrH1.66( $\beta$ )、(iii)800°Cで $\beta$ -Zrから作製した $\epsilon$ 相水素化物試料： $\epsilon$ -ZrH1.90試料の3試料を作製した。

・EBSD観察と中性子回折法による押込み試験部の結晶方位観察とひずみ量評価

単結晶の育成が難しい水素化物について方位依存性を評価するため、押込み試験法を用いた。まず水素化物試料の断面についてアルゴンイオンミリングによって1mm $\times$ 1mmほどの領域を表面調整し、この部分について微小硬度計による押込み試験を行った。得ら

れた押し込み試験後の面について EBSD 観察を行い、圧痕位置の結晶粒の方位を観察し、測定した機械特性と関連づけた。表面のひずみ量については EBSD 法による粒内の方位差による評価を試みた。

また EBSD 法による観察は試料表面のみについてのものであり、試料内部の情報を知るには他の手法を用いる必要がある。そこで J-PARC において中性子回折法による構造解析を行った。BL-19 (MLF-TAKUMI) を使い、測定は室温で行った。測定時の様子を図 2 に示す。角柱状試料を回転させながら照射し、TOF 法により測定した。得られたデータについてフィッティングにより半値幅等を算出した。



図 2 中性子回折測定の様子

#### 4. 研究成果

##### ・微細組織の比較

得られた試料はいずれも金属光沢を有しており、表面の酸化等は見られなかった。作製した 3 試料の中性子回折パターンを図 3 に示す。

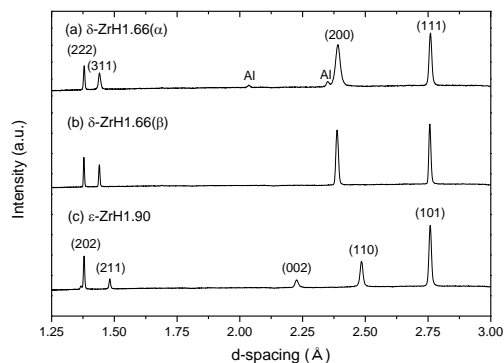


図 3 水素化試料の中性子回折パターン

$\delta$ -ZrH1.66( $\alpha$ ) 試料についてはき裂が数多く発生し、Al 箔で包んでいたので Al のピークが検出されている。それ以外は 2 つの  $\delta$  相試料、1 つの  $\epsilon$  相試料ともにその結晶構造によるピークしか観察されておらず、単相の試料が得られていることが確認できた。一方で、2 つの  $\delta$  相水素化物試料におけるピーク形状は大きく異なった。図 4 にそれぞれの結晶面における回折ピークについて、擬 Voigt 関数でフィッティングしたものを示す。また表 1 にフィッティングから得られた半値幅を示す。

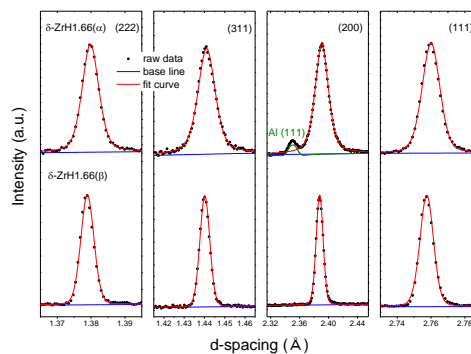


図 4 結晶面ごとのピークパターン

表 1 回折ピークの半値幅

	FWHM (Å)		
	(111)	(200)	(311)
$\delta$ -ZrH1.66( $\alpha$ )	0.012	0.022	0.010
$\delta$ -ZrH1.66( $\beta$ )	0.0095	0.011	0.057
ratio $\alpha/\beta$	1.3	1.9	1.8

同じ結晶構造、同じ水素量にも関わらず、2 つの  $\delta$  相水素化物試料の半値幅は大きく異なった。また、(111)面での半値幅に比べて、(200)、(311)など他の結晶面の半値幅で試料間の差が大きい。これは  $\delta$ -ZrH1.66( $\alpha$ ) 試料が多量の格子欠陥を含んでおり、またそれが結晶面方位に依存していることを示している。これを確かめるため、EBSD 観察をあわせて行った。得られた IQ マップおよび IPF マップ像を図 5 に示す。

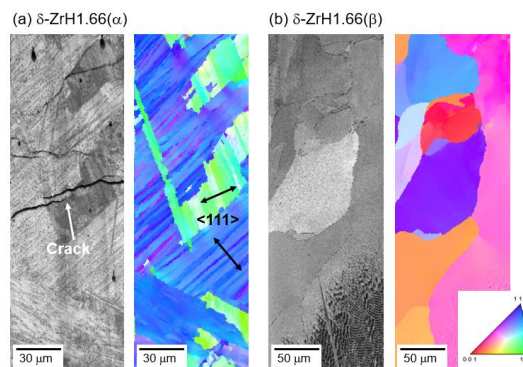


図 5 EBSD 観察による IPF マップ像  
(a)  $\delta$ -ZrH1.66( $\alpha$ )、(b)  $\delta$ -ZrH1.66( $\beta$ )

$\beta$  相から作製した試料は結晶方位の乱れが少なく、等軸的な粒が見られるのに対し、 $\alpha$  相から作製した試料はクラックが見られ、また粒内に層状組織が形成されており、かつ方位の乱れが見られる。またこの層状組織は  $\langle 111 \rangle$  方向に垂直に形成されていることがわかる。このような粒内の結晶方位の乱れは転位密度に比例することが確かめられており、以上の結果から、 $\alpha$  相から作製した試料では金属-水素化物変態に伴う体積膨張により、(111)面での積層欠陥が多量に形成されるこ



とが確かめられた。同様の欠陥は $\alpha$ -Zr からの被覆管において形成される水素化物においても生成するものと思われる。考えられる水素化物組織の形成の様子を図 6 に示す。

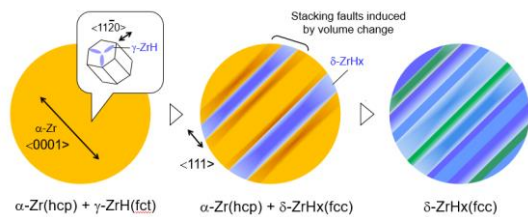


図 6 水素化物組織の形成

まず針状の水素化物が $\alpha$ -Zr の (0001) 面上に形成され、集積して板状の $\delta$ 水素化物を形成する。晶癖面の関係から、母相である Zr 相と水素化物相の間の方位関係は $\alpha$ -Zr (0001) //  $\delta$ -ZrHx {111} となっている。この際 20%近くの体積膨張を伴い、この膨張による応力を緩和するため、多量の欠陥が Zr 母相と水素化物相の両方に生じる。観察された通り、 $\alpha$ -Zr 相においては(0001)面、水素化物においては(111)面に積層欠陥が生じる。さらに水素量が増え、この積層欠陥を含む領域が水素化されていくことにより、図 5(a)で見られた層状の組織が形成されたと考えられる。このように、同じ $\delta$ 相水素化物でも作製時の条件によって大きく異なる組織、欠陥が生じることを明らかにした。こうした組織変化およびそのメカニズムの実証は本研究が初めて報告するものである。

$\beta$ -Zr を経由し、正方晶である $\epsilon$ 相とした $\epsilon$ -ZrH1.90 の EBSD 観察像を図 7 に示す。

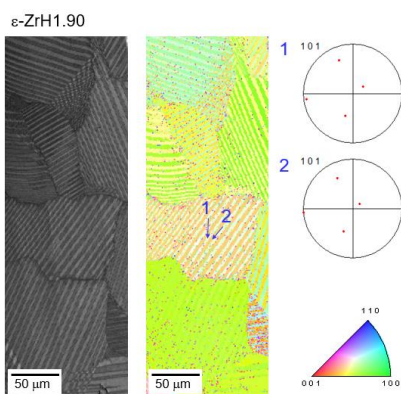


図 7  $\epsilon$ -ZrH1.90 の IQ および IPF マップ

$\delta$  相から $\epsilon$  相への相変態は数%の体積変化を伴う。これにより試料中には粒全体に双晶が形成された。

・機械的特性の方位依存性

大きく組織が異なる 3 試料について、押し込み試験法によって得られたヤング率-硬さ関係を図 8 に示す。

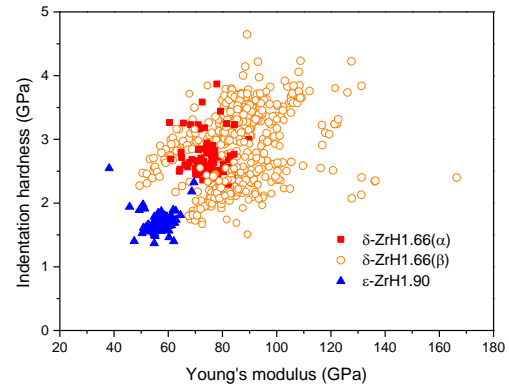


図 8 水素化物試料のヤング率-硬さ関係

まず $\epsilon$  相試料は $\delta$  相試料よりも著しく低いヤング率・硬さを示した。これは過去の計算・実験でも報告されている通りである。 $\delta$  相試料については、 $\beta$  相から作製した試料の値がヤング率・硬さともばらつきが大きい一方で、 $\alpha$  相から作製した試料はデータのばらつきが小さく、またヤング率が低い傾向を示した。押し込み部の圧痕面積が粒径よりも小さいことから、 $\delta$ -ZrH1.66( $\beta$ ) 試料におけるデータはそれぞれの結晶方位の影響を受けていると考えられる。このため、押し込み試験を行った部分を EBSD 観察し、それぞれの圧痕における結晶方位を評価した。この例を図 9 に示す。

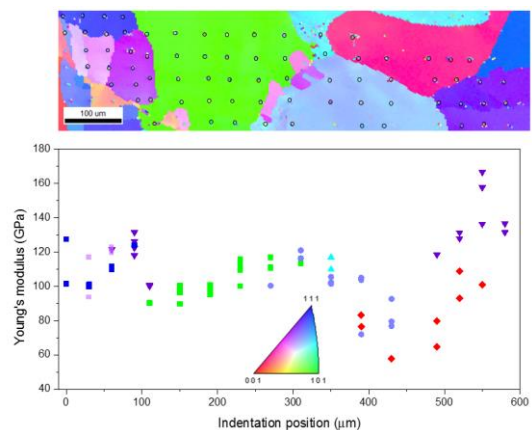


図 9 測定部における IPF マップ像とヤング率 ○が圧痕部を示す

IPF ばらつきが大きいものの、それぞれの粒・結晶方位によってヤング率に有意な差が見られている。赤に近い、つまり[100]に近い方位では低く、[111]に近い方位を向いている青い粒においてヤング率が高くなっている傾向が見て取れる。同様の試験を数多く行い、整理して方位ごとにまとめたものを図 10 に示す。

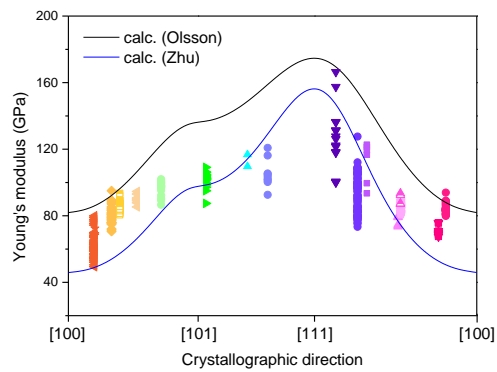


図 10 ヤング率の結晶方位依存性

実験値に加え、報告されている計算による方位依存性もともに示している。計算では [100] 方向のヤング率が最も低く、[111] 方向で最も高くなっている。実験値も概ねこれに従っており、[100] 方向で低く、[111] 方向で高くなっており、絶対値もほぼ一致していることがわかる。ヤング率の方位依存性は大きく、[100] 方位と [111] 方位では倍ほども異なる。実験によるこの方位依存性の評価は本研究が初めて行ったものである。また、最も高いヤング率が得られた [111] 方向に垂直な (111) 面は前述の通り  $\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub> ( $\alpha$ ) 試料において多量の積層欠陥が見られた面である。このため、方位の乱れによって押し込み試験時の応力に対し、より低いヤング率を持つ面がひずむことにより、この  $\alpha$  相から作製した水素化物試料のヤング率は見かけ上低くなったものと考えられる。

以上より、本研究では作製方法の工夫により組織・欠陥量が大きく異なる Zr 水素化物試料を作製し、中性子回折法、EBSD 観察および押し込み試験法を用いてその機械的特性を評価した。当初の目的通り、機械的特性に与える組織および結晶方位の影響を初めて明らかにすることができた。これらの影響、特に方位依存性の影響は非常に大きいといえ、軽水炉被覆管における水素化物の評価において考慮が必要と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Hiroaki Muta, Ryoji Nishikane, Yusuke Ando, Junji Matsunaga, Kan Sakamoto, Stefanus Harjo, Takuro Kawasaki, Yuji Ohishi, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, “Effect of hydrogenation conditions on the microstructure and mechanical properties of zirconium hydride”, Acta Materialia, submitted.

[学会発表] (計 6 件)

①Hiroaki Muta et al., Microstructure and Mechanical properties of Zr hydrides, NuMat2016:The Nuclear Materials

Conference, 2016 年 11 月 8 日, モンペリエ, フランス.

②Ryoji Nishikane, Hiroaki Muta et al., EBSD analysis of A-EDC tested Zr-Nb alloy, NuMat2016:The Nuclear Materials Conference, 2016 年 11 月 8 日, モンペリエ, フランス.

③ Hiroaki Muta et al., Mechanical properties of zirconium hydride, 3<sup>rd</sup> Asian Zirconium Workshop, 2015 年 10 月 8 日, Tsuruga, Japan.

④西金遼二, 牟田浩明他, 日本原子力学会 2015 年秋の大会, 2015 年 9 月 10 日, 静岡大学.

⑤Hiroaki Muta et al., Indentation study on zirconium hydride, 2nd Asian Nuclear Fuel Conference, 2014 年 9 月 18 日, Tohoku U., Japan.

⑥ Hiroaki Muta et al., Mechanical properties of Zirconium hydride, The 15<sup>th</sup> IUMRS-International Conference in Asia, 2014 年 8 月 25 日, Fukuoka U., 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・准教授  
研究者番号：60362670

### (2) 連携研究者

山中 伸介 (YAMANAKA, Shinsuke)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：00166753

### (3) 研究協力者

松永 純治 (MATSUNAGA, Junji)  
株式会社グローバル・ニュークリア・フュエル・ジャパン