研究論文

1136. ジルコニウム水素化合物および水素固溶体の機械的性質

山中 伸介^{1,*}, 黒田 雅利¹, 瀬戸山 大吾¹*Mechanical Properties of Zirconium Hydride and Hydrogen Solid Solution*

Shinsuke YAMANAKA, Masatoshi KURODA and Daigo SETOYAMA

In the present study, such mechanical properties of hydrogenated zirconium as sound velocities, elastic moduli, hardness and stress-strain curve have been evaluated by ultrasonic pulse-echo method, Vickers hardness test, tensile test and resonance method using cantilever beam specimens, and the influence of the hydrogen uptake on the mechanical properties of zirconium alloys has been studied. The elastic moduli of solid zirconium hydride estimated from the sound velocities were larger than that of pure zirconium metal, and slightly depended on the hydrogen content. The hardness of the solid zirconium hydride was much higher than that of the pure zirconium, and decreased with increasing the hydrogen content. The Young's modulus of the solid zirconium hydride obtained from the tensile tests was in good agreement with the value estimated from the sound velocities. The elastic moduli of hydrogen solid solution obtained by the resonance method decreased with the hydrogen content. The elastic moduli of partially precipitated hydride were also measured by the resonance method, and the results could be elucidated from the datum of the elastic moduli of the solid zirconium hydride and the hydride solid solution obtained in the present study.

KEYWORDS: *mechanical properties, Zircaloy, zirconium hydrides, hydrogen solid solution, sound velocity, elastic modulus, hardness, stress-strain curve, ultrasonic pulse-echo method, resonance method*

I. 緒 言

近年、軽水炉燃料の高燃焼度化に伴い、炉内滞在時間が長期化し、ジルカロイ被覆管の水側腐食量が増大することが問題視されている。ジルコニウム(Zr)合金は、次式で表される腐食反応により、二酸化ジルコニウムと水素を発生する。

この腐食反応に伴って発生する水素の一定割合(10~20%)が、ジルカロイ被覆管中に吸収される。一般に水素のZrへの固溶限は、室温では極めて低く0.1 wtppm以下である¹⁾。固溶限を越える水素量は、ジルコニウム水素化合物としてジルカロイ被覆管中に析出する。この析出水素化合物は、被覆管の延性や強度低下に強く関与することが報告されており^{2~6)}、被覆管の健全性を維持するためには、ジルコニウム水素化合物の物性を十分に把握しておくことが重要であると考えられる。一方、温度が上昇するに伴い、Zr合金への水素の固溶限は増大する。例えば450℃においては、約120 wtppmの水素がZr合金に固溶すると報告されている¹⁾。これまでの報告によると、運転温度で水素がすべて固溶していれば、水素脆化の観点からは、被覆管の健全性にはほとんど問題がないとされている⁷⁾。しかしながら近年、ジルカロイ被覆管中に固溶した水素がクリープ速

度を増大させる可能性が指摘されるなど⁸⁾、高温時における被覆管の健全性の観点から、ジルコニウム水素固溶体の物性を評価する必要性が増してきている。以上のような背景により本研究では、次章に示すように、水素化したZrの様々な機械的性質を評価し、Zr合金の物性に及ぼす水素吸収の影響を総合的に考察した。

II. 研究概要

Zr合金は、水素吸収量の増大に伴い、Fig. 1に示すように、析出水素化合物が存在せず水素がすべてZr中に固溶している状態(以後、水素固溶体と称す)、一部水素化合物が析出した状態(以後、一部析出水素化合物と称す)、ジルコニウム水素化合物のバルク材(以後、バルク水素化合物と称す)と相状態が変化する。特にバルク水素化合物は、作製するのが非常に困難であると報告されており^{9,10)}、その物性測定には極めて価値があるものと考えられる。著者らはそのバルク水素化合物の作製に成功し、これまでそのバルク水素化合物の音速、弾性定数、硬度、応力-ひずみ線図などの機械的性質を、超音波パルスエコー法、ビッカース硬度試験、静的引張試験により評価してきた^{11~14)}。さらに今回は、水素固溶体および一部析出水素化合物の弾性定数を、片持ち式固有振動法により評価した。これらの結果より、Zrの機械的性質に与える水素吸収の影響を各相の機械的性質から総合的に検討した。Fig. 2に本研究の概要図を示す。

III. 実験方法

1. 試料

純Zrは住友金属工業㈱製の試料(不純物濃度 O:0.125,

¹ 大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻 (Dept. of Nucl. Eng., Graduate School of Eng., Osaka Univ.)

(2002年5月15日受理; 2002年8月5日査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 06-6879-7904, Fax. 06-6879-7889, E-mail: yamanaka@nucl.eng.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 Phase states of hydrogenated zirconium

Fig. 2 Outline of the present study

H:0.0006, N:0.0024, C:0.003, Fe:0.006, Cr:0.008 wt%)を使用した。その試料を改良型ジーベルツ装置により、純度99.999%の水素ガス雰囲気の下、水素圧を調整することにより、水素固溶体、一部析出水素化物およびバルク水素化物を作製した。以下に、ジーベルツ装置および水素化の手順の詳細を記述する。

改良型ジーベルツ装置は、反応系と水素ガス精製系からなる。反応系は、石英ガラス製反応管、圧力測定計、ガスだめから成り立っており、液体窒素コールドトラップ付き油拡散ポンプにより 10^{-6} Paまで排気可能である。試料は、モリブデン箔に入れ反応管内に装荷し、抵抗加熱炉を用いて加熱した。試料温度は、PR熱電対、サイリスタ温度制御器を用いて $\pm 1^\circ\text{C}$ で測定制御した。圧力測定には、3台のバロトロンキャパシタンスマノメータを使用した。ガス精製系において、水素ガスを液体窒素トラップにより精製した。水素化は、純Zrを 10^{-6} Paの真空中において 800°C で脱ガス処理並びに焼鈍を行った後、 700°C で所定の圧力の水素ガスと接触させて行った。ただし、水素濃度0 ppmの試料については脱ガス処理のみを行った。平衡状態に到達するまで十分時間をおいた後、試料中の水素濃度を評価し、バルク水素化物作製時は室温まで急冷、その他は炉冷した。得られた水素化後の試料に対して、鋳堀場製作所製の水分分析装置EMGA-621を用いて、より正確な水素濃度を評価した。なお、バルク水素化物についてはX線回折測定により単相であることを確認した。

2. 機械的性質

バルク水素化物の音速は、超音波パルスエコー法を用いて測定した。試料形状は直径6 mm、高さ10 mmの円柱状であった。超音波の送受信には、5 MHzのトランスジ

ューサを用い、その計測制御には日本マテック社 Echometer1062を使用した。また、試料とトランスジューサとの接着にはソニコート SHN13を用いた。得られた音速より、弾性定数の評価を行った。微小硬度測定は、松沢精機製のビッカース硬度試験器 MHT-1により実施した。測定は、荷重500 g、30 sでそれぞれ7回実施し、最高値と最小値を除き平均値を求め、硬度を評価した。並行して引張試験も実施した。試料形状は、長さ24 mm、幅10 mm、厚さ1 mm、平行部長6.3 mmの平板引張試験片で、引張速度1 mm/minで応力-ひずみ関係を得た。バルク水素化物の物性測定のために作製された試料はいずれも理論密度にはほぼ等しい密度を持っていた。なお、これらの測定は前報^{11,13)}においても紹介した。

水素固溶体および一部析出水素化物の弾性定数は、日本テクノプラス株式会社製高温弾性率等同時測定装置 EG-HTを用いて、片持ち式固有振動法により測定した。試料形状は、厚さ2 mm、幅10 mm、長さ45 mmの板状であった。

IV. 解析手法

測定されたデータから、以下のような手法を用いて諸物性を評価した。

バルク水素化物のような等方的な材料においては、縦波および横波音速 V_l , V_s から、材料の弾性定数(ヤング率 E , 剛性率 G)を、次式により求めることができる。

$$E = G[(3V_l^2 - 4V_s^2)/(V_l^2 - V_s^2)] \quad (2)$$

$$G = \rho V_s^2 \quad (3)$$

ここで、 ρ は材料の密度である。

水素固溶体および一部析出水素化物に対しては、片持ち式固有振動法により、以下の計算式を用いて弾性定数(ヤング率 E , 剛性率 G)が求められる。

$$E = \omega^2 \rho S / I \alpha_1 \quad (4)$$

$$G = \beta \omega^2 / L \quad (5)$$

ここで、 ω は角振動数、 S は試料断面積、 I は試料の慣性モーメント、 α は横振動に対する装置変数、 β はねじり振動に対する装置変数、 L はねじり剛性定数である。

V. 結果および考察

1. バルク水素化物

バルク水素化物中の音速は、縦波、横波とも純 Zr より大きく、この音速測定データから室温における弾性定数を評価した。Fig. 3¹¹⁾ に示すように、バルク水素化物の弾性定数(ヤング率 E 、剛性率 G)は、純 Zr のそれに比べて大きいことがわかる。また、同図に示すように、弾性定数の水素濃度依存性は小さく、僅かながら水素濃度とともに減少していく傾向が見られる。

微小硬度 H_v を測定することにより材料の塑性的な性質を評価することができる。バルク水素化物の微小硬度は、純 Zr よりもかなり大きいことがわかった。バルク水素化物の微小硬度とヤング率の比を Fig. 4¹¹⁾ に示す。微小硬度とヤング率の比 H_v/E は、セラミックスについて約 0.05 という値が報告されており¹⁵⁾、純金属については、体心立方構造 0.006、面心立方構造 0.003、六方最密充填構造 0.004 という値が文献値¹⁶⁾ より計算された。バルク水素化物の H_v/E 比は 0.02 という値が得られ、セラミックスと金属の中間的な性質を持っていることがわかった。

バルク水素化物の室温における静的引張試験を行った結果、Fig. 5¹³⁾ に示すような応力-ひずみ曲線が得られた。引張試験で得られたヤング率の値 135.9 GPa は、超音波音速測定から評価された値とよく一致していた。また、破断応力として 18 MPa が求められた。

2. 水素固溶体

片持ち式固有振動法により求めた水素固溶体および一部析出水素化物のヤング率の、水素濃度依存性および温度依

Fig. 3 Change in the Young's modulus E and shear modulus G of δZrH_{2-x} with the hydrogen content C_H ¹¹⁾

Fig. 4 Relationship between microhardness H_v and Young's modulus E for δZrH_{2-x} ¹¹⁾

Fig. 5 Stress-strain curve of $\delta\text{ZrH}_{1.73}$ ¹³⁾

存性の結果をそれぞれ Figs. 6, 7 に示す。図中、塗りつぶされたプロットは水素固溶体、その他のプロットは一部析出水素化物を表している。Fig. 6 の結果から、水素固溶体の試料では、水素濃度の増大に伴いヤング率が減少しているのに対し、固溶限を越えた一部析出水素化物の試料では、水素濃度の増大に伴い、ヤング率が 130 ppm 付近まで若干増大する傾向が認められる。また Fig. 7 より、温度上昇に伴い、水素固溶体および一部析出水素化物のヤング率が、両者とも減少していることがわかる。

Fig. 6 中、水素固溶体のプロットのみを取り出した結果を Fig. 8 に示す。同図より、水素濃度が増大するのに伴い、ヤング率は直線的に低下し、その傾きは温度に依存せず一定になっているように見受けられる。そこで次に、その傾きに温度依存性があるのかどうかを詳細に検討するために、測定されたヤング率 E と水素濃度が 0 ppm の際のヤング率 E^0 との差をとったパラメータ $(E - E^0)$ を新たに導入し、そのパラメータと水素濃度との関係を調べた。Fig. 9 にそのパラメータ $(E - E^0)$ の水素濃度依存性を示す。同図より、 $E - E^0$ と水素濃度 C_H との間には、温度に

Fig. 6 Change in the Young's modulus E of hydrogenated zirconium with the hydrogen content C_H

Fig. 9 Change in the parameter $E - E^0$ of hydrogen solid solution with the hydrogen content C_H

Fig. 7 Temperature dependence of Young's modulus E of hydrogenated zirconium

Fig. 10 Change in the parameter $G - G^0$ of hydrogen solid solution with the hydrogen content C_H

Fig. 8 Change in the Young's modulus E of hydrogen solid solution with the hydrogen content C_H

依存せず直線関係が成立していることがわかる。したがって、水素固溶体の水素濃度 C_H が増大するのに伴い、ヤング率 E が直線的に低下する際の傾きに、温度依存性が存在しないことが明らかとなった。 $E - E^0$ と水素濃度 C_H との関係は、以下の式で表すことができる。

$$E - E^0 = -0.0173 C_H \quad (6)$$

同様に剛性率 G についても、Fig. 10 に測定された剛性率 G と水素濃度が 0 ppm の際の剛性率 G^0 との差をとったパラメータ ($G - G^0$) の、水素濃度依存性を示す。同図より、 $G - G^0$ と水素濃度 C_H との関係も、温度に依存せず以下の式で表すことができる。

$$G - G^0 = -6.0 \times 10^{-5} C_H^2 - 1.9 \times 10^{-3} C_H \quad (7)$$

ジルコニウム水素固溶体において、水素濃度が増大するのに伴い弾性定数が減少する原因については今後、電子状態計算等に基づき、詳細に検討する必要があると考えられる。

3. 一部析出水素化物

室温において、一部析出水素化物の試料のヤング率は、水素濃度に影響されないとの報告例がある^{17,18)}。しかしながら本研究では、先述の Fig. 6 の結果から、一部析出水素化物の試料では水素濃度の増大に伴い、ヤング率が若干増大する傾向のあることを明らかにした。本節では、そのヤング率が若干増大する原因を、前節で報告したバルク水素化物および水素固溶体のヤング率の結果を用いて検討する。

一部析出水素化物の試料は、母相が水素固溶体、第二相がバルク水素化物となっているとみなせる。水素固溶体のヤング率は、前節で記述したように、水素濃度が増大するのに伴い、若干減少することがわかっている。一方、バルク水素化物のヤング率は、Fig. 3¹¹⁾に示したように、純 Zr より大きいことがわかっている。一部析出水素化物のヤング率は、その両者の寄与の割合により決定すると考えられる。Fig. 9 からわかるように、水素固溶体のヤング率が水素濃度の増大に伴い低下する割合は温度に依存せず、300 ppm 程度までならたかだか 6 GPa 以内の低下に過ぎない。一方、Fig. 3¹¹⁾から明らかなように、純 Zr とバルク水素化物のヤング率を比較すると、バルク水素化物の方が 40 GPa 程度高い。したがって、一部析出水素化物のヤング率は、水素固溶体の寄与によりヤング率が低下する影響よりも、水素化物の寄与によりヤング率が増大する影響の方が大きいと考えることができる。以上の考察により、一部析出水素化物のヤング率が、水素濃度の増大に伴い若干増大する本研究の結果を、定性的に説明することができる。

VI. 結 言

本研究では、超音波パルスエコー法、ビッカース硬度試験、静的引張試験、片持ち式固有振動法などの手法により、水素化したジルコニウム (Zr) の音速、弾性定数、硬度、応力-ひずみ曲線などの様々な機械的性質を評価し、Zr 合金の機械的性質に及ぼす水素吸収の影響を総合的に検討した。

音速より求めたジルコニウム水素化物のバルク材 (バルク水素化物) の弾性定数は、純 Zr よりも高く、若干水素濃度に依存した。バルク水素化物の微小硬度は、純 Zr よりも著しく高く、水素濃度の増大に伴い減少した。静的引張試験によって得られたバルク水素化物のヤング率は、音速により求めた値と一致した。片持ち式固有振動法により測定したジルコニウム水素固溶体の弾性定数は、水素濃度の増大に伴い低下した。固溶限を越えてジルコニウム水素化物が一部析出した試料に対しても、片持ち式固有振動法により弾性定数が測定され、その結果は、本研究で得られたバルク水素化物や水素固溶体の弾性定数の実験結果を用いて、明かに説明することができた。

— 参考文献 —

- 1) J. J. Kearns, "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4", *J. Nucl. Mater.*, **22**, 292 (1967).
- 2) 永瀬文久, 大友 隆, 上塚 寛, 室温における水素吸収ジルコイ-4 燃料被覆管の高速加圧バースト試験, JAERI-Research 98-064, 日本原子力研究所, (1998).
- 3) 永瀬文久, 大友 隆, 上塚 寛, 水素添加ジルコイ-4 燃料被覆管の 620K における高速加圧バースト試験, JAERI-Research 2000-046, 日本原子力研究所, (2000).
- 4) M. Kuroda, S. Yamanaka, F. Nagase, H. Uetsuka, "Analysis of the fracture behavior of hydrided fuel cladding by fracture mechanics", *Nucl. Eng. Des.*, **203**, 185 (2001).
- 5) S. Yamanaka, M. Kuroda, D. Setoyama, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, F. Nagase, H. Uetsuka, "Analysis of the fracture behavior of a hydrided cladding tube at elevated temperatures by fracture mechanics", *J. Alloys Comp.*, **330-332**, 400 (2002).
- 6) M. Kuroda, S. Yamanaka, "Assessment of the combined effects of irradiation and hydrogenation on the fracture behavior of Zircaloy fuel claddings by fracture mechanics", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**[3], 234 (2002).
- 7) 日本機械学会編, シルコニウム合金ハンドブック, 日刊工業新聞社, 東京, 246 (1997).
- 8) 原子力発電技術機構燃料部, 平成12年度リサイクル燃料資源貯蔵施設安全解析コード改良試験等に関する報告書 (燃料の長期安全性に関する試験), (2002).
- 9) S. Q. Shi, M. P. Puls, "Criteria for fracture initiation at hydrides in zirconium alloys I; Sharp crack tip", *J. Nucl. Mater.*, **208**, 232 (1994).
- 10) S. Q. Shi, M. P. Puls, S. Sagat, "Criteria of fracture initiation at hydrides in zirconium alloys II; Shallow notch", *J. Nucl. Mater.*, **208**, 243 (1994).
- 11) S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, "Thermal and mechanical properties of zirconium hydride", *J. Alloys Comp.*, **293-295**, 23 (1999).
- 12) S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, "Isotope effects on the physicochemical properties of zirconium hydride", *J. Alloys Comp.*, **293-295**, 908 (1999).
- 13) M. Kuroda, K. Yoshioka, S. Yamanaka, H. Anada, F. Nagase, H. Uetsuka, "Influence of precipitated hydride on the fracture behavior of Zircaloy fuel cladding tube", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 670 (2000).
- 14) S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, "Thermal properties of zirconium hydride", *J. Nucl. Mater.*, **294**, 94 (2001).
- 15) K. Tanaka, H. Koguchi, T. Mura, "Dislocation model for hardness indentation problems-II", *Int. J. Eng. Sci.*, **27**, 11 (1989).
- 16) 山本 悟, 田辺晃生, 新しい材料科学: 量子力学に基づく統一的理解, 昭和堂, 京都, (1990).
- 17) F. Prat, M. Grange, J. Besson, E. Andrieu, "Behavior and rupture of hydrided Zircaloy-4 tubes and sheets", *Metall. Trans.*, **29A**, 1643 (1998).
- 18) M. Grange, J. Besson, E. Andrieu, "Anisotropic behavior and rupture of hydrided Zircaloy-4 sheets", *Metall. Trans.*, **31A**, 679 (2000).