

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011年4月22日
	課題番号 Project No. 2010BM0018 実験課題名 Title of experiment Zr合金中水素化物の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 栄藤 良則 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.			
MAT No.	Run No. ()内は測定時間	サンプル	50mm 高さ中の装填密度 (g/cm ³)
MAT1000638	2052(14分)	Zry-2(Zr-0.13Sn-0.18Fe-0.10Cr-0.07Ni)板材	3.70
MAT1000639	2053(13分)、2058(58分)	Zry-2 板材水素添加まま	3.69
MAT1000640	2054(18分)、2059(58分)	Zry-2 板材水素添加後熱処理(水冷)	3.70
MAT1000641	2055(15分)、2060(61分)	Zry-2 板材水素添加後熱処理(空冷)	3.70
MAT1000642	2056(14分)、2061(62分)	Zry-2 板材水素添加後熱処理(炉冷1(遅))	3.64
MAT1000643	2057(16分)、2062(62分)	Zry-2 板材水素添加後熱処理(炉冷2(早))	3.61

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. 諸言 現在、国内の主要な電力供給源となっている軽水冷却型原子炉で使用されている燃料被覆管は Zr 合金製であり、使用中に冷却水により酸化され、水素を吸収することが知られている。Zr 合金は苛酷な環境の下で良好な性能を発揮しているが、さらに燃料の有効利用や効率向上を図るために、燃料の高燃焼度化、高出力化、長期間の使用など今以上に苛酷な条件下で使用されることが想定される。Zr 合金が水素を吸収し、水素濃度が固溶限を超えると Zr 合金中に Zr の水素化物が析出する。水素化物は延性に乏しいため、Zr 合金を脆化させることが知られている。今以上に苛酷な条件で Zr 合金を使用するためには、Zr 合金の水素化物による脆化挙動をメカニズムに基づいて理解し、脆化挙動を予測できるようにする必要がある。このためには、まず Zr 合金中に析出した水素化物の性状を把握し、水素化物が脆化にどのように寄与するのかを把握する必要がある。室温で Zr 水素化物には γ 、 δ 、 ϵ の3種類の結晶構造が存在する。本研究では、水素を固溶状態から冷却して析出させたときの、冷却速度などの条件と水素化物の結晶構造との関係を調べ、Zr 合金中に析出する水素化物の性状を把握することを目的とする。

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.

2. 実験および解析

2.1. 試料

Zry-2(Zr-0.13Sn-0.18Fe-0.10Cr-0.07Ni)板を出発物質として、LiOD 水溶液中、290°C×7 日間の腐食試験を行い、水素を添加した。図 1 に、水素添加まま試料の金相写真を示す。水素添加後の試料は、水冷、空冷、炉冷 1(通常)、炉冷 2(電気炉の蓋を開けた状態)、の 4 種類の熱処理を実施した。熱処理後の試料を適切な大きさに切断し、中性子回折試験用の試料とした。試料は外径 6mmφ、肉厚 0.1mm のバナジウム製容器に約 50mm 程度の高さで充填し、インジウムをシール材としてアルミ製の蓋で密封した。図 2 に試料配置図を示す。

2.2. 試験方法

BL-20(iMATERIA)において、前述の 6 種類の板材について、中性子回折試験を行った。最初に、試料全てを 15 分程度で測定した後、水素添加材および各種熱処理材については再度約 1 時間の回折試験を実施した。

2.3. 解析方法

中性子回折試験で得られた回折パターンについては、ICDD データベースとの比較によりピークの同定を行った。また、Z-Rietveld ver.0.9.35 により、ジルコニウムおよびジルコニウム水素化物等の格子定数を導出した。なお、回折パターンは TOF=1500~38000 μs までのデータが得られたが、全ての領域について解析を実施すると 1 回の解析時間が長くなってしまったため、解析対象は TOF=12000~36000 μs までとした。回折計ファイル（ピークフィット用のプロファイル関数等）は、茨城大学星川先生ご提供のファイル「imateria_S_type2_100427.zDiffraMeter」を使用した。

3. 試験結果

図 3 に、中性子回折パターン全体の比較を示す。主要なピークの位置はいずれの試料も同じであり、違いは見られなかった。図 4 に、中性子回折パターンの微弱ピークの比較を示す。微弱ピークを見ると、水素添加後試料では、水素添加前では見られないピーク(図の黒矢印部分)が観測された。また、水冷試料のみ、他の水素添加後試料とはピーク形状が異なる箇所があった(図の赤矢印部分)。図 5 に、RIETAN-2000 で計算した Zr および Zr 水素化物の中性子回折ピーク位置のシミュレーション結果を示す。このシミュレーション結果および ICDD のデータベースを参照し、中性子回折ピークの同定を実施した。なお、同定は水素添加前試料、水素添加まま試料および水冷試料の計 3 試料について実施した。結果を図 6、図 7 および図 8 に示す。主要なピークはいずれも hcp の α 相 Zr(以下、hcp-Zr)であった。また、水素添加前試料の場合には、Zry-2 中に含まれる析出物である正方晶 Zr₂(Fe,Ni) (以下、t-Zr₂(Fe,Ni))および fcc-Zr(Fe,Cr)₂ が微弱なピークとして検出された。水素添加まま試料の場合には、上記の 3 相に加えて、水素化によって試料中に形成された δ 相 Zr 水素化物(以下、fcc-ZrD_{1.66})、表面の酸化膜(単斜晶-ZrO₂、以下 m-ZrO₂)が検出された。水冷試料の場合には、上記の相に加えて正方晶の γ 相 Zr 水素化物(以下、t-ZrD)も検出された。この 3 試料について、hcp-Zr および fcc-ZrD_{1.66} の格子定数を Z-Rietveld を用いて Rietveld 解析を実施した。図 9 に Z-Rietveld による解析結果を示す。また、表 1 に得られた格子定数の値を、図 10 に各試料の格子体積の比較を示す。hcp-Zr の格子体積は、水素添加前試料と水素添加まま試料で有意な差は見られなかった。一方、水冷試料の場合には、約 0.1% 体積が大きい傾向が見られた。fcc-ZrD_{1.66} の格子体積は、水素添加まま試料の場合に比較して、水冷試料の場合に約 1.3% 小さい

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.

傾向が見られた。この原因として、水冷時に高温で溶解していた水素が水素化物として析出する際、Zr水素化物が他の水素添加後試料の場合よりも周囲のZr母相からの応力を緩和できず、より高い圧縮応力下で存在しているためではないかと考えられた。

4. まとめ

Zry-2 板材を LiOD 水溶液中で 290°C × 7 日間腐食させ、水素を添加した。また、水素添加後の試料を様々な条件で熱処理した。これらの試料について、J-PARC の iMATERIA により中性子回折試験を実施し、Zry-2 中水素化物等に着目して結晶構造解析を実施した結果、次の知見が得られた。

- ・ Zry-2 中の析出物 ($t\text{-Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$ および $\text{fcc-Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$) が検出された
- ・ 水素添加後試料では、いずれの場合も δ 相 Zr 水素化物が検出された。
- ・ 水冷試料では、 γ 相 Zr 水素化物も検出された。
- ・ 水冷試料中における δ 相 Zr 水素化物の格子体積は、水素添加まま試料に比較して約 1.3% 小さく、他の水素添加試料よりも高い圧縮応力下で存在している可能性が考えられた。

表 1 Z-Rietveld による格子定数評価結果

試料	相	空間群	格子定数 (上段:解析値、 下段:標準偏差)	
			a (Å)	c (Å)
Zry-2	α -Zr	P6 ₃ /mmc (194)	3.230110	5.152701
			0.000007	0.000022
Zry-2 水素添加まま	α -Zr	P6 ₃ /mmc (194)	3.230615	5.152405
			0.000003	0.000008
	δ -ZrD _{1.66}	Fm-3m (225)	4.770035	-
			0.000175	-
Zry-2 水素添加後水冷	α -Zr	P6 ₃ /mmc (194)	3.232372	5.152141
			0.000004	0.000013
	δ -ZrD _{1.66}	Fm-3m (225)	4.748938	-
			0.000354	-

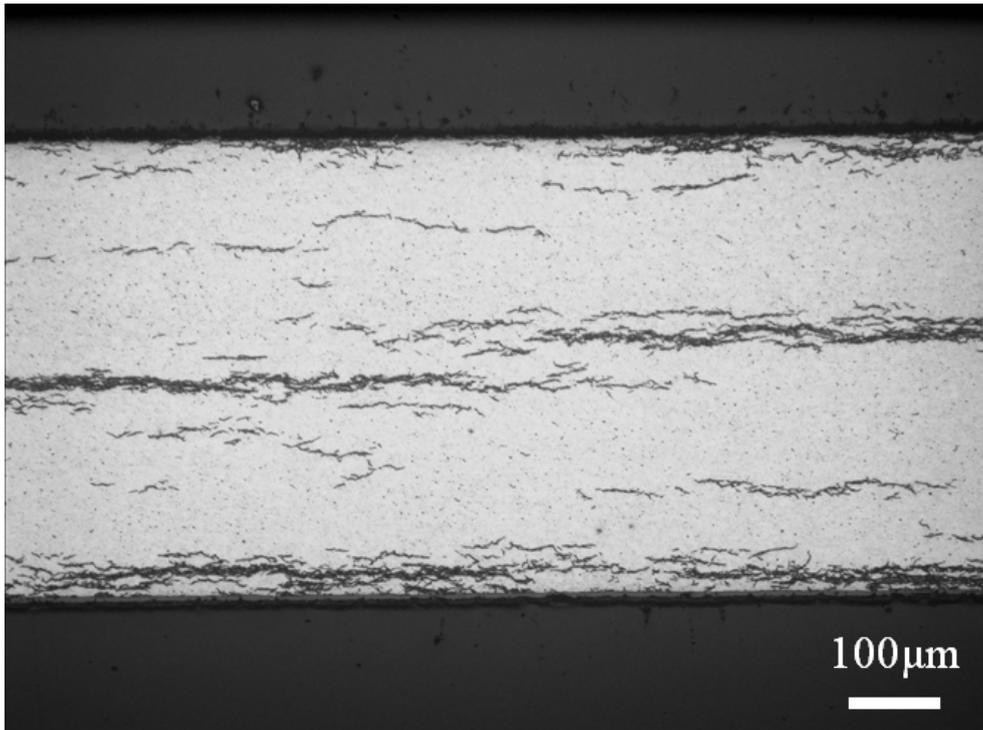
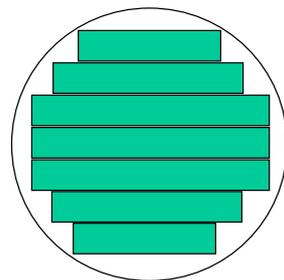


図1 Zry-2(水素添加まま)の金相写真(エッチング後)



容器内径: 5.8mm ϕ
板肉厚: 0.65mm
幅: 3mm \times 高さ: 50mm \times 2
幅: 4mm \times 高さ: 50mm \times 2
幅: 5mm \times 高さ: 50mm \times 3

図2 試料配置図

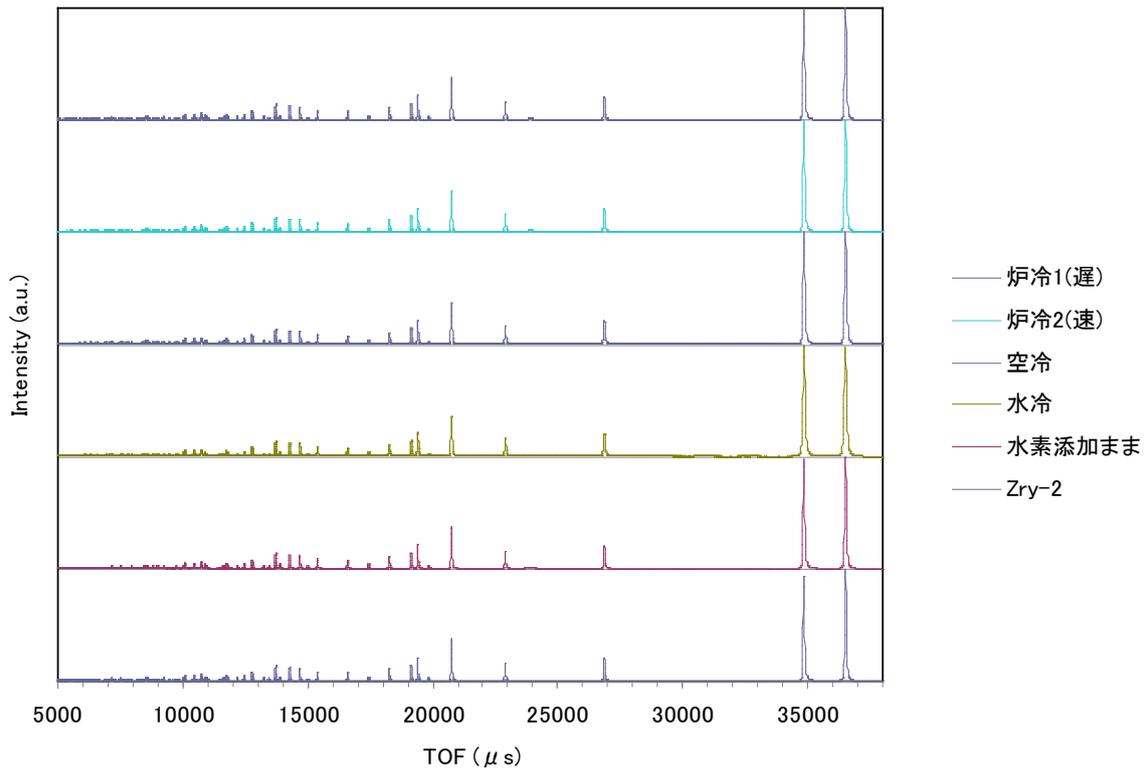


図3 中性子回折パターンの比較 (全体)

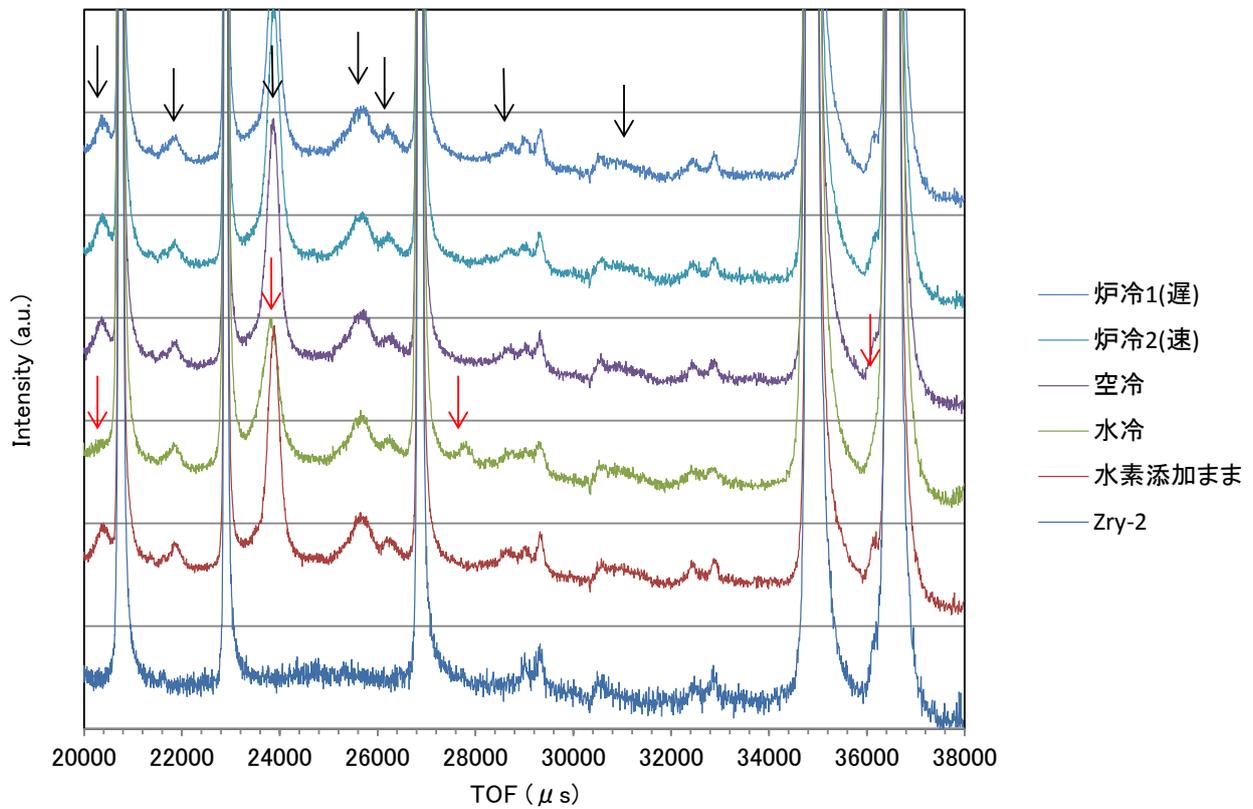
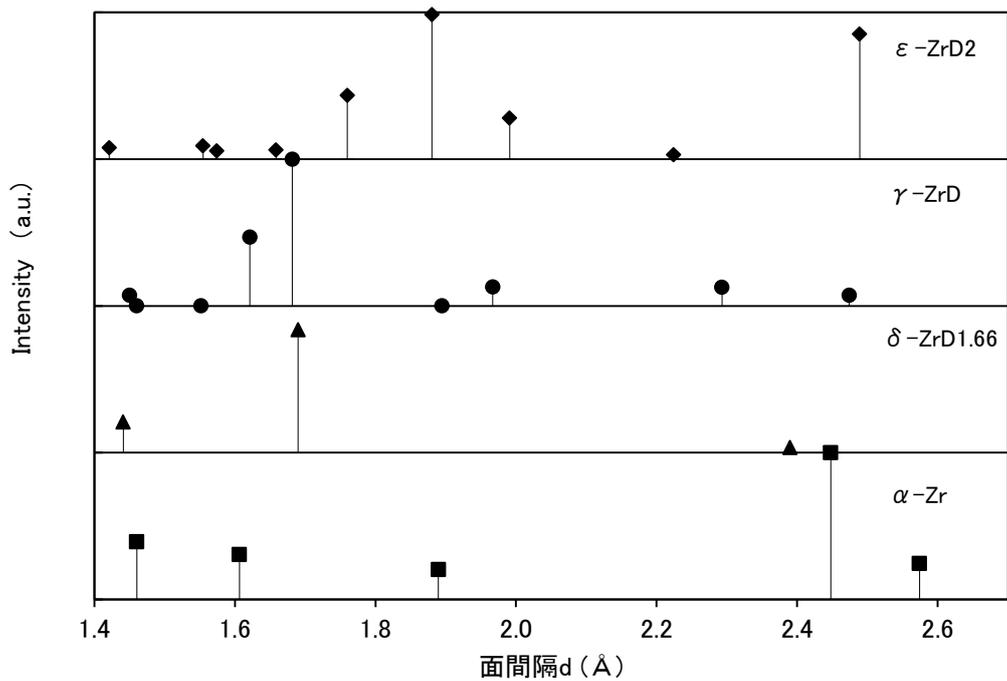
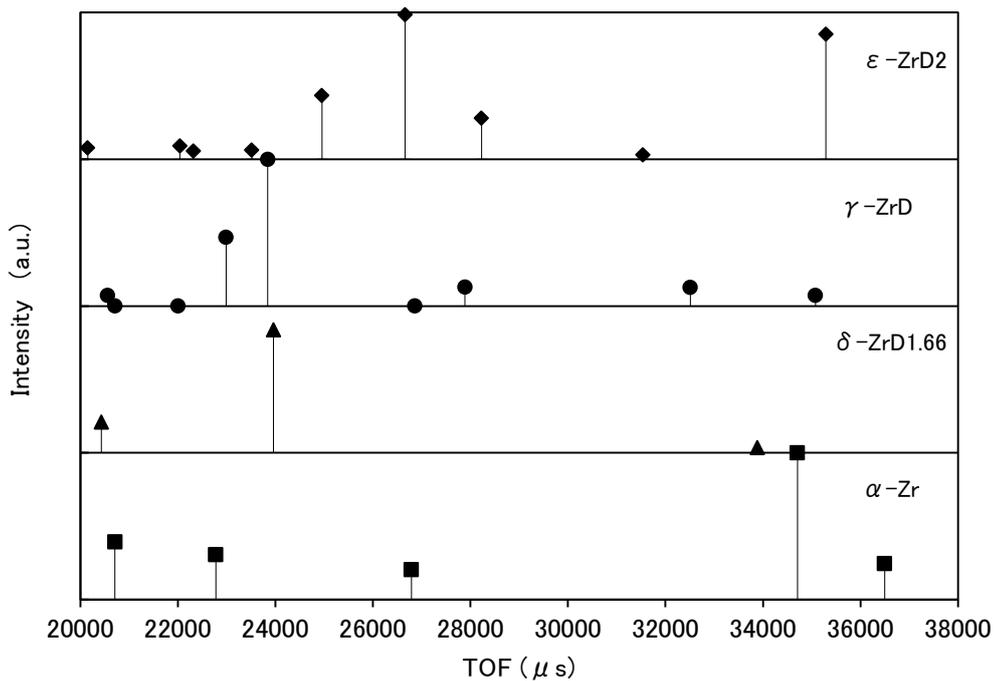


図4 中性子回折パターンの比較 (拡大)

黒矢印(↓)は水素化後に見られる微弱なピーク、
赤矢印(↓)は水素化後試料の内、水冷試料のみ違いが見られる場所



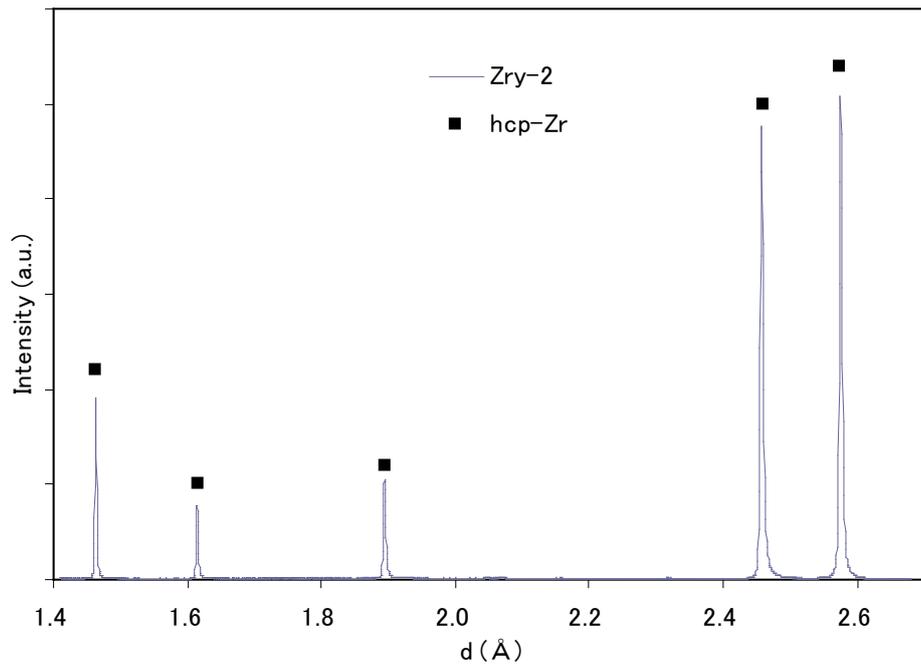
(1) 横軸 d の場合



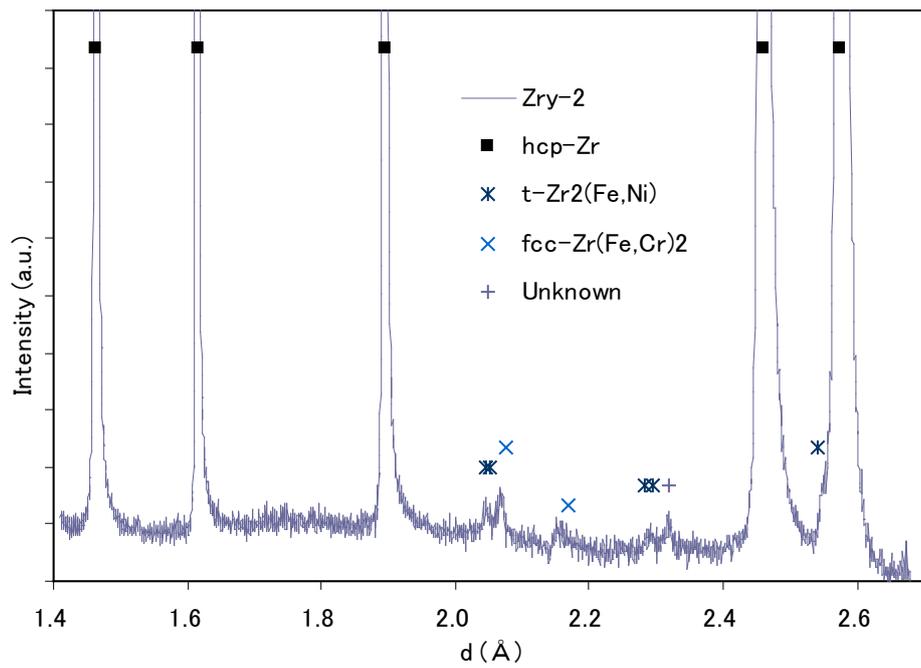
(2) 横軸 TOF の場合

図 5 Zr 水素化物のピーク位置
(RIETAN-2000 による中性子回折シミュレーション結果)

*TOF= $d \times 14178.698695$

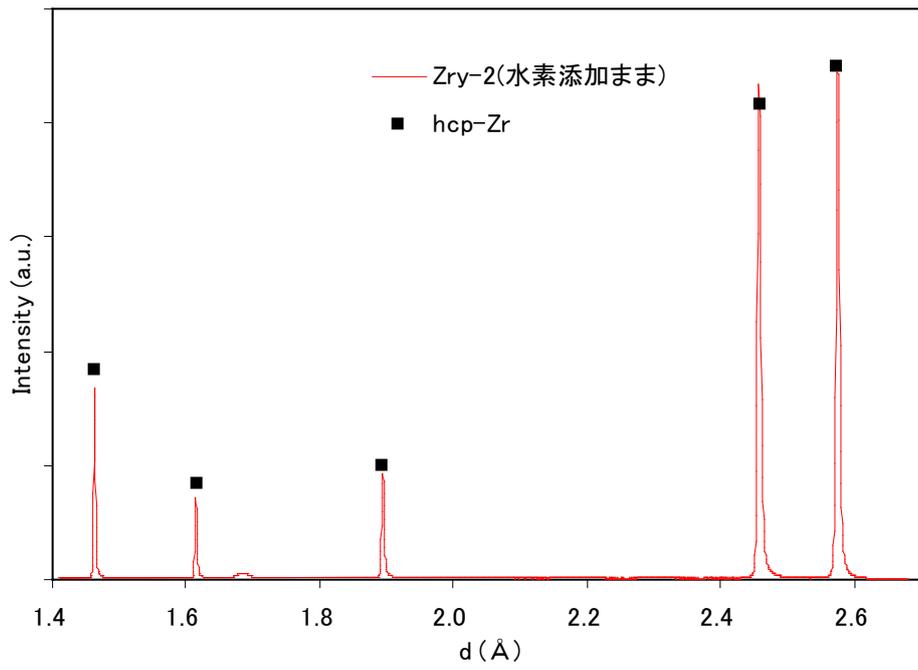


(1) 全体

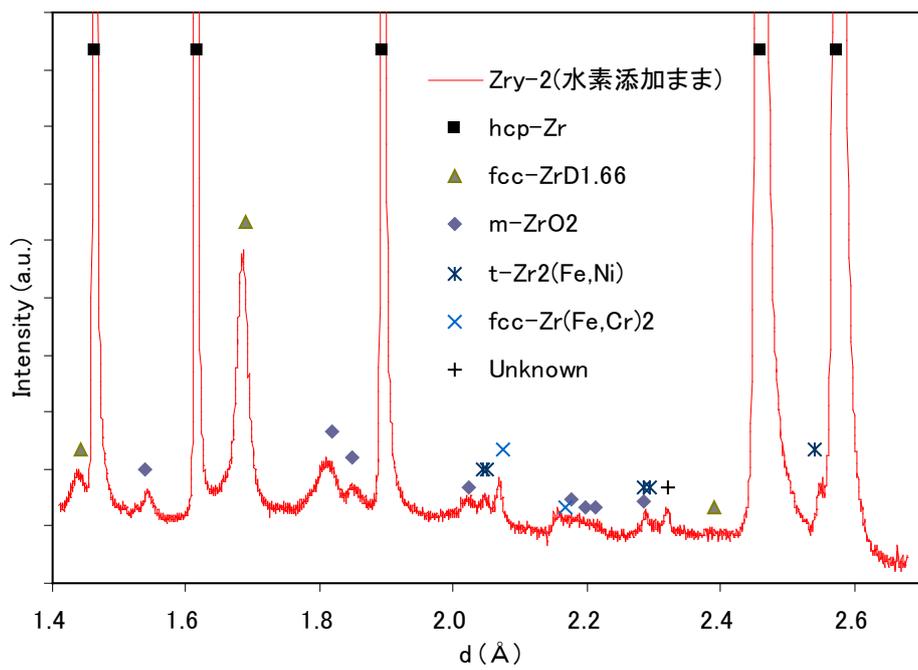


(2) 微弱ピーク

図 6 中性子回折試験結果 (Zry-2)
(d=TOF/14178.698695)

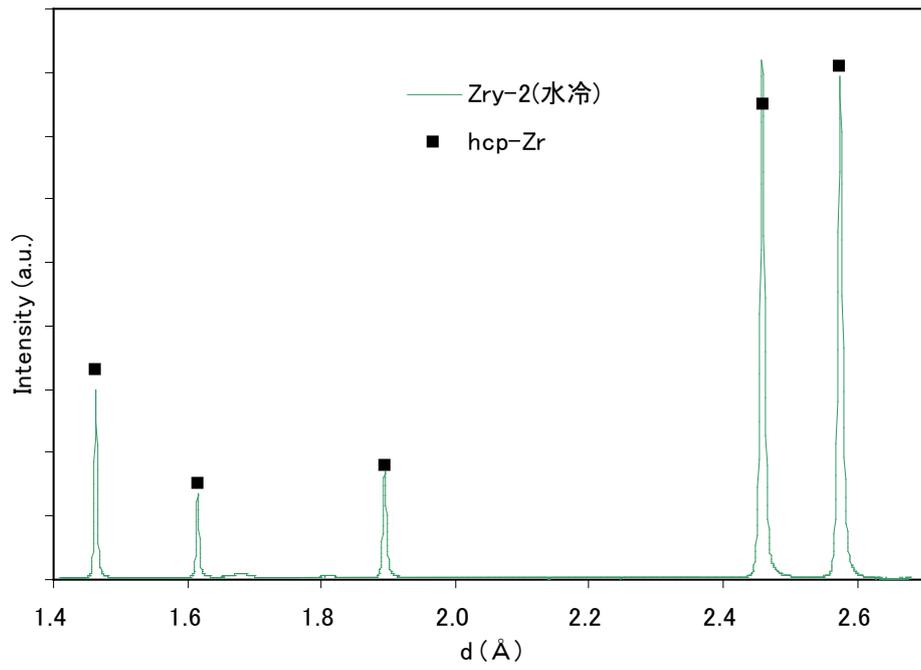


(1) 全体

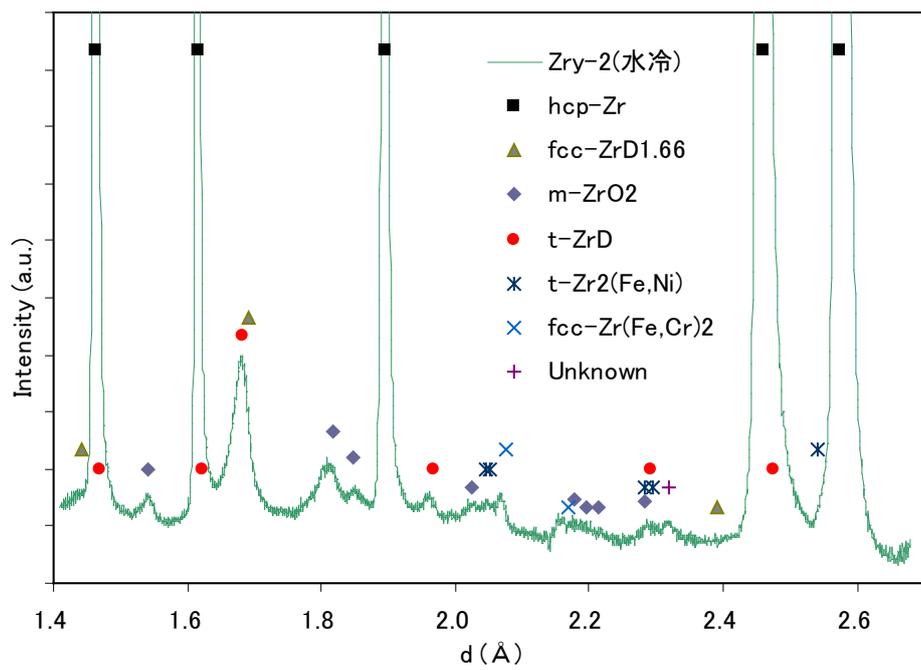


(2) 微弱ピーク

図7 中性子回折試験結果 (Zry-2、水素添加まま)
(d=TOF/14178.698695)

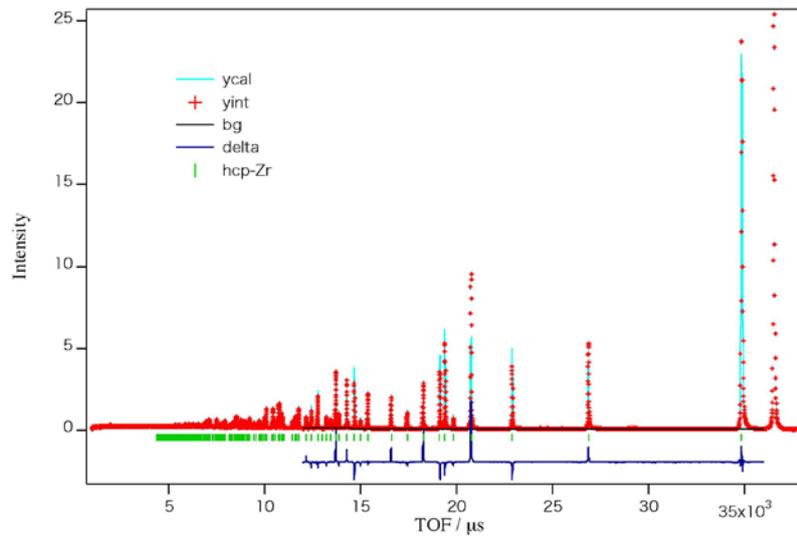


(1) 全体

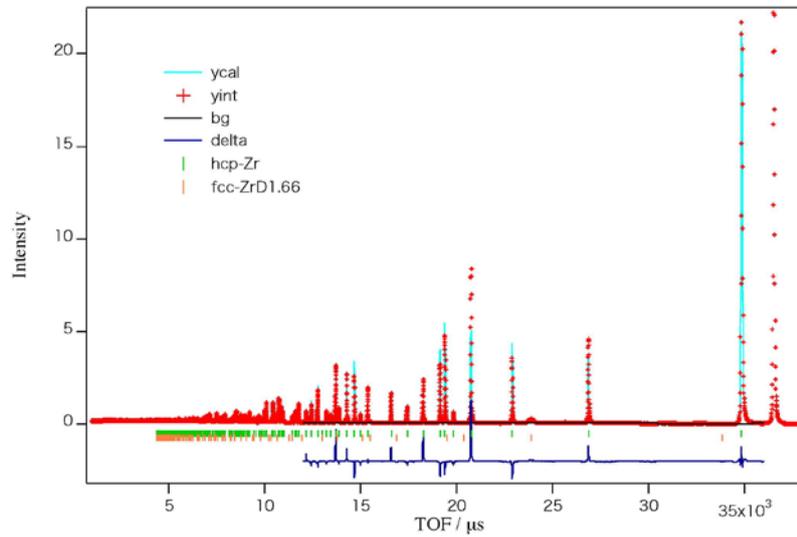


(2) 微弱ピーク

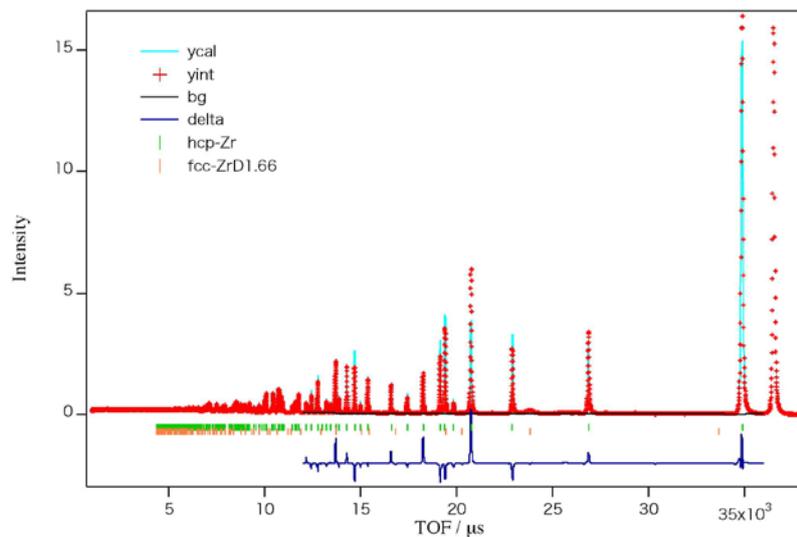
図 8 中性子回折試験結果 (Zry-2、水素添加後水冷)
(d=TOF/14178.698695)



(1) Zry-2



(2) Zry-2 水素添加まま



(3) Zry-2 水素添加後水冷

図9 Z-Rietveldによる解析結果

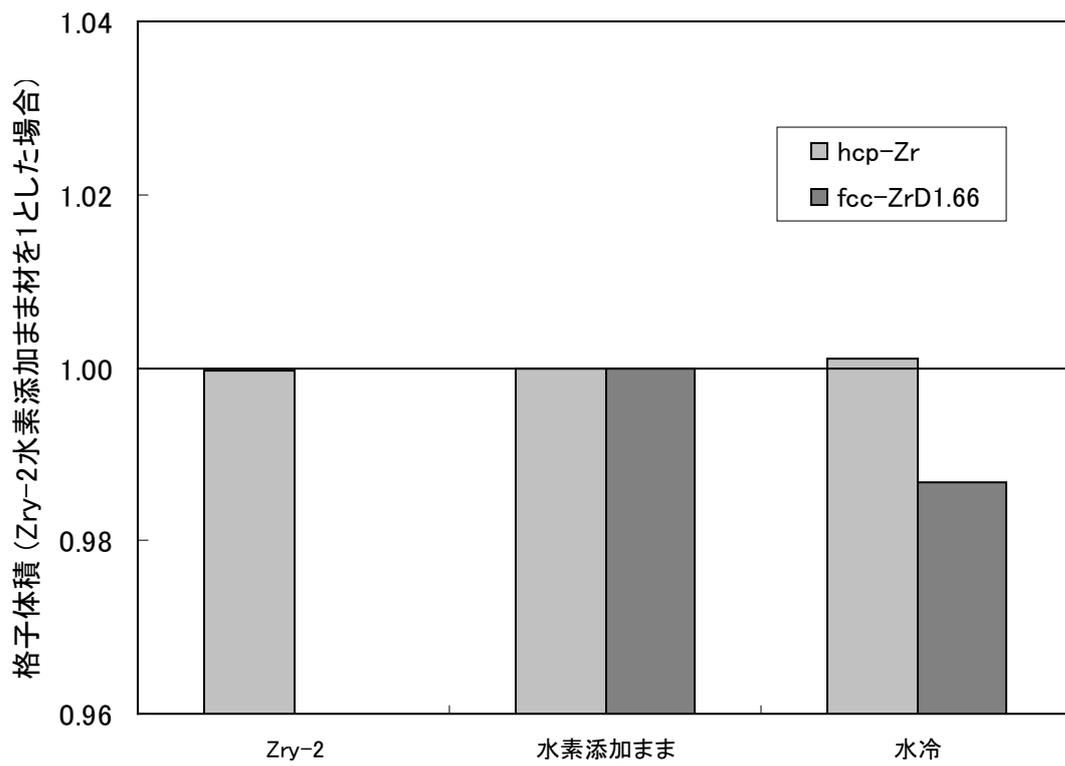


図 10 各試料の格子体積比較
(水素添加まを 1 とした場合)