

JAERI-Review

95-012



ジルコニウム合金の水素脆化に  
関する研究の現状と課題  
(共同研究)

1995年8月

永瀬文久・清野俊\*・小松和志\*・古田照夫

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、  
お申しこみください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡  
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-  
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

## ジルコニウム合金の水素脆化に関する研究の現状と課題

日本原子力研究所東海研究所原子炉安全工学部

永瀬 文久・清野 俊\*・小松 和志\*・古田 照夫

(1995年7月5日受理)

軽水炉燃料の高燃焼度化に伴い、ジルカロイ燃料被覆管の水側腐食量と水素吸収量が増加する。そのため、ジルカロイの水素脆化が燃料棒の寿命を決定する主な因子のひとつとなると考えられる。本報告では、照射材を含むジルコニウムとその合金の水素脆化に関するこれまでの研究をレビューし、高燃焼度燃料被覆材の延性低下に関する研究課題を検討した。

ジルコニウム合金の水素脆化に関してこれまでに多くの基礎的な研究がなされてきた。しかし、高燃焼度燃料被覆管の脆化機構は複雑であり、特に、水素化物と照射欠陥が複合的に大きな効果を及ぼすと考えられる。更に高い燃焼度まで燃焼させた被覆管の延性低下を適切に評価するためには、系統的な試験によりこれら2つの因子による複合的な影響を把握する必要がある。

---

本報告は、三菱重工業(株)との共同研究の成果である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

\*ニュークリア・デベロップメント株式会社

Status and Task of the Study on the Hydrogen Embrittlement  
of Zirconium Alloys

Fumihisa NAGASE, Shun SEINO\*, Kazushi KOMATSU\* and Teruo FURUTA

Department of Reactor Safety Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 5, 1995)

As the burnup of the LWR fuel is extended, waterside corrosion and hydrogen pickup increase in the Zircaloy cladding. Hydrogen embrittlement of Zircaloy is one of the main factors which may limit the life of the fuel rod. This report presents a review on the hydrogen embrittlement of zirconium and its alloys including the irradiated materials. Research tasks for the reduction of ductility in the high burnup fuel cladding are also discussed.

Many fundamental investigations have been performed on the hydrogen embrittlement of zirconium alloys. However, the embrittlement mechanism of the high burnup fuel cladding is complicated. Especially, a coupled effect of hydrides and radiation defects are expected to be pronounced with neutron dose increase. In order to evaluate the reduction of ductility of the higher burnup fuel cladding properly, it is necessary to investigate the coupled effect of these two factors by systematic examinations.

Keywords : LWR, High Burnup, Fuel Cladding, Zirconium Alloy, Hydrides,  
Hydrogen Embrittlement, Radiation Defect

---

This report is the result of the joint study with Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

\* Nuclear Development Corporation

## 目 次

1. はじめに.....	1
2. ジルコニウム合金中の水素とその影響.....	1
2.1 水素の吸収と固溶度.....	1
2.2 ジルコニウム中の水素.....	2
2.3 水素の拡散.....	3
2.4 機械的性質への影響.....	4
2.5 水素誘起遅れ破壊.....	7
2.6 照射と水素吸収の複合的な影響.....	8
2.7 燃料被覆管における水側腐食と水素吸収.....	10
3. 水素脆化に関する研究課題.....	11
4. まとめ.....	12
参考文献.....	13
付録 文献調査結果.....	33

## Contents

1. Introduction.....	1
2. Hydrogen in Zirconium Alloy and Its Influence .....	1
2.1 Hydrogen Absorption and Terminal Solid Solubility.....	1
2.2 Hydrogen in Zirconium.....	2
2.3 Diffusion of Hydrogen.....	3
2.4 Effect of Hydrides on Mechanical Properties.....	4
2.5 Hydrogen-induced Delayed Cracking.....	7
2.6 Coupled Effect of Irradiation and Hydrogen Absorption.....	8
2.7 Waterside Corrosion and Hydrogen Absorption in Fuel Cladding .....	10
3. Research Task on the Hydrogen Embrittlement .....	11
4. Summary .....	12
References.....	13
Appendix.....	33

## 1. はじめに

21世紀においても軽水炉が原子力発電の主流を占めることが予測されるため、軽水炉のより一層の高度化が重要な課題となっている。その中でも燃料の高燃焼度化は、経済性の向上や廃棄物処理量低減化の観点から極めて重要であると考えられる。すでに、BWR、PWRともに逐次高燃焼度化が図られ、現在では集合体最高燃焼度約50GWd/tが予定されている。

しかし、ジルカロイ燃料被覆管においては、燃焼度を伸長させた場合、水側腐食量の増加が見込まれる。水側腐食によって生じた水素はジルカロイに吸収されるが、溶解度が小さいために水素化物として析出しジルカロイの延性を低下させる。高燃焼度ではさらに中性子照射量の増加に伴う照射欠陥も増加するため、水素化物は照射欠陥と相まって脆化を促進させる可能性もある。水素脆化は温度上昇とともに小さくなるため、原子炉運転中の被覆材の機械的性質の変化は比較的小さいと考えられるが、室温での使用済み燃料の取り扱い事故や急激な被覆管の変形が起こる反応度事故(RIA)においては水素脆化や照射欠陥との複合脆化は被覆管脆性破損の重要な因子となり得る。

ジルコニウム及びその合金中の水素のふるまいや水素吸収による影響に関しては、Northwoodら<sup>(1)</sup>や沼倉<sup>(2)</sup>により詳しいレビューが行われているが、本報告では、ジルカロイ等の燃料被覆材料における水素脆化や照射脆化等に主眼をおき、最近の研究結果を調査対象に含めレビューを行った。また、これらの調査結果を基に、高燃焼度燃料被覆管の水素脆化に関する研究課題を検討した。一部の文献については要約を作成し、別添に添付した。

## 2. ジルコニウム合金中の水素とその影響

### 2.1 水素の吸収と固溶度

ジルコニウム-水反応で生じた水素は、酸化膜上で電荷を除かれ、水素原子として酸化膜に取り込まれる。酸化膜中では、Fe、Cr、Niを構成元素とする第2相粒子が酸化膜中で電気的に短絡部となり電子が移動する<sup>(3)</sup>が、遷移金属の金属間粒子がなかったり少ない合金(例えば、Zr-Nb合金)の場合には、酸化物上で均一に電子の流れができる<sup>(4)</sup>と考えられる。水素原子の再結合・放出と金属中への拡散の競合により、酸化膜中への水素吸収速度が決定される。Ni添加による水素吸収割合の増加は、Niが水素の再結合速度を減少させるためと考えられる。吸収された水素原子は酸化膜中を拡散し金属相に至るが、酸化膜中の水素移動のメカニズムは未解明な部分が多い。拡散経路として、酸化膜中の針状のFeやNi金属<sup>(4)</sup>や、酸化膜中のポアが連結し形成されたネットワーク<sup>(5)</sup>が考

## 1. はじめに

21世紀においても軽水炉が原子力発電の主流を占めることが予測されるため、軽水炉のより一層の高度化が重要な課題となっている。その中でも燃料の高燃焼度化は、経済性の向上や廃棄物処理量低減化の観点から極めて重要であると考えられる。すでに、BWR、PWRともに逐次高燃焼度化が図られ、現在では集合体最高燃焼度約50GWd/tが予定されている。

しかし、ジルカロイ燃料被覆管においては、燃焼度を伸長させた場合、水側腐食量の増加が見込まれる。水側腐食によって生じた水素はジルカロイに吸収されるが、溶解度が小さいために水素化物として析出しジルカロイの延性を低下させる。高燃焼度ではさらに中性子照射量の増加に伴う照射欠陥も増加するため、水素化物は照射欠陥と相まって脆化を促進させる可能性もある。水素脆化は温度上昇とともに小さくなるため、原子炉運転中の被覆材の機械的性質の変化は比較的小さいと考えられるが、室温での使用済み燃料の取り扱い事故や急激な被覆管の変形が起こる反応度事故(RIA)においては水素脆化や照射欠陥との複合脆化は被覆管脆性破損の重要な因子となり得る。

ジルコニウム及びその合金中の水素のふるまいや水素吸収による影響に関しては、Northwoodら<sup>(1)</sup>や沼倉<sup>(2)</sup>により詳しいレビューが行われているが、本報告では、ジルカロイ等の燃料被覆材料における水素脆化や照射脆化等に主眼をおき、最近の研究結果を調査対象に含めレビューを行った。また、これらの調査結果を基に、高燃焼度燃料被覆管の水素脆化に関する研究課題を検討した。一部の文献については要約を作成し、別添に添付した。

## 2. ジルコニウム合金中の水素とその影響

### 2.1 水素の吸収と固溶度

ジルコニウム－水反応で生じた水素は、酸化膜上で電荷を除かれ、水素原子として酸化膜に取り込まれる。酸化膜中では、Fe、Cr、Niを構成元素とする第2相粒子が酸化膜中で電気的に短絡部となり電子が移動する<sup>(3)</sup>が、遷移金属の金属間粒子がなかったり少ない合金（例えば、Zr-Nb合金）の場合には、酸化物上で均一に電子の流れができる<sup>(4)</sup>と考えられる。水素原子の再結合・放出と金属中への拡散の競合により、酸化膜中への水素吸収速度が決定される。Ni添加による水素吸収割合の増加は、Niが水素の再結合速度を減少させるためと考えられる。吸収された水素原子は酸化膜中を拡散し金属相に至るが、酸化膜中の水素移動のメカニズムは未解明な部分が多い。拡散経路として、酸化膜中の針状のFeやNi金属<sup>(4)</sup>や、酸化膜中のポアが連結し形成されたネットワーク<sup>(5)</sup>が考

えられている。また、金属と酸化膜の界面に形成される密な酸化物相中では、検出される水素濃度は低い<sup>(5)</sup>。

ジルコニウムやその合金中の水素の固溶度は、拡散平衡、膨張率、内部摩擦、組織観察等を用いて測定することができる。ある報告によれば、その固溶度は500°Cで約450 ppmであり、温度が下がると急激に減少し300°Cでは約65 ppm、20°Cでは約0.05 ppmになる<sup>(6)</sup>。PWRで5サイクル燃焼させた燃料棒で、最大300 ppm程度の水素濃度が報告されている<sup>(7)</sup>が、この場合、運転温度でも被覆材中に固溶していない水素が存在することになる。

固溶度はミクロ構造や少量の添加物にはあまり影響を受けないとされる。例えば、Kearnsはジルコニウム、ジルカロイ-2、-4のα相における水素の固溶度に対する合金成分、粒径、冷間加工の影響を拡散試料法を用いて決定した<sup>(8)</sup>。ジルカロイ-2及びジルカロイ-4中とジルコニウム中の水素の固溶度の温度依存性をFig. 1とFig. 2に示す。求められたアレニウスの式は、それぞれ、

$$\text{Zry-2及び-4中の固溶度 [ppm]} = 9.9 \times 10^4 \exp(-34.5 \text{ kJ/mol} / RT)$$

$$\text{Zr中の固溶度 [ppm]} = 1.6 \times 10^5 \exp(-37.4 \text{ kJ/mol} / RT)$$

である。ここで、R = 8.314 kJ/mol/Kである。得られたジルコニウムとジルカロイ中の固溶度の差は非常に小さく、さらに代表的な他の研究結果を合わせると、ジルコニウム及びその合金における水素の固溶度は以下の式で表される<sup>(8)</sup>。

$$\text{Zr及びZry中の固溶度 [ppm]} = 1.2 \times 10^5 \exp(-35.8 \text{ kJ/mol} / RT)$$

この式から求められる固溶度は、300°Cでは65.4 ppm、350°Cでは119 ppm、400°Cでも200 ppmである。

ジルコニウム中の酸素も水素の溶解度に影響を及ぼす。Zr-H 3元系状態図や酸素を含むジルコニウムの水素溶解度に関する研究も行われている<sup>(9) (10) (11) (12)</sup>。一定の水素圧力下で酸素を含むジルコニウムに水素を吸収させると、ジルコニウム中の酸素濃度が低いときには水素の固溶度は増加するが、酸素濃度がある値以上になると水素の固溶度は減少するようである。

## 2.2 ジルコニウム中の水素

Fig. 3にBeckによるZr-H系の2元系状態図<sup>(13)</sup>とLibowitzによる高水素濃度での状態図<sup>(14)</sup>を示す。ジルコニウム金属中に固溶された水素は結晶中の格子間位置に侵入し、固溶体であるα相、β相いずれにおいても水素は四面体位置を占める。δ相とε相は水素化物相である。この2相の他に、α+δ領域にγ相が現れるが、δ相とγ相の析出割合は冷却速度に依存する。

δ-水素化物は面心立方構造を持ち、c/a = 1の安定な水素化物である。水素濃度は61.4~62.5 at%である。δ相の核生成にはある程度の時間が必要であるため、水素

濃度が比較的高く固溶状態からの冷却速度が遅ければ、 $\gamma$  相に比較して  $\delta$  相の量が増える。逆に、冷却速度を高めると  $\gamma$ -水素化物の割合が増加する。 $\gamma$  相への変態時には比較的大きな体積変化があり、これが析出や拡散を助長する。 $\gamma$  相の組成はほぼ  $Zr : H = 1 : 1$  であり、面心正方構造を持つ準安定的な相である。294°C以上で不可逆的に  $\delta$  相に変態する。 $\delta$  相の低温変態（マルテンスティック変態）により生成する  $\varepsilon$ -水素化物は、面心正方構造を持ち、組成は  $ZrH_2$  である。Table 1 に各水素化物相の特徴と析出の様子をまとめた。

水素化物の析出は、水素の凝集と金属母格子の構造変化の 2 つの過程からなる。原子の拡散が遅い低温では金属原子の再配列は、剪断機構によると考えられる。実際、 $\alpha$  相中に析出する水素化物は剪断変態に特徴的な特定の晶癖面、母相との方位関係、また内部双晶組織などを持つ。 $\delta$  水素化物は、一般的な稠密方向  $[1\bar{1}0]\delta // [11\bar{2}0]\alpha$  をもって析出する。急冷によって作られる  $\gamma$  相(fcc)は、 $(111)\gamma // (0001)\alpha$ 、 $[\bar{1}10]\gamma // [\bar{1}\bar{1}20]\alpha$  の方位関係を持って  $\langle 1120 \rangle \alpha$  に平行に針状に析出する<sup>(15)</sup>。

水素化物の析出方位は、集合組織、粒径、冷間加工度等に依存する。Kearns ら<sup>(16)</sup> は多くの試料を用いて行った測定から、

- ・焼き鈍しを行い応力をかけない試料では、板状水素化物の方位分布は一般的に集合組織に依存し、結晶の底面の軸 (0001) 方向に水素化物の析出方位が一致する傾向がある。
- ・析出時に応力がかかると、水素化物の方位は、集合組織だけではなく粒径や残留応力に依存し、応力による析出方位の変化は、冷間加工度が上がったり粒径が小さくなると大きくなる。
- ・応力による方位の変化は析出のみに関連し、等温条件下で既存の析出物が溶解し再析出する際は、析出方位は変化しない。

という結論を導いた。

析出形態に及ぼす冷却の影響として、

- ・固溶温度から急速に冷却すると水素化物は小さくその分布はランダムになる。
- ・水素濃度が小さくなれば水素化物の大きさは小さくなる。
- ・水素濃度と固溶温度からの冷却速度が小さくなると、 $\delta$ -水素化物の割合が大きく  $\gamma$  相の割合が小さくなる。

ことが知られている。

析出方向や析出の形態によっては機械的性質に悪い影響を及ぼすが、これらふたつの因子の機械的性質（水素脆化）への影響については後述する。

## 2.3 水素の拡散

ジルコニウムあるいはその合金中の水素の拡散は、水素の吸収、放出、または透過速度の測定、水素を吸収させた試料中の水素濃度分布の測定、拡散対の水素濃度分布の測定に

よって求められる。 $\alpha$  相中の拡散は、古くは Schwartzらによる研究<sup>(17)</sup>から近年の Hashizumeによる研究<sup>(18)</sup>において調べられている。Kearnsは、275～700°Cの温度範囲で拡散対を用いて、ジルコニウム、ジルカロイ-2及び-4中の水素の拡散係数を測定した<sup>(19)</sup>。圧延方向に平行な方向でわずかに大きな活性化エネルギーが測定されたが、材料間ではほとんど差が見られず、粒径や冷間加工の影響もないことが示された。得られた全てのデータを平均すると、拡散係数の温度依存性は、

$$D = 7.00 \times 10^{-7} [\text{m}^2/\text{s}] \exp(-44.6 [\text{kJ/mol}] / RT)$$

で表される。この式に当てはめれば、350°Cにおける拡散係数は  $D = 1.28 \times 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$  であり、1時間後の拡散距離は約  $680 \mu\text{m}$  になる。水素ガス放電による金属表面への水素注入法を応用した Hashizume らの結果<sup>(18)</sup>でもほぼ同じ結果が得られている。結晶方位に関しては多少差が見られ、例えば、単結晶の c 軸に平行な拡散は垂直な拡散よりも大きい。

Sawatzky は、固溶限を越える水素濃度を持つ領域を含む試料を温度勾配下に置くと、高温側に低い水素濃度を持つ  $\alpha$  相と、低温側に高い水素濃度を持つ  $\alpha + \delta$  相の、2相領域が明確な境界をもって生じることを示した<sup>(20)</sup>。実際の被覆管でも被覆管内外面に温度差があり、比較的低温である外表面に水素化物が偏在する要因になるので注目すべき現象である。

## 2.4 機械的性質への影響

### 2.4.1 応力と延性への影響

ジルコニウム合金中に水素化物が存在すると、分散硬化によりジルコニウム合金の強度は上昇する。しかし、水素濃度が大きくなるに従い水素脆化が顕著となり、クラックの発生が容易になるため、ある水素濃度以上では逆に引張強さは小さくなる (Fig. 4)<sup>(21)</sup>。

強度の変化よりも関心が持たれ研究が行われている課題は、水素による延性の低下すなわち水素脆化である。Fig. 5 に引張試験で得られたジルカロイ-2 の延性に対する水素の影響を示す<sup>(22)</sup>。この図から、切り出し方向に関係なく (TD : 圧延方向に垂直、 RD : 圧延方向に平行)、水素量の増加とともに断面減少と破断伸びの減少が起こることがわかる。水素化物は集合組織、粒径、冷間加工度等に依存して、方向性を持って並ぶこともあるが、水素化物が方向性を持ってかつ応力に垂直に並んだ場合は材料の延性により大きな影響を与えることが知られている。顕著な例では、50 ppm の水素で延性が著しく低下することが報告されている<sup>(23)</sup>。この他に、水素化物の大きさ、形状、間隔等が機械的性質への影響を変化させる可能性があるが、その効果については 2.5.3 に示す。

温度の上昇とともに延性に見られる水素の影響は小さくなるが、水素濃度 200 ppm 以下の材料では 200°C 以上になると水素脆化は見られなくなる<sup>(24)</sup> (Fig. 6)。温度の上昇に伴い一部の水素化物は再固溶するが、脆性から延性への遷移は主にジルコニウムのマトリックスの延性が高まるためと考えられる。Huang らは、破面における 2 次クラックの

観察や水素化物近傍のボイド形状の観察から、この結論を導いた<sup>(25)</sup>。また、彼らはノッチ付きの試験片の断面減少率から脆性から延性への遷移温度を求めたが、30～140 ppmの水素を含むノッチ付きジルカロイ-4 試験片で25°Cで遷移が見られた。この遷移温度は引張試験で得られる結果よりも低いが、Huangらはノッチ付き試験片を用いたためであり、伸びよりも断面積減少率で調べた方が変化を見しやすいと考察している。

Baiらは、熱処理の異なるジルカロイ-4 中の水素濃度を1000 ppm程度まで変化させ、引張試験後の試料の断面積がゼロになる臨界水素濃度を調べた<sup>(26)</sup>。室温における臨界水素濃度は、応力除去材では1050 ppm、再結晶材では760 ppm、β処理材では250 ppmであった(Fig. 7)。これに比べて、350°Cにおいては伸びや断面減少の変化は高水素濃度でも小さい(Fig. 8)。脆化した材料では、水素化物のネットワークが形成されており破壊経路はそのネットワークに沿うことが観察された。また、熱処理によって臨界水素濃度が異なる理由として、i) β処理材では水素化物は大きな板状になるために、水素に対する感受性が上がり少ない水素量で連続的なネットワークができること、ii)これに比べて細かな結晶粒構造を持つ応力除去材や再結晶材は高い水素濃度まで脆化しないこと、iii)特に、応力除去材では応力方向に細かく伸びた結晶構造となるために、水素化物の影響は小さく脆性への遷移も比較的明確ではないこと、が挙げられている。

## 2.4.2 水素化物析出状態の影響

前項で示したように、温度上昇に伴う脆性から延性への遷移はマトリックスの延性の高まりによるものであったが、水素を吸収したジルコニウム合金の機械的性質は、水素化物の析出状態にも影響を受けると考えられる。Howeは、同じ水素濃度を持つが単位水素化物の大きさの異なる材料の脆化を比較した<sup>(27)</sup>。徐冷によって生成した比較的大きな水素化物を含む材料と急冷によって生成した小さな水素化物を含む材料に対する衝撃試験の結果の比較をFig. 9に示す。単位水素化物が大きい場合の方が、脆性から延性への遷移温度が高いようだ。しかし、最近の研究では、水素脆化の程度は水素化物間の距離が大きな決定因子であり、水素化物の大きさは脆化に対してあまり影響を与えないという報告もある<sup>(28) (29) (30)</sup>。

Pulsらは、ジルコニウムの水素化物の破壊に対する水素化物サイズと応力状態の効果を詳しく調べた<sup>(31)</sup>。水素化物の大きさの調整は、冷却時間を制御することで行った。以下が主な結果である。

- ・柔らかいマトリックス(降伏応力<300 MPa)にある水素化物は、より固いマトリックスにある場合よりもずっと低い外部応力で破壊する。柔らかい材料では水素化物の内部圧縮応力が低いためと考えられる。
- ・室温での水素化物の破壊は、板あるいは針状水素化物の厚さ方向(圧延に垂直)に起こり、長さ方向ではない。水素濃度や冷却速度(従って、板状水素化物の長さ)の違いによるクラック発生開始時期の変化はほとんどない。

- ・水素化物ごとあるいは水素化物内で部分的に破壊特性がかなり変化に富んでいるようだ。

燃料被覆管に対する実用化には疑問があるが、次のような水素脆化の低減の方法が提案されている。Linらは<sup>(21)</sup>、ジルカロイ-2及びジルカロイ-4のマトリックス中の板状水素化物に球状化処理を施し、機械的性質の変化を調べた。水素化球状化処理を施したジルカロイ-4（水素濃度680 ppm、水素添加後、共析温度直下の520°Cで72 h加熱し5 K/s以下で徐冷）は、同じ水素濃度で板状水素化物を持つ試料に比べて常温では約8倍の全伸びを示した。また、ジルカロイ-2においても、水素濃度300~1000 ppm、室温~700°Cの広い温度範囲で、伸びの改善が認められた。球状化処理が水素吸収材の機械的性質を改善することができる理由は、次のように説明されている。

- ・水素化物マトリックス中のクラックは、球状化処理後ジルカロイ-2中を連続的に伝播することができない。
- ・球状化構造中の応力集中は、板状水素化物中におけるほどには厳しくない。
- ・水素化物選択方位による不利な点は、球状化処理により低減される。
- ・金属の水素化物一溶質強化特性は球状化処理において維持され、分散水素化物をより強化させる。

水素濃度が非常に高い場合でも、球状化により機械的特性が改善されれば水素脆化を防ぐ有効な手段であるが、処理過程が複雑であり完全な球状化が難しいこと、実炉への応用をするとすれば球状化処理を運転中に行わなければならないなど、実現は難しそうである。

#### 2.4.3 応力状態の影響

水素脆化に関する多くの試験は、一軸応力条件下で行われている。燃料被覆管においては多軸応力が働くことが多く、応力条件が変化したときの水素吸収材の機械的性質の変化を知ることも重要である。Yuchangらは、一軸から等価二軸まで応力状態を変化させ、水素化したジルカロイ-2（水素濃度は21~615 ppm）の延性変化を調べた<sup>(22)</sup>。Fig. 10に破壊限界ダイアグラムを示す。 $\varepsilon_1$ は破壊時の板面の真の主ひずみを、 $\varepsilon_2$ は幅方向のひずみを表し、 $\varepsilon_1 = -(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)$ が成り立つ（ $\varepsilon_3$ は破壊面の厚さ方向ひずみ）。この図から、全ての水素濃度で応力の二軸性が高まるにつれて延性が低下することと、等価2軸引張に近づくにつれて、水素濃度増加に伴う延性の低下の度合いが顕著になることがわかる。脆化は（水素化物の破壊による）ボイド核生成、ボイドの成長、ボイド結合によるものであるが、金相試験と破面観察により、応力状態がジルカロイの水素脆化に与える主な理由は、等価二軸張力状態では一軸張力状態よりもずっと低いボイド密度でボイドの結合が起こるためであることも示された。これは、等価二軸応力により、i)事前に破壊していない水素化物もボイド連結による破壊経路となることと、ii)ボイドの核生成によって引き起こされる局所的せん断不安定性、が助長されるためのようである。

## 2.4.4 水素化物の性質

水素化物を含むジルコニウム合金の機械的なふるまいに関する多くの研究が行われてきたが、水素化物そのものの変形に関する研究は少ない。Barracloughらは、 $ZrH_{1.27} \sim ZrH_{1.66}$ という組成範囲のジルコニウム水素化物の変形と破壊ふるまいを調べた<sup>(32)</sup>。室温では、 $ZrH_{1.27}$ は2次相として $\gamma$ 相を含む $\delta$ マトリックスと、 $\alpha$ -ジルコニウムからなり、同様に、 $ZrH_{1.47} \sim ZrH_{1.57}$ は $\gamma$ 析出物を含む $\delta$ マトリックス、 $ZrH_{1.66}$ は単相 $\delta$ からなる。これらの材料に対して、室温から500°Cまで圧縮試験を行い、塑性変形量の測定やすべり線及び表面クラックの観察を行った。 $\delta$ 水素化物に対する圧縮試験で得られた応力ひずみ曲線をFig. 11に示す。単相 $\delta$ 水素化物は約100°C以下では塑性変形を起こさず非常に脆いことがわかる。 $\delta + \gamma$ 合金中では冷却速度が大きくなると、 $\gamma$ 相の体積割合が大きくなるが、それに伴い室温での破壊応力が増加する。これは板状 $\gamma$ 水素化物が $\delta$ マトリックス中のへき開の抵抗となるためである。

## 2.5 水素誘起遅れ破壊

水素によって誘起される遅れ破壊(HIDC)は、CANDU炉のZr-2.5Nb製の圧力管で見られた現象であり、この問題の解決のために研究が盛んに行われた。これらの研究では、水素化物周辺の破壊機構やクラック伝播に関する知見が得られており、一般的な水素脆化のメカニズムを理解するためにも有用である。

Zr-2.5Nb圧力管におけるHIDCが起こるためには、基本的に、i)応力に対して垂直に水素化物が配向すること、ii)シャットダウン中に固溶度を越える水素が存在すること、が必要である。これらによってクラックが発生し易くなり、運転再開による水素化物の再溶解が起こる前に、水素化物の成長と水素化物の破壊が起こる。

HIDCでは破壊までに、応力によるクラック先端への水素の拡散、水素化物の析出と脆い水素化物の破壊、水素化物ができるまでの延性的なマトリックス中のクラックの停止、という過程が繰り返される<sup>(33) (34) (35) (36)</sup>。クラック先端に水素が十分に集まり、水素化物がクラック伝播に十分な大きさに成長するまでの時間は潜伏時間となる<sup>(37)</sup>。クラック先端で成長する水素化物がいかなる相であるかは結論が得られてはおらず、 $\gamma$ -水素化物であるとする研究<sup>(32)</sup>と $\delta$ -水素化物であるとする研究<sup>(38)</sup>がある。また、クラックの伝播に関しても、クラックの伝播は析出物中ではなく、水素化物と $\alpha$ -Zr界面であるとする研究<sup>(39)</sup>や、クラック伝播は水素化物中であるとした上で、20 μm以下の水素化物は破壊しないとする研究<sup>(37)</sup>もある。ちなみに、原子炉の運転中は水素化物は溶解するためクラックの成長はない<sup>(33)</sup>。

HIDCのメカニズムに関連し、高温での水素化物のふるまいについて議論が行われた。ParryとEvanceは150°C以上では水素化物は塑性変形するとした<sup>(39)</sup>が、Simpsonらの研究<sup>(40)</sup>では150°C以上でもクラック先端の水素化物は延性を示さず、求められた $\delta$ -Zr水素化物の韌性は非常に低い値であった。Simpsonは、また、高温で圧力管の機械的

性質が改善されるのは、マトリックスの延性が高くなるためであるとした。Wanhillらも300°Cではジルカロイ-2のマトリックスの延性が大きいので、水素化物があってもそれほど韌性が下がらないとしており<sup>(41)</sup>、これらの結果は、2.4.1で述べた温度上昇に伴う脆性から延性への遷移に関して得られた実験的知見と一致する。

モデル化も進められているが、SimpsonとPulsは、クラック先端への水素の拡散は弾性的な拘束に影響されると考え、クラック先端へ拡散する水素原子の拡散速度を求めた<sup>(42)</sup><sup>(43)</sup>。さらに、クラック先端への水素の拡散速度に依存するクラックの伝播速度は、Fig. 12に見られるようにアレニウスの式で表される。図はZr-2.5%Nb冷間加工材の例を示すが、見かけの活性化エネルギーは4.2 kJ/molである<sup>(44)</sup>。これとは別に、応力影響下での2次元定常水素拡散モデルに基づくクラック伝播速度式は、次式で表される<sup>(45)</sup>。

$$V = \Omega h [1.66 (2 \cdot I')^{-1} D C s f]$$

C s : 固溶度、D : 拡散係数、

f : 応力影響下2次元定常水素拡散モデル (Fig. 13<sup>(46)</sup>)における  
内面を横切る流れの無次元的な定常状態

2 · I' : 成長する水素化物の幅 (Fig. 13 中 COD)

$\Omega h$  : 水素化で Zr + H<sub>1.66</sub> が占める体積

水素によって誘起されるクラックの伝播速度は、温度に依存し指数的に増加するが、応力<sup>(47)</sup>や水素化物の間隔<sup>(45)</sup>には鈍感であることや、ある応力以上では速度は一定になることが報告されている。

## 2. 6 照射と水素吸収の複合的な影響

### 2.6.1 照射脆化

ジルコニウム合金の降伏応力や引張強さは、中性子照射によって増加するが、約  $1 \times 10^{24} n/m^2$  以上のフルエンスでは飽和する傾向がある (Fig. 14(a), (b))<sup>(48)</sup>。伸びは照射によって減少するが (Fig. 14(c))、これまで報告された照射量範囲では数%以上の破断伸びを保っている。しかし、約 340°C 以下では、弹性的に伸びている状態から急に局所的変形を生じ破断に至ることがある。この場合、破断伸びは保たれていても一様伸びは顕著に減少する。これは転位チャンネリングと呼ばれるミクロ的な塑性変形機構と関連している。

照射材のミクロ組織は材料の性質を大きく左右し、材料のふるまいを理解し予測するために、照射組織に関する研究は重要である。さらに、高燃焼燃料被覆管における、照射欠陥と水素化物の複合的な影響を解析する際にも、ミクロ的な解析が必要になるであろう。照射した Zr 合金中のミクロ構造を調べる研究が進んでいるが、以前は Zr や Zr 合金のふるまいは、立方晶材料の実験に基づいて解釈が行われていた。この手法は似た特性を持つ材料には有効であるが、Zr 合金照射材のミクロ構造に関する研究が進むにつれその通りではないことが判明した。相違の最も大きな理由は結晶性であり (Zr 合金は h.c.p.)、

異方的拡散が広い範囲に影響を与える。もうひとつの相違は、自己格子間原子による体積的なひずみが他の金属よりも小さいことである。転位と格子間点欠陥の間の弾性的相互作用が比較的小さいために、空孔ループが安定性である。また、格子間原子による体積的なずれが小さいことから、Zr格子が（格子間）溶質（多くはガス原子）を容易に受け入れることがわかる。不溶性ガスが少なく格子間溶質が存在するために、ボイドが不安定であり空孔型c成分ループが安定である。ジルコニウム合金中に形成される照射欠陥組織に関しては、Griffithによるレビュー<sup>(49)</sup>を参考にされたい。

研究の数は限られるが、水素化物の照射研究も行われている。PaetzとLucke<sup>(50)</sup>は、δ-水素化物とε-水素化物の高速中性子照射下( $< 580^{\circ}\text{C}$ )での成長の様子を調べた。ε相の照射による成長率は0.51%以下であるが、δ相はより高い耐照射性を持つことや、照射成長は構造の変化すなわち結晶軸の比の増加によるものであることが示された。50°C程度の比較的低い温度での(δ+ε)相に対する照射では、逆に体積減少が報告されている<sup>(51)</sup>。金属副格子の正四面体位置から水素原子がなくなりε相格子の立方晶性が減少し、構造の均一化が起こるためと考えられる。高温照射( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ )では(δ+ε)相が保たれ、低温照射材を350°Cで焼鈍するとε相のX線反射が再び現れる。

Birzhevoy<sup>(52)</sup>はZrH<sub>1.9</sub>(ε水素化物)を50°Cで $1.8 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$ (E > 1 MeV)まで照射した。TEM観察でもボイドやループは観察されず、照射後焼鈍により3つの回復ステージが観察された。それぞれのステージは、①格子間Zr原子の移動(50~270°C)、②空格子の移動(270~430°C)、③クラスタ、欠陥の焼鈍(430~540°C)、によって起こる。350~400°Cで照射材を焼鈍した場合体積変化は1.25~1.06%、600°Cでは0.85%であったことから、水素の存在によりZrH<sub>1.9</sub>中の照射欠陥は高温まで安定であることがわかる。

## 2.6.2 照射と水素吸収の複合的な影響

中性子照射と水素吸収を経験した材料に関する研究は非常に限られていたが、近年、軽水炉燃料の高燃焼度化に伴い、高い燃焼度まで燃焼させた燃料被覆管に関する試験や高い照射量まで照射した水素吸収材の試験がいくつか行われた。

Gardeらは水素を含んだ照射ジルカロイ-4の引張試験とバースト試験を行った<sup>(53)</sup>。変形温度は298~673K、照射量は $7 \sim 12 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$ (>0.821 MeV)、水素濃度50~400 ppmであった。水素添加量100 ppm以上、照射量> $10^{22} \text{n/cm}^2$ のジルカロイ-4の650K以下での延性は限られ(Fig. 15)、均一塑性伸びは1%以下、全伸びは4%以下であった。照射損傷と水素吸収は、脆性低下に対して相乗効果を持つと考えられるが、650K以下では試験片の全体的な伸びは小さいものの破面観察の結果は延性を示した。573~673Kで照射量の多いジルカロイ-4を変形させた場合、不均一な変形帯が観察され、破損は転位チャンネリングによるものであった。水素濃度が高いために、転位チャンネル内で破壊が始まり伝播していったと考えられる。また、照射焼き

鈍し硬化が、573～623Kの間で見られた（Fig. 16）。

Uchidaらは、予め水素化し燃料被覆管として使用したジルカロイ-2被覆管に対してリング引張試験を行った<sup>(54)</sup>。水素濃度は<200 ppm、照射量は<約  $6 \times 10^{20}$  n/cm<sup>2</sup>であった。Fig. 17に見られるように、顕著な伸びの減少が見られ、ジルカロイ-2被覆管が水素化と照射の複合効果として常温で極端に脆くなり得ることが示された。ただし、リング引張試験を適用したため、管の長手方向引張試験の場合よりも延性低下が大きく現れることや、外面近傍の厚い水素化物析出層もリング引張試験の特性を助長する可能性があることを述べている。照射伸びへの水素の顕著な影響は、常温試験においてのみ観察された。

## 2.7 燃料被覆管における水側腐食と水素吸収

ジルコニウム合金中に吸収された水素による影響について述べてきたが、実際に軽水炉燃料被覆管において測定された水側腐食量と水素吸収量を参考のために紹介する。ジルカロイ被覆材の炉内でのふるまいは、ジルカロイ-2の場合、40～50 Gwd/t程度まで、ジルカロイ-4の場合、50～60 Gwd/t程度という燃焼度まで調べられている。燃焼度の伸長とともに、腐食量だけではなく水素吸収による影響も重要視されており、近年は燃料被覆管における水素吸収量や水素吸収率に関する測定データも多い。

BWR環境下では均一腐食の他にノジュラー腐食と呼ばれる局部腐食が認められる。日本及びドイツ（KWW）のBWRにおける腐食量の燃焼度依存性をFig. 18<sup>(55)</sup>に示す。ノジュラー及び均一腐食とも、燃焼度の増加とともに酸化膜厚さが増加するが、ノジュラーカー腐食の酸化膜厚さとその成長速度は均一腐食に比べかなり大きい。BWRにおける腐食量の燃焼度依存性は飽和傾向にあるとされ、PWRにおける傾向とは異なる。Fig. 19<sup>(56)</sup>にDRESDEN-2号炉における水素吸収特性を示す。この場合、水素吸収量は、腐食による理論発生量の2.5～20%（平均10%程度）である。

PWR内の水側腐食によるジルカロイ-4の酸化膜厚さは、Fig. 20<sup>(57)</sup>に示すように燃焼度とともに増加し、燃焼度約30 Gwd/tを越えると酸化膜厚さの増加割合が大きくなる傾向がある。また、Fig. 21(a)<sup>(4)</sup>に示す酸化膜厚さの燃料棒軸方向分布から、集合体上部では酸化膜が厚く、上部では下部に比べ2～3倍厚い酸化膜が形成される。これは燃料棒上部で冷却水温度が高いことに起因している。この酸化膜の軸方向分布に対応して水素吸収量の分布を示したもののがFig. 21(b)<sup>(4)</sup>である。水素吸収量は酸化膜の成長とともに増加し、酸化膜が50 μm形成された場合、最大約300 ppmの水素が吸収され、酸化による発生量の約15%が吸収されることになる。Fig. 22にいくつかのPWRから取り出された燃料被覆管で測定された水素濃度と酸化膜厚さの関係<sup>(58)</sup>を示す。燃焼度が増加しても水素吸収率の上限はほぼ18%であることがわかる。

耐食性向上が腐食による肉厚減少や水素脆化に対する最も基本的な対処である。耐食性

の向上を目指して、各国でジルカロイの改良やジルコニウム新合金の開発、中間焼き鉄しや熱処理の調整が行われている<sup>(58) (59) (60) (61)</sup>。BWR用燃料被覆材では、Snの添加量減少、NbやMoの単独微量添加及びNb+MoまたはNb+Wの複合添加が、PWRでは、Snの添加量減少、Nb単独添加及びNb+NiまたはNb+Mo+Vの複合添加が行われ、Zr+Fe+V合金、ZIRLO等の開発も行われている。また、被覆管の外層に耐食性材料を用いたDUPLEX管（2重管）の試験も進められている<sup>(62)</sup>。いずれの場合も、これまでのジルカロイ-2やジルカロイ-4に比べて水側腐食量が減少するのが確かめられており、水素吸収量の減少も見込まれる。また、0.1%以上のCr添加が水素吸収と吸収割合を減少させるという報告もある<sup>(63)</sup>。

Fig. 23<sup>(64)</sup>には高燃焼度被覆管に見られた局所的な水素化物の析出の例を示す。高い濃度の水素を吸収した高燃焼燃料被覆管で比較的温度の低い領域（一般には、被覆管の外面近傍）に高密度の水素化物が偏在することがある。水素濃度が高くなると、平均の水素濃度だけではなく水素の分布にも注意を払う必要があるかもしれない。

### 3. 水素脆化に関する研究課題

前章に示したように、ジルコニウム合金中の水素とその影響に関して長い間、多くの基礎研究が行われてきた。しかし、水素の影響は完全に掌握された問題ではなく、現在でも新たな環境や条件下で水素の影響が調べられている。特に、ジルカロイ燃料被覆管が置かれる使用環境は複雑であり、近年は高燃焼燃料を念頭に置いた脆化研究や水側腐食との関連が調べられている。燃料被覆管の脆化を考えると、水素吸収、中性子照射、複雑な応力条件等、脆化機構に働く因子が多い。しかし、吸収水素と照射欠陥が、高燃焼度化に伴うジルカロイの脆化の程度を決定する主な因子であることは間違いない。今後更に高い燃焼度まで燃焼させた場合の被覆管の延性低下を適切に評価するためには、これら2つの因子それぞれの影響あるいは複合的な影響を把握する必要がある。そのためには、水素濃度と照射量をパラメータとする照射試験が有効と考えられる。これまでにも若干の研究が行われ、照射欠陥と水素化物による機械的性質への複合的な影響の重要性が示されている。しかし、調べられた水素濃度、中性子照射量、試料数は限られている。今後、燃焼の進んだ燃料棒から採取された試料に対する試験も進められると考えられるが、通常の照射後試験では照射と水素吸収の効果が一体となったデータが得られるのみである。

そこで、原研と三菱重工業株式会社（ニュークリアデベロップメントを代表とする）は、水素の影響と中性子照射の影響を系統的に調べることを目的に、水素を吸収させたジルコニウム合金に対する照射実験を計画し、平成3年以来共同研究として実験を進めている。この実験では、800 ppm程度までの水素を吸収させたジルカロイ-4及びZr-Nb合金等をJMT-Rにおいて、 $1.3 \sim 2.1 \times 10^{26} n/m^2$  ( $E > 1 MeV$ ) の照射量まで照射する。照射後試験として、室温及び高温における引張試験、組織観察、電子顕微鏡観察等を

の向上を目指して、各国でジルカロイの改良やジルコニウム新合金の開発、中間焼き鉄しや熱処理の調整が行われている<sup>(58) (59) (60) (61)</sup>。BWR用燃料被覆材では、Snの添加量減少、NbやMoの単独微量添加及びNb+MoまたはNb+Wの複合添加が、PWRでは、Snの添加量減少、Nb単独添加及びNb+NiまたはNb+Mo+Vの複合添加が行われ、Zr+Fe+V合金、ZIRLO等の開発も行われている。また、被覆管の外層に耐食性材料を用いたDUPLEX管（2重管）の試験も進められている<sup>(62)</sup>。いずれの場合も、これまでのジルカロイ-2やジルカロイ-4に比べて水側腐食量が減少するのが確かめられており、水素吸収量の減少も見込まれる。また、0.1%以上のCr添加が水素吸収と吸収割合を減少させるという報告もある<sup>(63)</sup>。

Fig. 23<sup>(64)</sup>には高燃焼度被覆管に見られた局所的な水素化物の析出の例を示す。高い濃度の水素を吸収した高燃焼燃料被覆管で比較的温度の低い領域（一般には、被覆管の外面近傍）に高密度の水素化物が偏在することがある。水素濃度が高くなると、平均の水素濃度だけではなく水素の分布にも注意を払う必要があるかもしれない。

### 3. 水素脆化に関する研究課題

前章に示したように、ジルコニウム合金中の水素とその影響に関して長い間、多くの基礎研究が行われてきた。しかし、水素の影響は完全に掌握された問題ではなく、現在でも新たな環境や条件下で水素の影響が調べられている。特に、ジルカロイ燃料被覆管が置かれる使用環境は複雑であり、近年は高燃焼燃料を念頭に置いた脆化研究や水側腐食との関連が調べられている。燃料被覆管の脆化を考えると、水素吸収、中性子照射、複雑な応力条件等、脆化機構に働く因子が多い。しかし、吸収水素と照射欠陥が、高燃焼度化に伴うジルカロイの脆化の程度を決定する主な因子であることは間違いない。今後更に高い燃焼度まで燃焼させた場合の被覆管の延性低下を適切に評価するためには、これら2つの因子それぞれの影響あるいは複合的な影響を把握する必要がある。そのためには、水素濃度と照射量をパラメータとする照射試験が有効と考えられる。これまでにも若干の研究が行われ、照射欠陥と水素化物による機械的性質への複合的な影響の重要性が示されている。しかし、調べられた水素濃度、中性子照射量、試料数は限られている。今後、燃焼の進んだ燃料棒から採取された試料に対する試験も進められると考えられるが、通常の照射後試験では照射と水素吸収の効果が一体となったデータが得られるのみである。

そこで、原研と三菱重工業株式会社（ニュークリアデベロップメントを代表とする）は、水素の影響と中性子照射の影響を系統的に調べることを目的に、水素を吸収させたジルコニウム合金に対する照射実験を計画し、平成3年以来共同研究として実験を進めている。この実験では、800 ppm程度までの水素を吸収させたジルカロイ-4及びZr-Nb合金等をJMT-Rにおいて、 $1.3 \sim 2.1 \times 10^{25} n/m^2$  ( $E > 1 MeV$ ) の照射量まで照射する。照射後試験として、室温及び高温における引張試験、組織観察、電子顕微鏡観察等を

行う。

この他にも、ミクロ的に照射効果と水素吸収の効果を調べるためにには、実炉燃料の被覆管に対して焼き鈍しと機械的試験や電子顕微鏡観察を組み合わせる研究も有効であろう。また、これまでの水素脆化研究で調べられてきた水素濃度は高々 1000 ppmである。平均の水素濃度が増加するとともに、先に述べたように、局所的に高い水素濃度を持つ領域ができることから、非常に高い水素濃度（少なくとも 1000 ppm以上）を持つ材料の基礎的な性質、例えば、延性低下やその温度依存性に関するデータを得ておく必要がある。燃料取り扱い事故や RIA を考慮した高ひずみ速度試験も重要である。

#### 4. まとめ

ジルコニウム合金中の水素や水素脆化に関するこれまでの研究を調査し、高燃焼度燃料に関連した水素脆化研究の課題を検討した。ジルコニウム合金中の水素や水素脆化に関して多くの基礎的な研究がなされているが、高燃焼度燃料被覆管の脆化に対する水素吸収と中性子照射の複合的な影響を調べた研究は限られていることがわかった。今後更に高い燃焼度まで燃焼させた場合の被覆管の延性低下を適切に予測、評価するために、水素と中性子照射の影響を系統的に調べる試験が必要である。

行う。

この他にも、ミクロ的に照射効果と水素吸収の効果を調べるためにには、実炉燃料の被覆管に対して焼き鈍しと機械的試験や電子顕微鏡観察を組み合わせる研究も有効であろう。また、これまでの水素脆化研究で調べられてきた水素濃度は高々 1000 ppmである。平均の水素濃度が増加するとともに、先に述べたように、局所的に高い水素濃度を持つ領域ができることから、非常に高い水素濃度（少なくとも 1000 ppm以上）を持つ材料の基礎的な性質、例えば、延性低下やその温度依存性に関するデータを得ておく必要がある。燃料取り扱い事故や RIA を考慮した高ひずみ速度試験も重要である。

#### 4. まとめ

ジルコニウム合金中の水素や水素脆化に関するこれまでの研究を調査し、高燃焼度燃料に関連した水素脆化研究の課題を検討した。ジルコニウム合金中の水素や水素脆化に関して多くの基礎的な研究がなされているが、高燃焼度燃料被覆管の脆化に対する水素吸収と中性子照射の複合的な影響を調べた研究は限られていることがわかった。今後更に高い燃焼度まで燃焼させた場合の被覆管の延性低下を適切に予測、評価するために、水素と中性子照射の影響を系統的に調べる試験が必要である。

## 参考文献

- (1) Northwood,D.O. and Kosasih,U., Inter.Metals Reviews 28, No.2(1983)92
- (2) 沼倉宏, 日本金属学会会報 第31巻 第6号 (1992)525
- (3) Ramasubramanian,N., J.Nucl.Mater.55(1975)134
- (4) Cox,B., AECL-8702(1985)
- (5) Warr,B.D., Elmoselhi,M.B., Newcomb,S.B., McIntyre,N.S., Brennenstuhl,A.M. and Lichtenberger,P.C., Zirconium in the Nuclear Industries, ASTM STP 1132(1991)740
- (6) Aitchison,I,ASTM STP458(1969)160
- (7) Pyecha,T.D., et al.; ANS Topical Meeting on LWR fuel Performance, Orland, USA(1985)
- (8) Kearns,J.J., J.Nucl.Mater. 22(1967)292
- (9) Hall,M.M.A., Martin,S.L.H. and Rees,Alg., Trans. Faraday Soc. 41(1945)306
- (10) Edwards,RK. and Levesque,P., J.am.Chem.Soc. (1955)1312
- (11) Mallet,M.W. and Albrecht,W.M., J.Electrochem. soc.104(1957)142
- (12) Yamanaka,T., Tanaka,T. and Miyake,M., J.Nucl.Mater. 167(1989)231
- (13) Beck,R.L., Trans.ASM,55(1962)542
- (14) Libowitz,G.G., J.Nucl.Mater.5(1962)228
- (15) Carpenter,G.C.J., J.Nucl.Mater.48(1973)264
- (16) Kearns,J.J. and Woods,C.D., J.Nucl.mater.20(1966)241
- (17) Schwartz,C.M. and Mallet,M.W., ASM Trans.46(1954)640
- (18) Hashizume,K., Sugisaki,M., Hatano,K., Omori,T. and Oshiro,K., J.Nucl.Sci.Tech., Vol.31, No.12 (1994)1294
- (19) Kearns,J.J., J.Nucl.Mater.43(1972)330
- (20) Sawatzky,A., J.Nucl.Mater. 2(1960)321
- (21) Lin,S.-C., Hamasaki,M. and Chuang,Y.-D., Nucl.Sci.Eng., 71(1979)251
- (22) Yuchang,F. and Koss,D.A., Metallurgical Trans. A, Vol.16-A(1985)675
- (23) Marshall,R.P. and Louthan,M.R., Trans.ASTM56(1963)693
- (24) Evans,W. and Parry,G.W., Electrochem.Technol.4(1966)225
- (25) Huang,J.-H. and Huang,S.-P., J.Nucl.Mater.208(1994)166
- (26) Bai,J.B., Prioul,C., Lansiart,S. and Francois,D., Proceedings of Inter. Topical Meeting on LWR Fuel Performance , Avignon, France, April, 1991, p.233
- (27) Howe,L.M., AECL-1239(1961)
- (28) Erickson,W. and Hardie,D., J.Inst.Metals 93(1965)444
- (29) Simpson,L.A., Metall. Trans.12A(1981)2113
- (30) Puls,M.P., Metall.Trans.19A(1988)1507
- (31) Puls,M.P., Metall.Trans.A 22A(1991)92
- (32) Barraclough,K.G. and Beevers,C.J., J.Mater.Sci. 4(1969)518

- (33) Ross-Ross,P.A.,AECL-5261(1976)
- (34) Dutton,R.,Hydrogen in metals,Proc.2nd Int.Congr.,Paris(1977),Pergamon Press
- (35) Dutton,R.,Nuttall,K.,Puls,M.P. Simpson,L.A.,Matall.Trans.8A(1977)1553
- (36) Cann,C.D. and Sexton,E.Z.,AECL-6653(1979)
- (37) Colemann,C.E. and Ambler,J.F.R.,ASTM-STP 633(1977)589
- (38) Northwood,D.O. and Gilbert,R.W.,J.Nucl.Mater.78(1978)112
- (39) Parry,G.W. and Evance,W.,Nucleonics,22(1964)65
- (40) Simpson,L.A. and Cann,D.C.,J.Nucl.Mater.87(1979)303
- (41) Wanhill,R.J.H., Ryder,D.A. and Davies,T.J.,J.Nucl.Mater.43(1972)75
- (42) Simpsons,L.A. and Puls,M.P.,Matall.Trans.10A(1979)1093
- (43) Puls,M.P.,AECL-6302(1978)
- (44) Wilkins,B.J.S. and Nuttall,K.,J.Nucl.Mater.75(1978)125
- (45) Dutton,R. and Puls.M.P., in Effect of hydrogen on behavior of materials (ed.Thompson,A.W. and Bernstein,I.M.,1976,New York,AIME)p.516
- (46) Lee-Whiting,G.E.,AECL-8612(1976)
- (47) Nuttal,K. and Rogowski,A.J.,J.Nucl.Mater.80(1979)279
- (48) Yamashita,K. et al., IAEA Specialists 7th meeting on PIE and experiments, Tokyo(1984)
- (49) Griffiths,M., J.Nucl.Mater.159(1988)190
- (50) Paetz,P. and Lucke,K.,J.Nucl.mater.43(1972)13
- (51) Pinchuk P.G. et al.: Atommaya energiya,40(1976)289
- (52) Birzhevoy,G.A.,Bykov,V.N. and Pinchuk,P.G.,Fiz.Met.Metalloved,41(1976)178
- (53) Garde,A.M., ASTM STP 1023(1989)548
- (54) Uchida,M. & Ichikawa,M.,J.Nucl.Sci.Tech. 13[10](1976)585-590
- (55) Ogata,K., et al.; Zirconium in the Nuclear Industries, ASTM STP 1023(1989)
- (56) Cheng,B., et al.; ANS/ENS Int.Topical Meeting on LWR fuel Performance, Avignon, France (1991)
- (57) Kilp,G.R. et al.; ANS/ENS Int.Topical Meeting on LWR fuel Performance, Avignon, France (1991)
- (58) Limback,M.,Krammen,M.A.,Rudling,P.,Pati,S.R. and Garde,A.M., Proceedings of International topical meeting on light water reactor fuel performance, West Palm Beach, USA, 1994, p.286
- (59) van Swam,L.F.,Garzarolli,F. and Steinberg,E., ibid., p.303
- (60) Seibold,A. and Woods,K.N., ibid., p.633
- (61) Mardon,J.P., Charquet,D. and Senevat,J.,ibid., p.643
- (62) Huchs,H.P., Garzarolli,F., Weidinger,H.G., Bodmer,R.P., Meier,G., Besch,O.A. and Lisdat,R.; ANS/ENS Int.Topical Meeting on LWR fuel Performance, Avignon, France (1991)
- (63) Garzarolli,F., at al.,10th international symp. on zirconium in the nuclear industry, Baltimore, 1993
- (64) Guedeney,P., et al. : ANS/ENS Int.Topical Meeting on LWR Fuel Performance, 1991, Avignon, France

Table 1 Characteristics of zirconium hydrides

ジルコニウム水素化物の特徴 **$\delta$ -水素化物**

fcc構造、 $c/a = 1$  の安定な水素化物、水素濃度は 61.4 ~ 62.5 at%  
 $a = 0.4773 \sim 0.4778 \text{ nm}$ ,  $\alpha$  相との方位関係は  $[ -1\ 1\ 0 ] \ \delta // [ 1\ -1\ 2\ 0 ]$   
 水素原子は fct 格子のテトラヘドロナルな格子間位置 ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) と  
 それと等価な位置を占め、そのサイト数は  $Z_r$  原子あたり 2 個である。

水素濃度がより高く、固溶温度からの冷却速度が遅ければ、( $\gamma$  相に  
 比較して)  $\delta$  相の量が増える。 $\delta$  相の核生成には時間が必要であり、冷却  
 速度が遅い場合にのみ  $\delta$  相が見られる。 $\alpha-Z_r$  から  $\gamma$  相への変態時の  
 体積変化は +17.2 % である。この体積変化がさらに析出や拡散を  
 助長する。

 **$\gamma$ -水素化物**

fct構造、 $c/a > 1$ 、組成はほぼ  $Z_r H$ 、 $a = 0.4596 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4946$   
 以下の方位関係を持って  $< 1\ 1\ -2\ 0 > \alpha$  に平行に析出する。  
 $(1\ 1\ 1) \ \gamma // (0\ 0\ 0\ 1) \ \alpha$ 、 $[ 1\ -1\ 0 ] \ \gamma // [ 1\ 1\ -2\ 0 ] \ \alpha$   
 格子定数は合金や熱処理などでわずかに変化することがある。

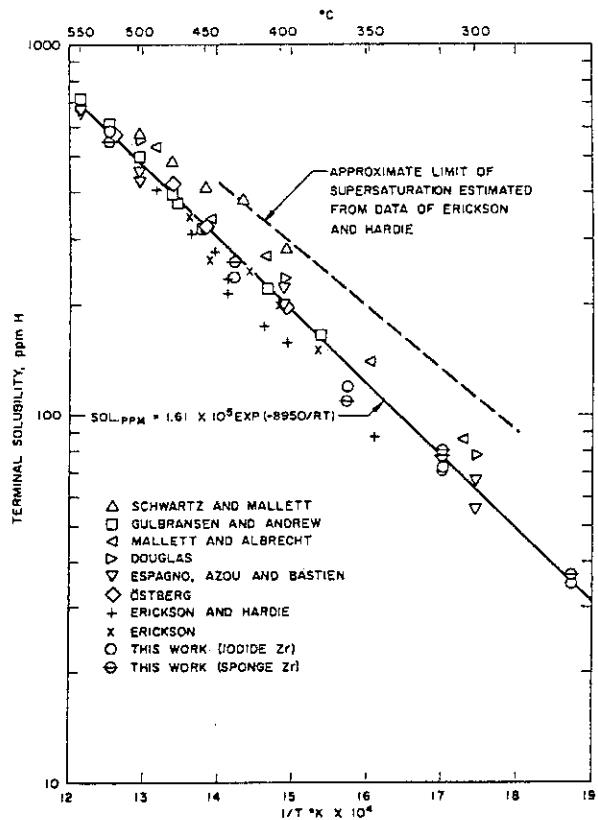
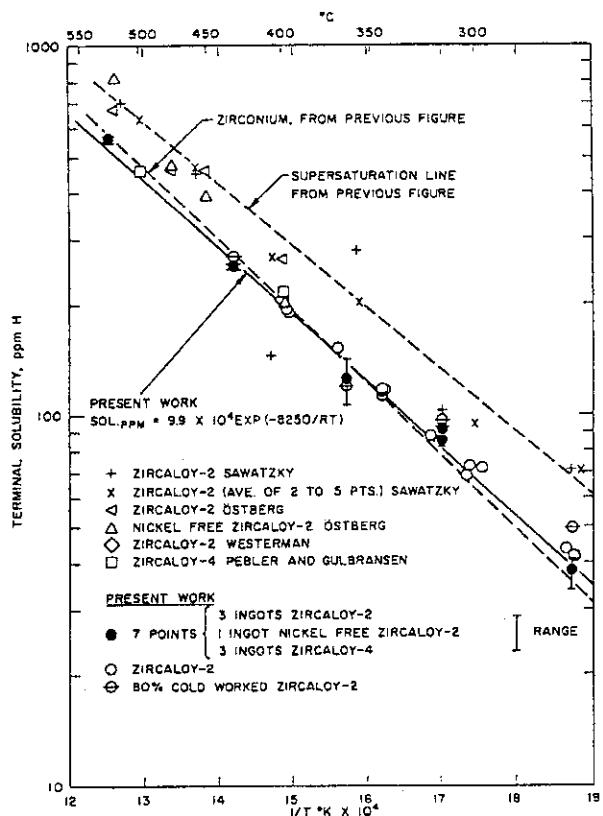
水素原子は fct  $Z_r$  格子中の正規のテトラヘドロナル・サイトに位置する。

$\alpha-Z_r$  において水素が固溶している温度から急速に冷却するとできる  
 準安定的な相である。 $\gamma$  相のみを含んだ急冷試料を 150 ~ 250 °C で  
 時効すると  $\gamma$  相は  $\delta$  相と置き換わる。294 °C 以上で不可逆的に  $\delta$  相に  
 変態する。 $\alpha-Z_r$  から  $\gamma$  相への変態時の体積変化は +12.3 % である。

 **$\varepsilon$ -水素化物**

fct構造、 $c/a < 1$ 、 $a = 0.4980 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4445 \text{ nm}$ 、組成は  $Z_r H_2$   
 水素原子はテトラゴナルな対象位置 ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) と等価な位置を  
 占める。そのようなサイトに水素が入った場合でも、サイト半径  
 $(0.043 \text{ nm})$  が原子半径 ( $0.040 \text{ nm}$ ) より大きいのでひずみは  
 生じない。

$\delta$  相の低温変態によるものであり、拡散によるものではない。  
 (マルテンスティック変態)

Fig.1 Complication of terminal solubility data below 550 °C for zirconium. <sup>(8)</sup>Fig.2 Complication of terminal solubility data below 550 °C for Zircaloy-2 and Zircaloy-4. <sup>(8)</sup>

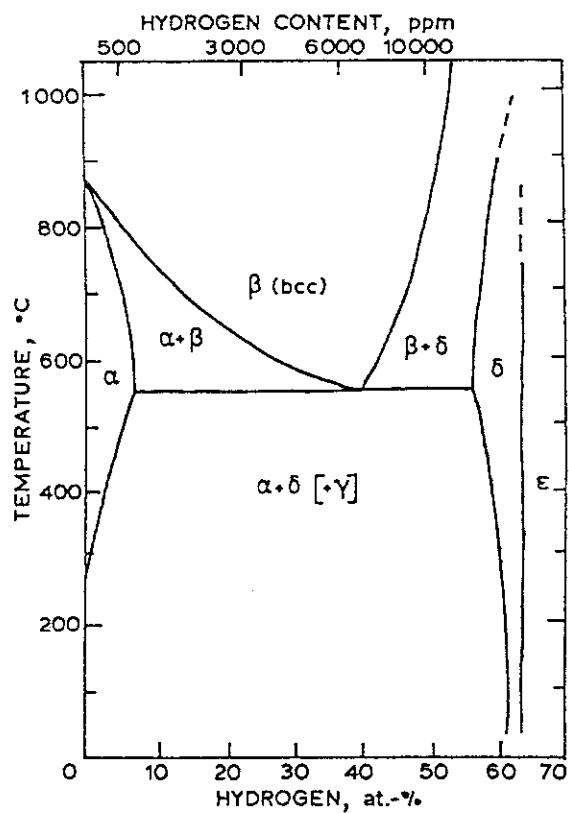


Fig.3(a) Zr-H phase diagram. <sup>(9)</sup>

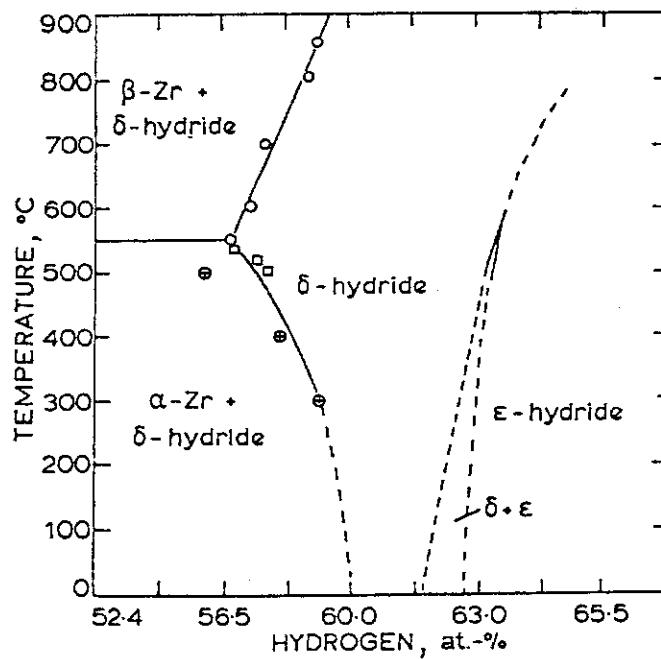


Fig.3(b) High hydrogen content portion of ZrH phase diagram. <sup>(10)</sup>

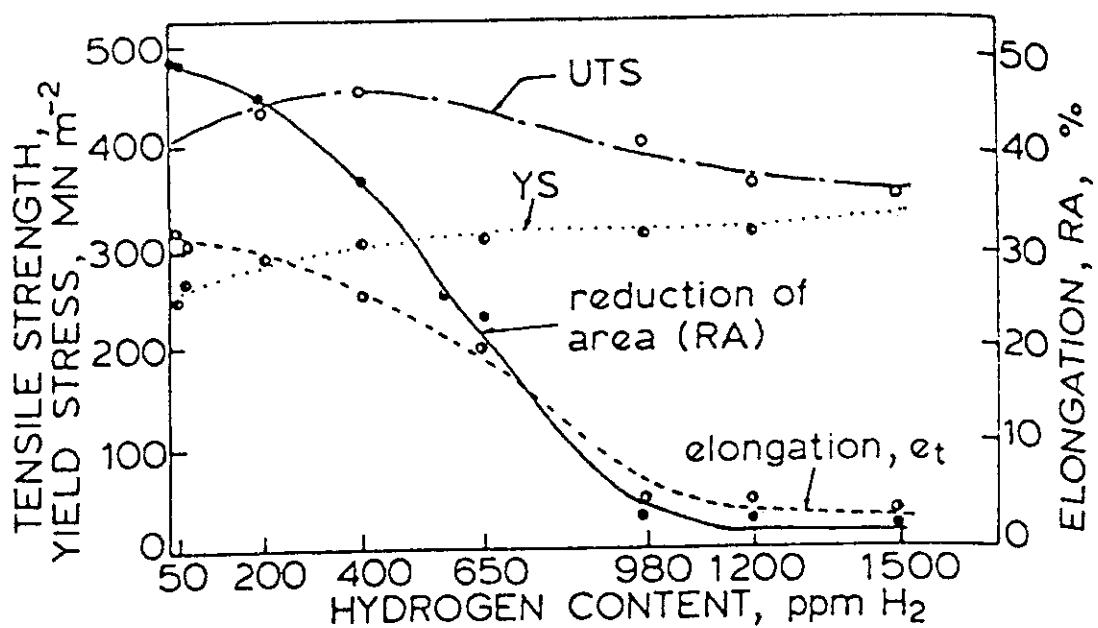


Fig.4 Effect of hydrogen content on tensile properties of Zircaloy-4. <sup>(18)</sup>

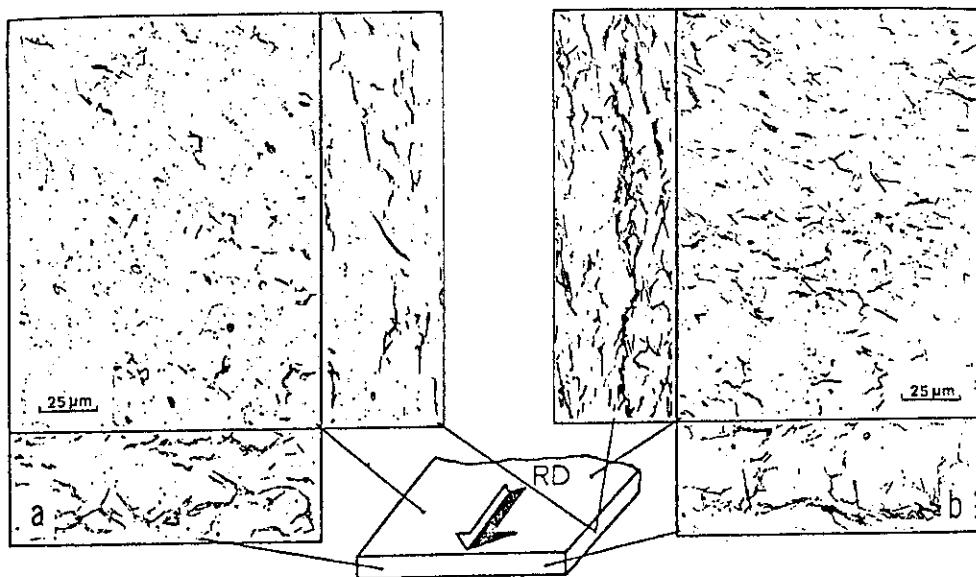


Fig.5(a) Hydrides in Zircaloy-2 sheet containing [a] 350ppm and [b] 615pm. <sup>(17)</sup>

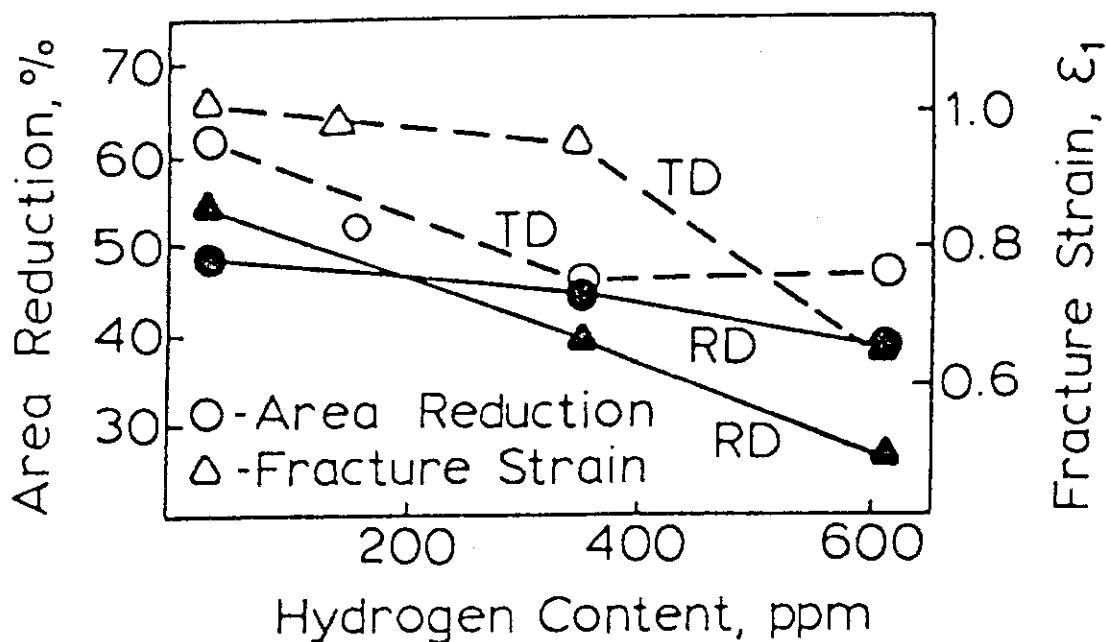


Fig.5(b) The influence of hydrogen on the reduction of area at fracture and the true strain at fracture. <sup>(17)</sup>

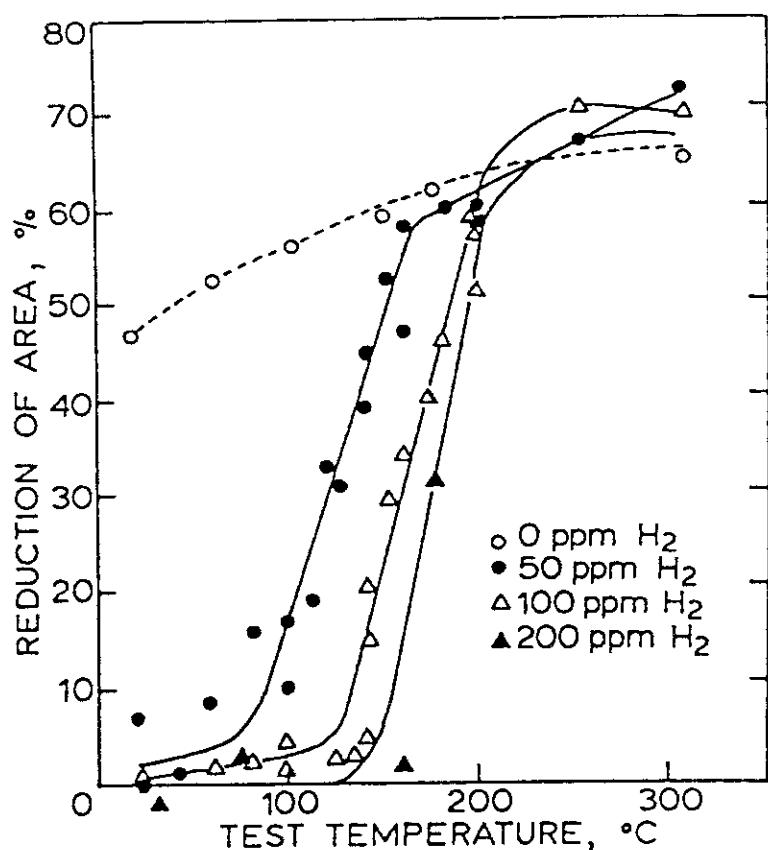


Fig.6 Reduction of area as a function of test temperature and hydrogen concentration for cold-worked short transverse tensile-test specimens. <sup>(18)</sup>

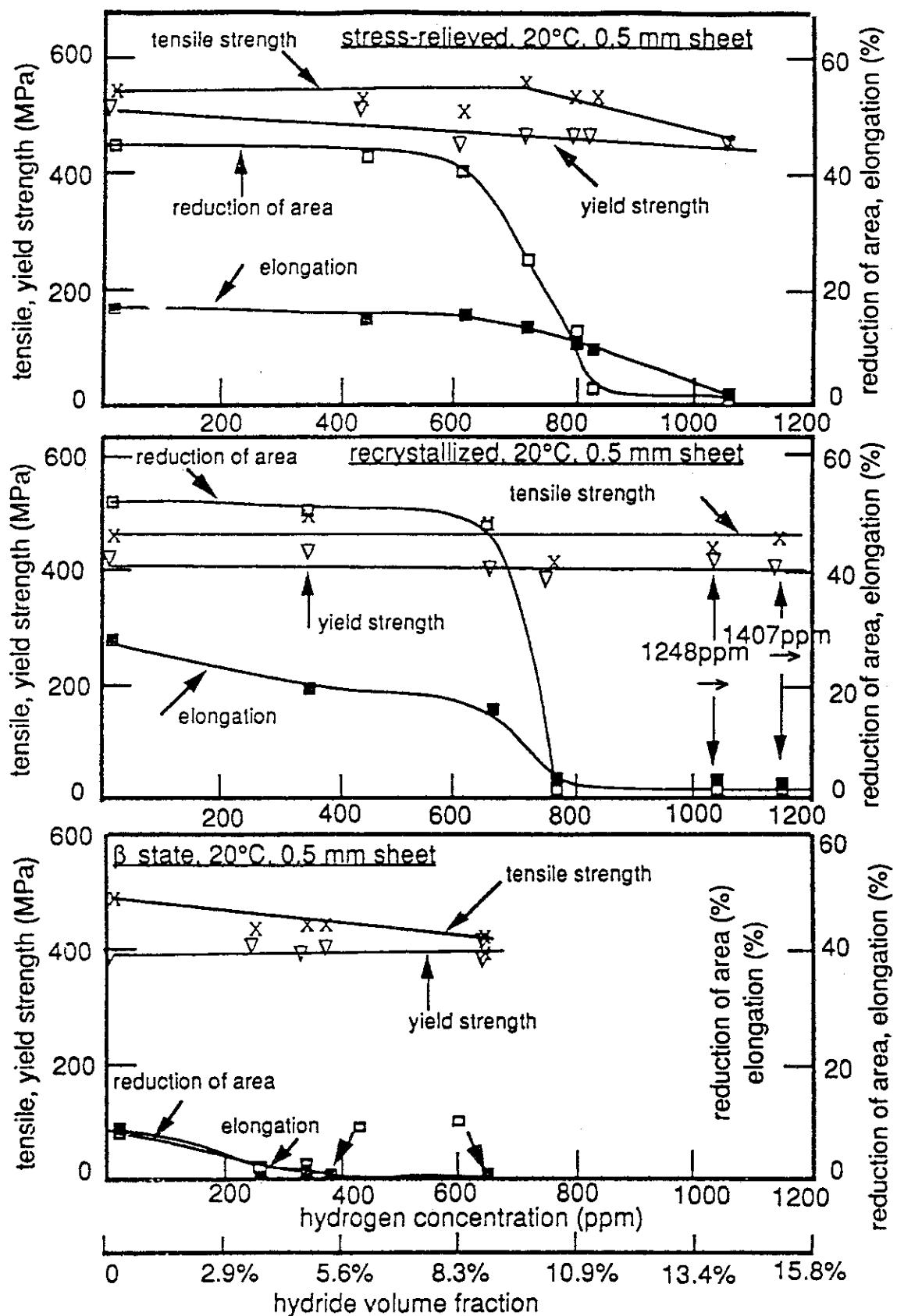


Fig.7 Influence of hydrogen concentration on the mechanical properties of Zircaloy-4 at room temperature. <sup>(21)</sup>

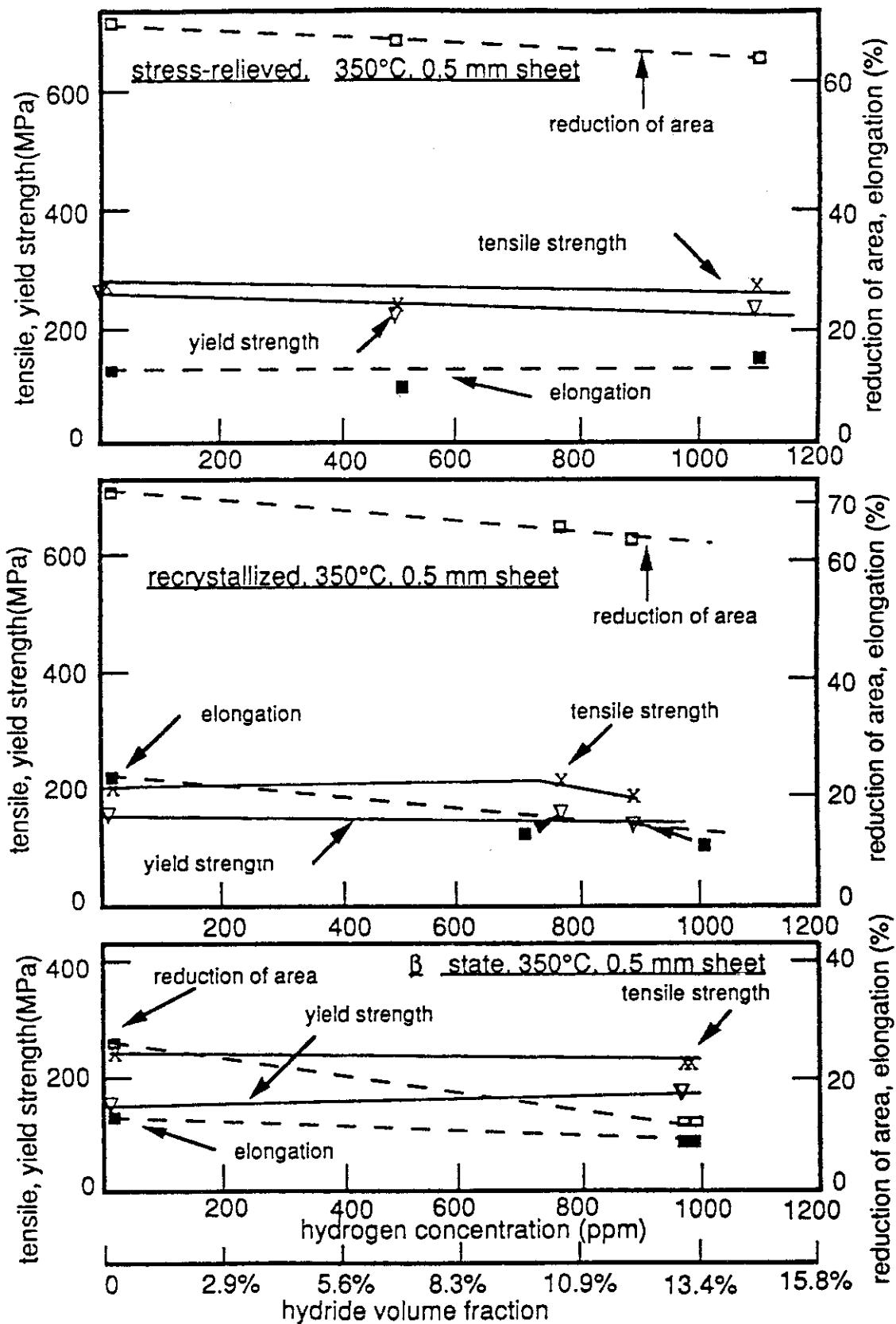


Fig.8 Influence of hydrogen concentration on the mechanical properties of Zircaloy-4  
at 350 °C. <sup>(21)</sup>

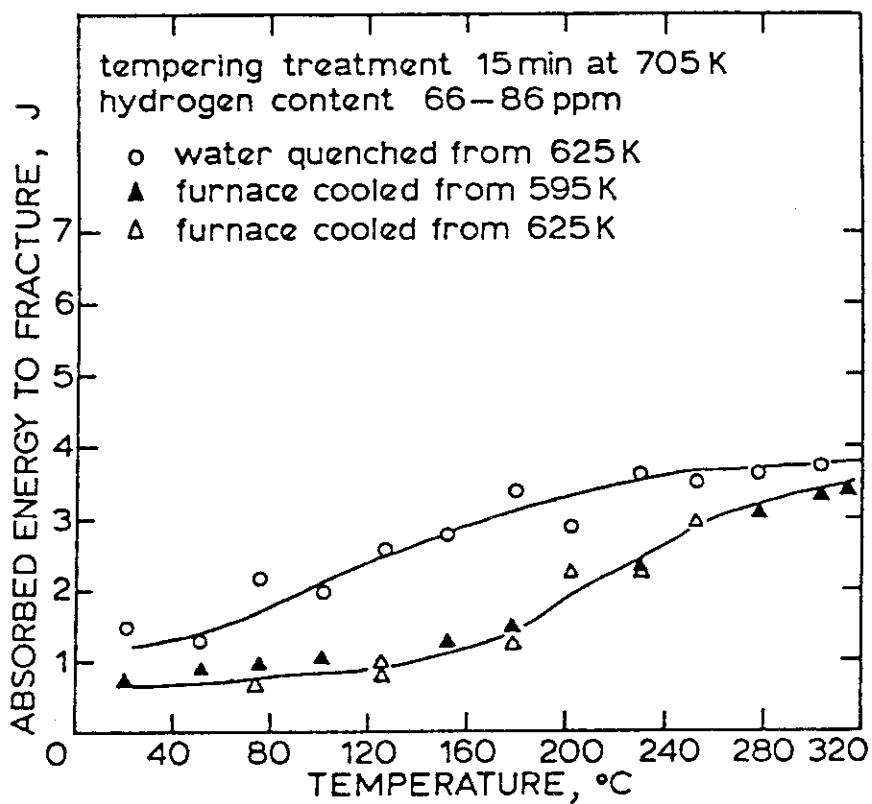


Fig.9 Impact properties of unirradiated tempered 25.5% cold-worked Zircaloy-2 subsize specimen. <sup>(22)</sup>

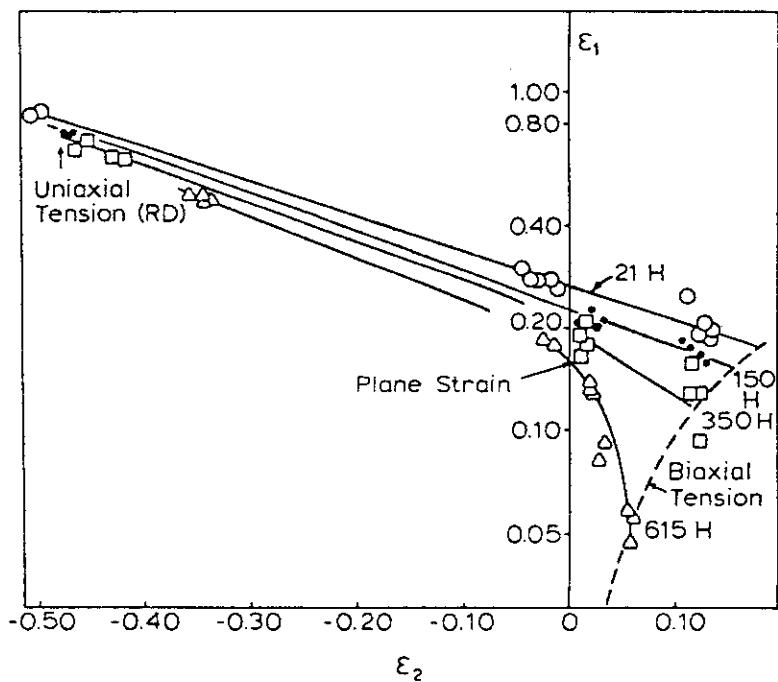


Fig.10 A fracture limit diagram for Zircaloy-2 sheet at four levels of hydrogen. <sup>(17)</sup>

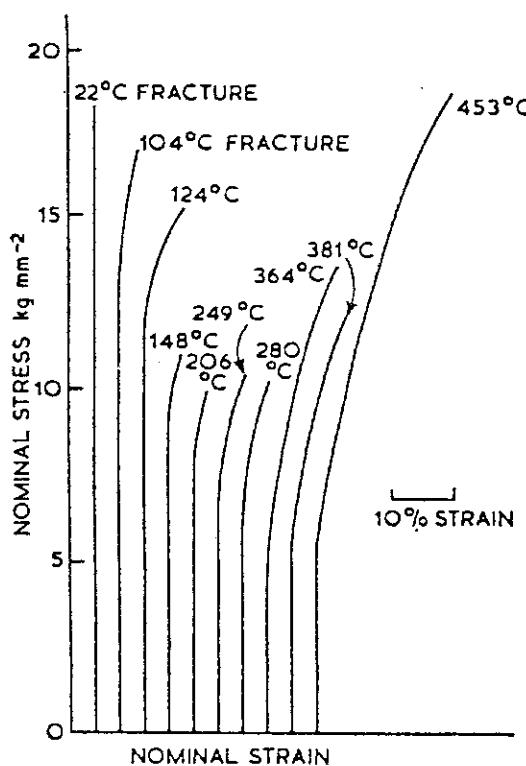


Fig.11 Nominal stress strain curves for the compressive deformation of ZrH in the temperature range from 22 to 453 °C. <sup>(27)</sup>

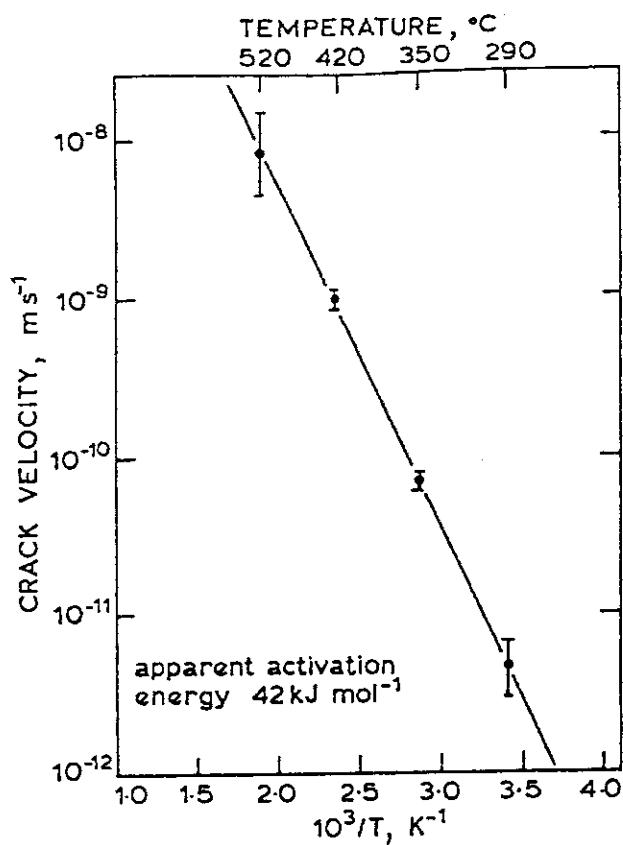


Fig.12 Effect of temperature on crack velocity in cold-worked Zr-2.5Nb. <sup>(28)</sup>

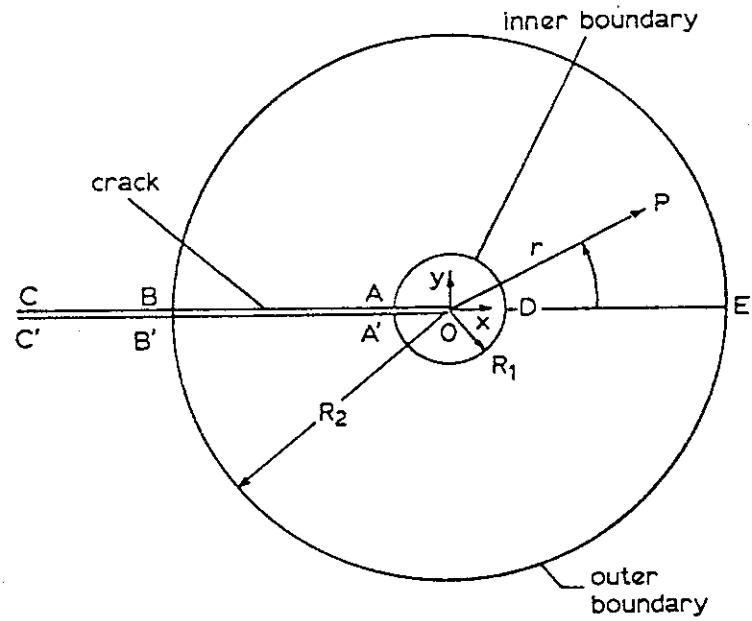
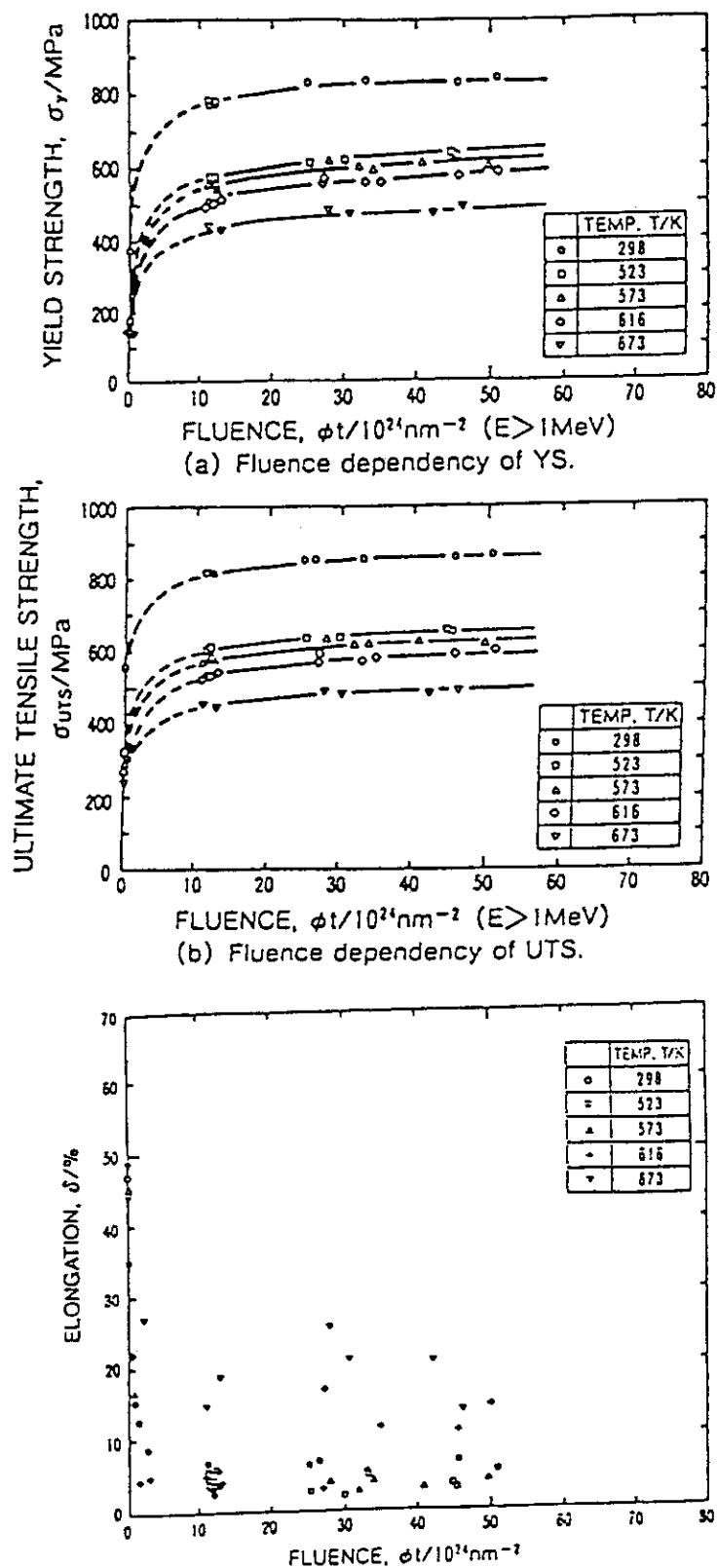


Fig.13 Diagram illustrating in which stress influenced, two dimensional, steady state diffusion of hydrogen is assumed to occur. (41)

Fig.14 Tensile property change of Zircaloy-2 as a function of fast neutron fluence. <sup>(43)</sup>

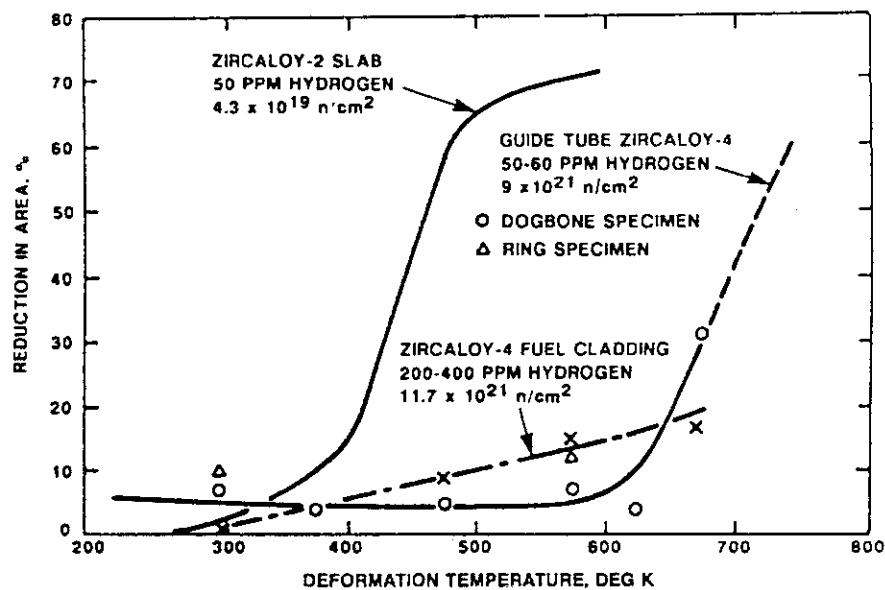


Fig.15 Reduction in area for fractured specimens as a function of deformation temperature. <sup>(48)</sup>

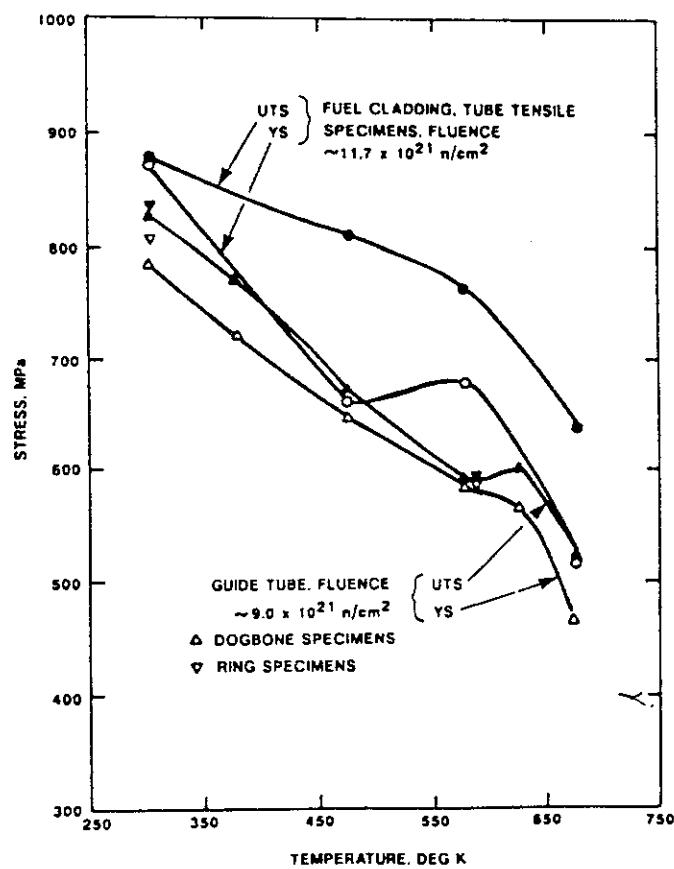


Fig.16 Temperature dependence of the yield stress and ultimate tensile strength of irradiated Zircaloy-4. <sup>(48)</sup>

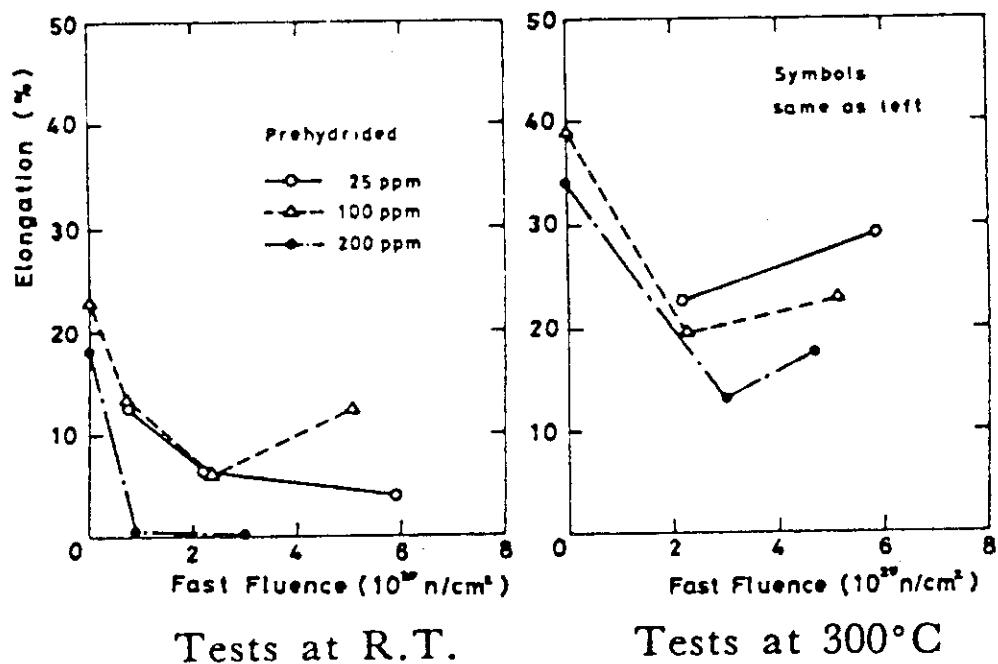


Fig.17 Elongation change of pre-hydrided Zircaloy-2 tube as a function of fast neutron fluence. (49)

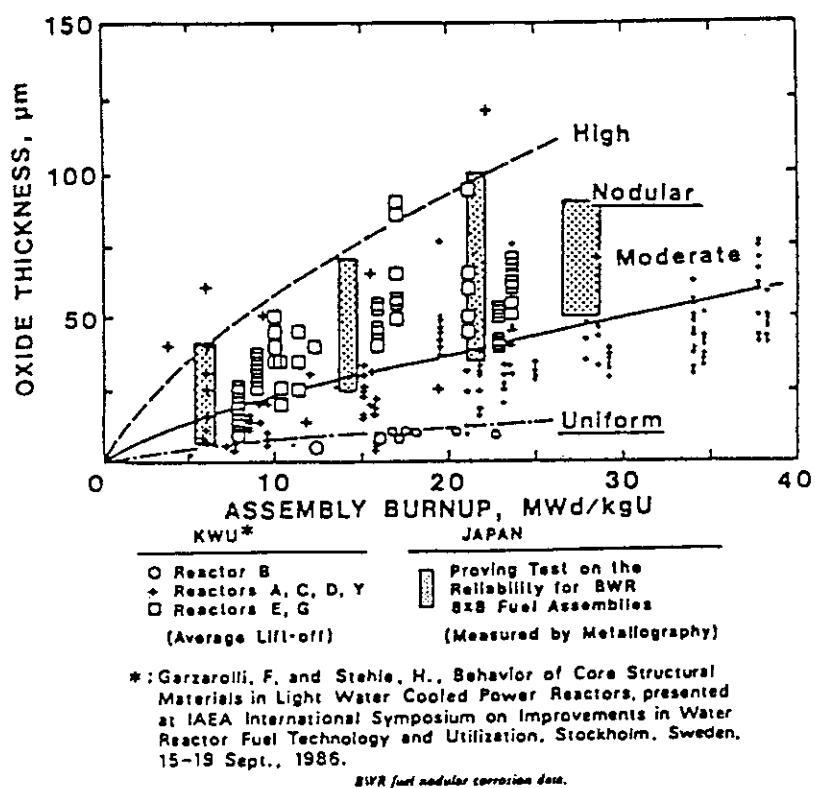
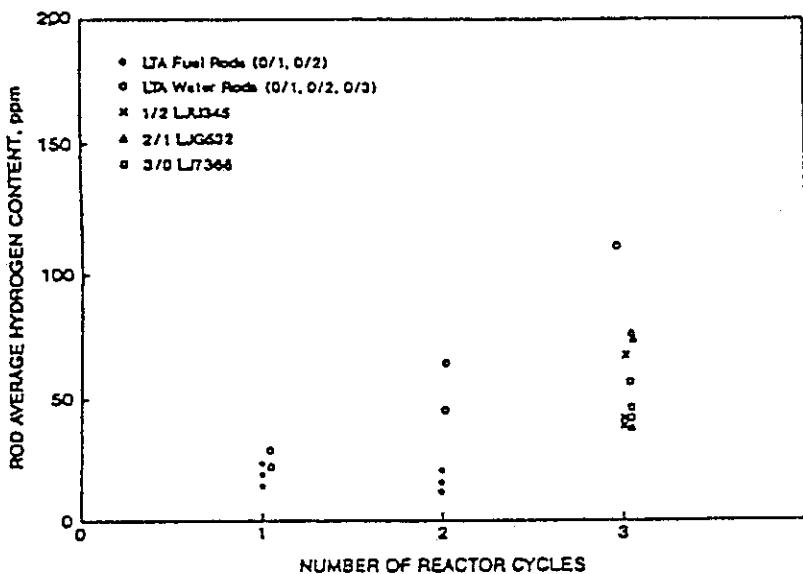
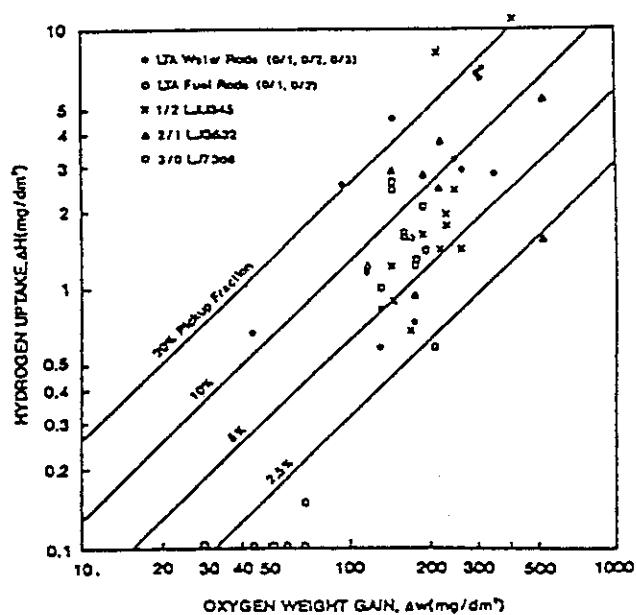


Fig.18 Oxide thickness as a function of burnup for the cladding irradiated in BWRs. (50)



Rod Average Hydrogen Content as a Function of Reactor Residence Time  
for the 0/1 and 0/2 LTA Fuel and Water Rods and 1/2, 2/1, and 3/0  
Discharged Fuel Rods.



Local Hydrogen Pickup Fractions of the 0/1 and 0/2 LTA Fuel and Water  
Rods and 1/2, 2/1, and 3/0 Discharged Rods.

Fig.19 Hydrogen absorption characteristics for the cladding irradiated in BWRs. <sup>(51)</sup>

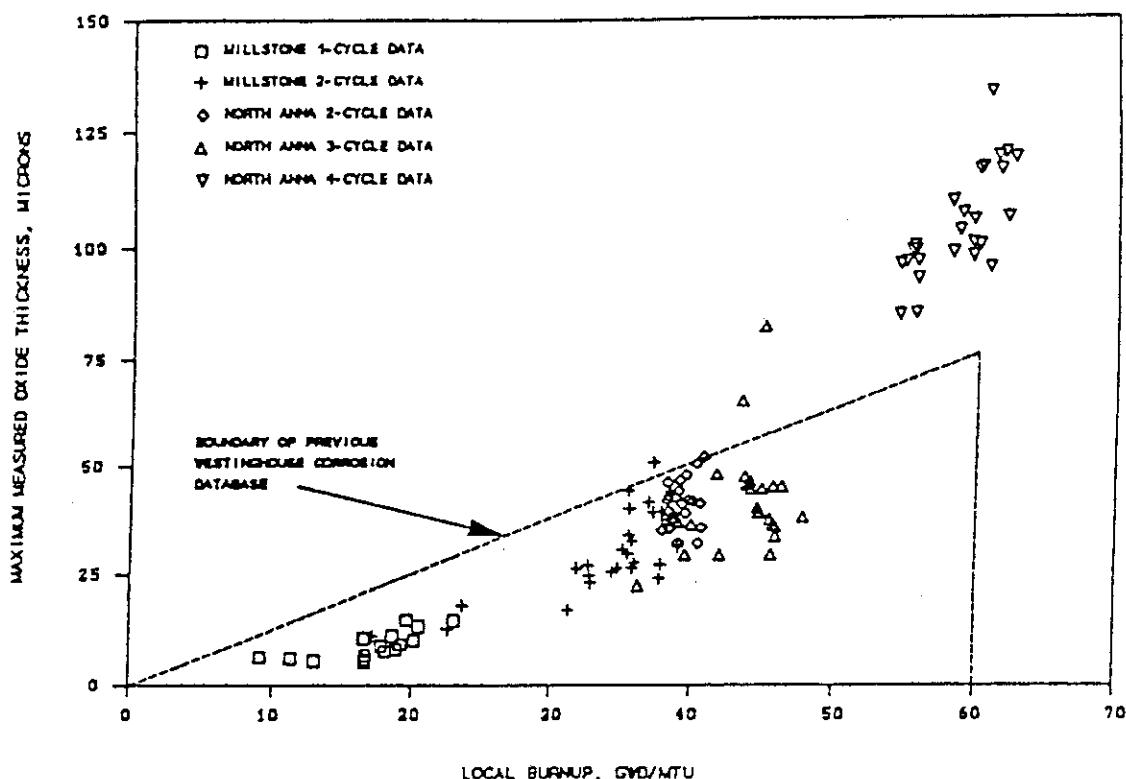


Fig.20 Oxide thickness as a function of burnup for the cladding irradiated in PWRs. <sup>(52)</sup>

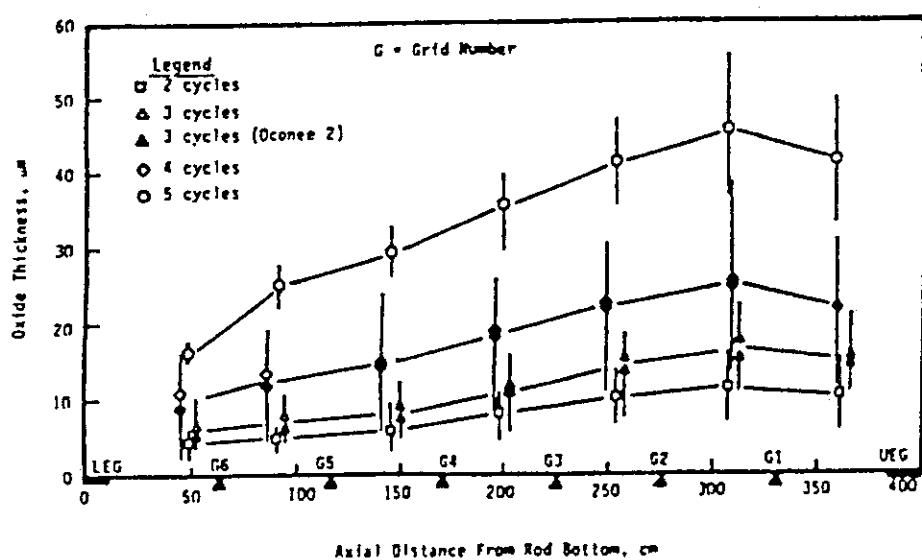


Fig.21(a) Axial distribution of oxide thickness for PWR fuel rods. <sup>(4)</sup>

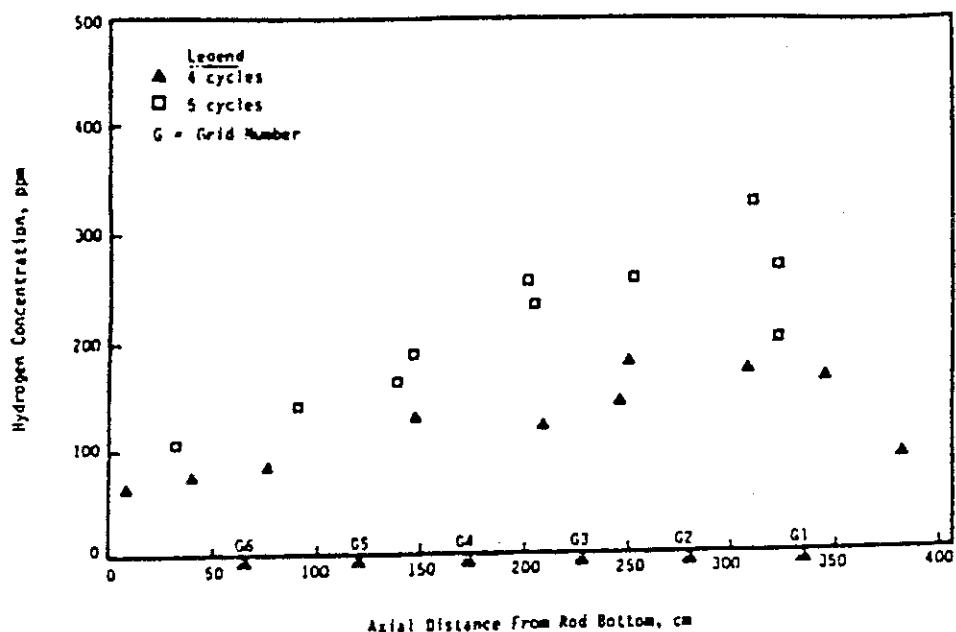


Fig.21(b) Axial distribution of hydrogen concentration for PWR fuel rods. <sup>(4)</sup>

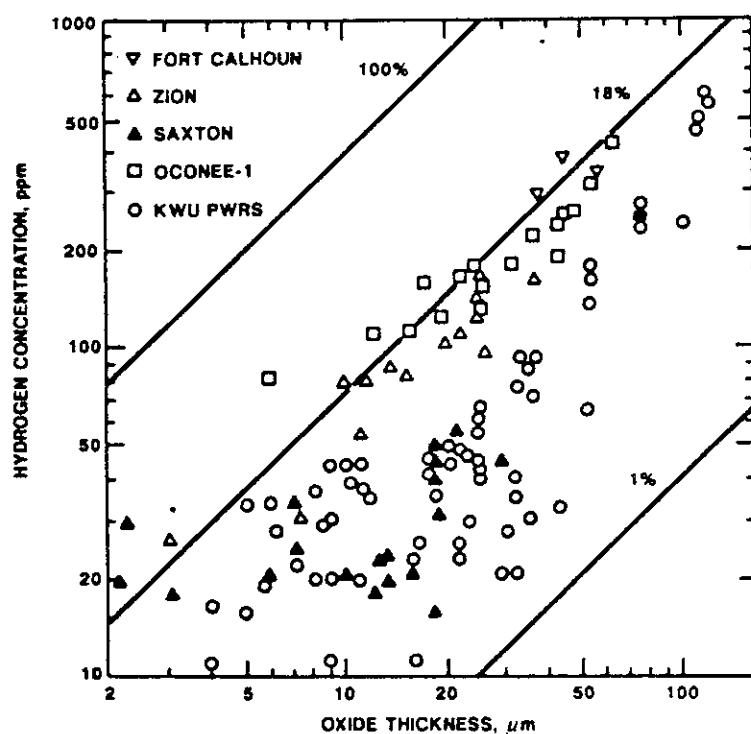


Fig.22 Hydrogen uptake as a function of oxide thickness for Zircaloy-4 cladding irradiated in PWRs. <sup>(4,8)</sup>

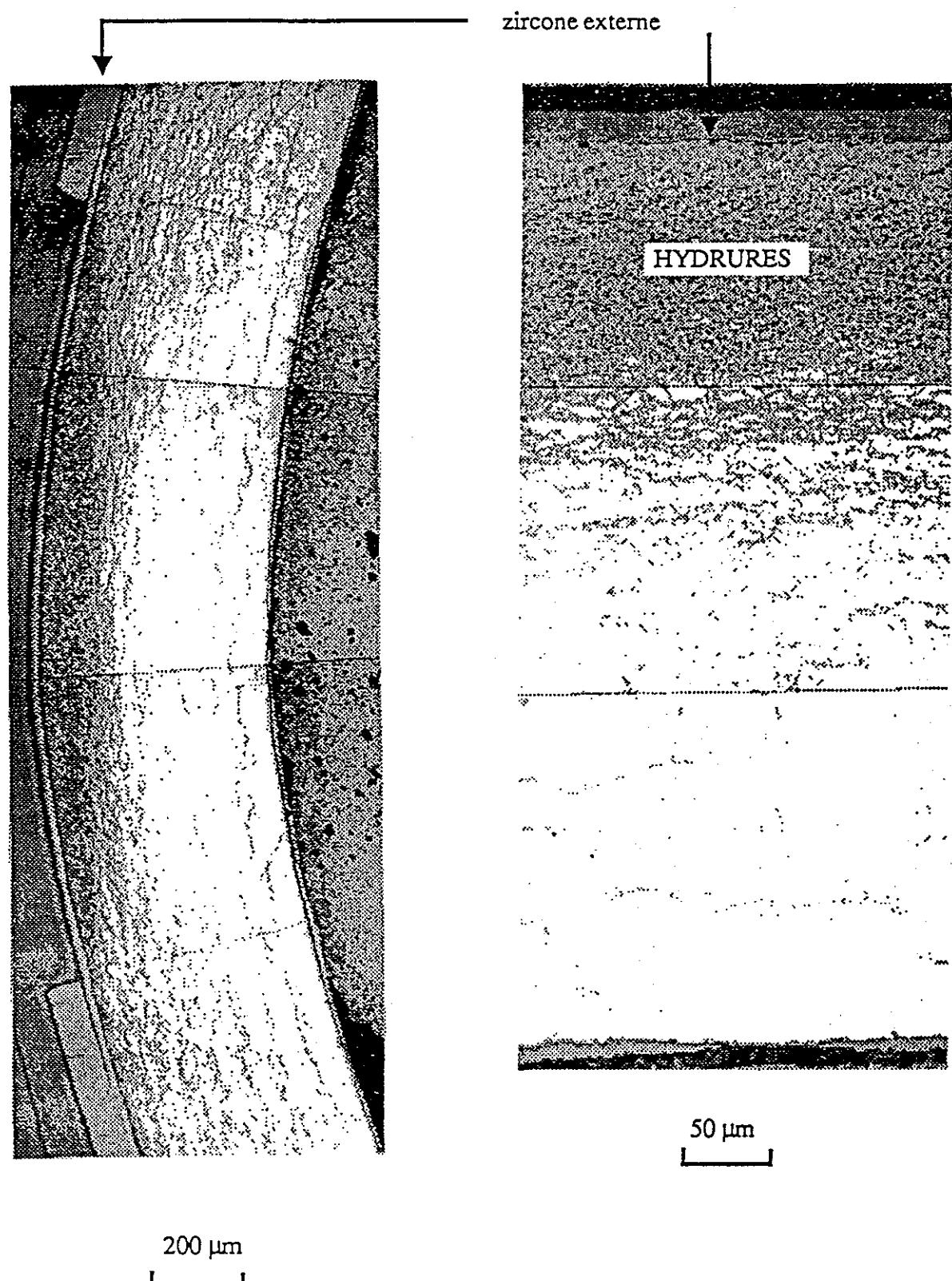


Fig.23 Locally concentrated hydrides observed in the cladding after 5-cycle irradiation. (59)

付録 文献調査結果

### 調査文献リスト

- ①題名： $\alpha$ 相ジルコニウム、ジルカロイ-2、-4における水素の溶解度と分配  
( Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 )  
著者：J.J.Kearns  
雑誌名：J.Nucl.Mater.22(1967)292
- ②題名：ジルコニウム被覆管及び板材中の方向性を持つ水素化物析出の集合組織、粒径、冷間加工の影響  
( Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitations of oriented hydrides in zirconium tubing and plate )  
著者：J.J.Kearns and C.D.Woods  
雑誌名：J.Nucl.Mater.20(1966)241
- ③題名：ジルコニウム合金被覆管中の水素化物の方位  
( Orientation of hydrides in zirconium alloy tubes )  
著者：B.A.Cheadle, C.E.Coleman and M.Ipohorski  
雑誌名："Zirconium in the nuclear industry,"ASTM-STP 824(1984)210
- ④題名：ジルコニウム中の水素化物の体積的なずれ  
( The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium )  
著者：G.J.C.Carpenter  
雑誌名：J.Nucl.Mater. 48(1973)264
- ⑤題名：ジルカロイの機械的性質に及ぼす水素化物の分散・球状化処理の効果  
( The effect of dispersion and spheroidization treatment of  $\delta$ -zirconium hydrides on the mechanical properties of Zircaloy )  
著者：S.-C.Lin & M.Hamasaki and Y.-D.Chuang  
雑誌名：Nucl. Science and Engineering 71 ( 1979 ) 251-266
- ⑥題名：ジルコニウム合金板の水素脆化に対する多軸応力の影響  
( The influence of multiaxial states of stress on the hydrogen embrittlement of zirconium alloy sheet )  
著者：F.Yunchang and D.A.Koss  
雑誌名：Metallurgical Transactions A, Vol.16-A, April 1985, p.675
- ⑦題名：冷間加工及び再結晶したジルカロイ-4被覆管の変形特性  
( Deformation characteristics of cold-worked and recrystallized Zircaloy-4 cladding )  
著者：D.L.Baty, W.A.Pavinich, M.R.Dietrich, G.S.Clevinger and T.P.Papazoglou  
雑誌名："Zirconium in the nuclear industry," ASTM-STP 824(1984)306-339

⑧題名：多結晶ジルコニウム水素化物の変形特性に対する観察

パート1.  $\delta$ 相水素化物の変形と破壊

( Some observations on the deformation characteristics of bulk polycrystalline zirconium hydride, Part 1. The deformation and fracture of hydrides based on the  $\delta$ -phase )

著者：K.G.Barraclough and C.J.Beevers

雑誌名：J.Mater.Sci. 4(1969)518

⑨題名： $\beta$ 急冷したジルカロイ-4被覆管の酸素脆化に及ぼす水素の影響

( Effect of hydrogen on the oxygen embrittlement of beta-quenched Zircaloy-4 fuel Cladding )

著者：S. L. Seiffert (EG&G Idaho)

雑誌名："Zirconium in the nuclear industry," ASTM-TP 754(1982)302-328

⑩題名：ジルコニウムとその合金における水素化物と遅れ水素破壊

( Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys )

著者：D.O.Northwood and U.Kosasih

雑誌名：International Metals Reviews, 1983, Vol.28, No.2, p.92

⑪題名：高照射量まで照射したジルカロイ-4の機械的性質に対する照射と水素化の影響

( Effects of irradiation and hydriding on the mechanical properties of Zircaloy-4 at high fluences )

著者：A. M. Garde

雑誌名："Zirconium in the nuclear industry," ASTM STP 1023 (1989)p.548

⑫題名：ジルカロイ-2被覆管の照射後リング引張特性に及ぼす予水素化の影響

( Effect of pre-hydriding on post-irradiation ring-tensile properties of Zircaloy-2 cladding tube )

著者：M.Uchida & M.Ichikawa

雑誌名：J.Nucl.Sci.Tech. 13[10](1976)585-590

⑬題名：ジルコニウム合金薄板の機械的性質と変形挙動に及ぼす588K照射の影響

( Effect of irradiation at 588K on mechanical properties and deformation behavior of zirconium alloy strip )

著者：P. Morize, J. Baicry & J. P. Mardon

雑誌名："Zirconium in the nuclear industry," ASTM-TP939(1987)101-II9

題目： $\alpha$ 相ジルコニウム、ジルカロイ-2、-4における水素の溶解度と分配

( Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 )

著者：J.J.Kearns

雑誌名：J.Nucl.Mater.22(1967)292

## 概略

ジルコニウム、ジルカロイ-2、-4の $\alpha$ 相における水素の固溶度と、熱力学的活量に対する合金成分、粒径、冷間加工の影響を拡散試料法を用いて決定した。550°Cでのジルカロイ-2及びジルカロイ-4中の水素の固溶度は、 $9.9 \times 10^4 \exp(-8250/R\ T)$  ppmであることがわかった。9つの研究結果をまとめると、非合金ジルコニウムにおける固溶度は $1.61 \times 10^5 \exp(-8950/R\ T)$  ppmである。これら3つの材料に関するデータに合うカーブは、 $1.2 \times 10^5 \exp(-8550/R\ T)$  ppmである。拡散対における水素の分配を測定すると、 $\alpha$ 相での水素の活量は、329~796°Cの温度範囲では、3つの材料間でほとんど変わらないことがわかった。これらの材料に関する文献データから求めた平均のP-C-T関係は、 $C/P^{1/2} = 1.4 \times 10^{-2} \exp(11840/R\ T) \text{ } \% \text{ mm}^{-1/2}$  で表される。(ここで、活性化エネルギーの単位はkcal/mol/K、Rは気体定数)

## 1. はじめに

ジルコニウムやその合金について水素の固溶度が調べられてきたが、文献データはばらついていることが多い。そこで、ジルカロイ中の水素固溶度の文献データのばらつきの原因を、本研究では簡単かつ正確で、過飽和に関係ない拡散対を用いた方法で調べた。

(EricksonやHardieらによって $\alpha$ 相の固溶度がかなり過飽和になることが示されている。) 合金の組成の効果を徹底的に調べるために、ヨウ素及びスポンジ・ジルコニウム、ジルカロイ-2を4インゴット、ジルカロイ-4を3インゴット用いて実験した。これまでの結果から固溶度への影響が考えられる冷間加工、熱処理、粒径の影響も調べた。

OstbergらやPeblerらによるP-C-T(圧力-濃度-温度)研究で、ジルカロイ-2と-4の水素固溶度はジルコニウムのものとは異なることが示された。例えば、400°Cでのジルカロイ-4のSievert定数はGulbransenらによって求められたジルコニウムの値の半分である。従って、450°Cまで加熱したジルコニウムとジルカロイ-4中の水素の分配比は2/1である。本研究では、平衡まで加熱した拡散対を直接測定し水素の分配係数を求めた。

## 2. 実験

Table 1に試料の組成を示す。拡散対試料は2.5cmの水素供給側と0.64cm長さの水素を含まない受け側を抵抗溶接し作製した。これを260~525°Cで加熱した後、拡散対の低水素濃度側を水素分析し固溶度を測定した。高水素濃度側は、熱処理中、水素化物

と飽和 $\alpha$ 相を持続するに十分な水素濃度(500~2000 ppm)を持ち、低水素濃度側では水素の過飽和はない。

水素の分配を調べる試料は、1.3 cm長さの材料と同じ長さのヨウ素ジルコニウムと抵抗溶接したもので、まず焼き鈍しと水素化(50あるいは160 ppm)を650°Cで行った。平衡拡散焼き鈍しを329~796°Cで、3週間以下(温度に依存)行った。室温まで急冷後、溶接部から離れたところで両側に対して同じ分析を行い水素の分配を決定した。

分配に対する冷間加工の影響を調べるために、焼き鈍し水素化した試料と冷間加工材を溶接し調べた。この場合は焼き鈍し温度を363~462°Cに抑えた。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 固溶度

Table 2は、本研究及びこれまでの研究で得られたの水素固溶度に関するアレニウス式をまとめたものである。ここで、固溶度C(ppm)は $\ln C = A - B / RT$ で表される。

ジルコニウムに関するプロットをFig. 1に示す。本研究では、ヨウ素及びスポンジ・ジルコニウムでは差が見られず、文献データと特に良く一致している。全てのデータ点から、550°C以下のジルコニウムの固溶度は、

$$[\text{固溶度}] = 1.61 \times 10^5 \exp(-8950 / RT) \text{ ppm}$$

と表される。

Fig. 2に示されるように、本研究で得られたジルカロイの水素固溶度は、SawatzkyやOstbergの値よりかなり小さいが、PelberやWestermanの結果とほぼ一致している。さらに、ジルカロイ-2や-4では、インゴットによる水素固溶度の差は見られない。また、粒径や初期の焼き鈍しの影響も見られない。冷間加工は低温側で少し効果があるかもしれないが、確認するためにはさらにデータを得る必要がある。焼き鈍したジルカロイ-2と-4に関するデータに最も良くフィットする式は、

$$[\text{固溶度}] = 9.9 \times 10^4 \exp(-8250 / RT) \text{ ppm}$$

である。

Ericksonらによる過飽和レベルを点線で示した。Savatzkyらの実験手法は過飽和の影響を受けやすいが、Fig. 2中の彼等データも過飽和のレベルと一致している。Ostbergの高い値も同様に過飽和の影響がありそうである。本研究の結果は、実験上過飽和の影響もなく、PelberやGulbransen、Westermanの結果と一致していることから、550°C以下のジルカロイ-2と-4の水素固溶度を最も良く表していると判断できる。また、本研究の結果では、ジルコニウムとジルカロイの結果にほとんど差が見られないので、ひとつのアレニウス式でこれら全ての材料の固溶度を表すことが正当であり便利である。一部データを除いて、119のデータ点をまとめるとアレニウス式は

$$[\text{固溶度}] = 1.2 \times 10^5 \exp(-8550 / RT) \text{ ppm}$$

となる。

### 3. 2 水素の分配

水素の分配を調べるために拡散対を平衡条件下で加熱したが、水素量の分配の差は、水素分析の誤差範囲に入るような非常に小さな値である。Table 3に一部の結果を示すが、最高温度でもジルカロイ-2と-4の平均の最大濃度比が1.05、最小が0.97であり、水素分配の大きさはこの程度の小さなものである。粒径や冷間加工の影響も非常に小さい。

本研究の測定結果とはじめに引用したP-C-T研究の結果は全く異なるが、両者には相関がある。P-C-T研究では $\alpha$ 固溶体の平衡解離圧に関して合金組成の影響が示されているために、P-C-Tパラメータに関して本研究のデータを解釈することにする。

拡散対の両材料間に存在する熱力学的平衡を考えると、ふたつの部分の活量と水素の解離圧力は同じである。合金XとZの水素の濃度Cの差はSievertの法則 $C = k P^{1/2}$ を用いて、

$$C_x / C_{z_r} = k_x / k_{z_r}$$

と表される。これまでのP-C-T研究により、 $\alpha$ 相の水素は比較的Sievertの法則に従うことが示されており、温度依存性は

$$\ln k = E - \Delta H / (RT)$$

と表される。ふたつの式から、

$$\ln (C_x / C_{z_r}) = (E_x - E_{z_r}) / (RT)$$

が導き出せる。

Table 4にエントロピーEと水素溶解のモル比熱 $\Delta H$ に関する文献データを示し、Fig. 3に文献データと本研究で得られたSievertの定数を示す。P-C-T研究の結果のばらつきは、手法や測定機器の違いによるもので材料の差ではない。本研究の結果はEricksonとHardieの結果と一致しており、また、彼等は $\alpha$ ジルコニウムのP-C-T関係では合金元素の効果は小さいとしている。

Fig. 3やTable 4の結果からひとつの式を導くのは難しいが、単純に算術平均を求めるところ、

$$C [\%] / P^{1/2} [\text{mmHg}] = 1.4 \times 10^{-2} \exp(11840 / RT)$$

が得られる。

### 4. まとめ

- (1) ジルカロイ-2とジルカロイ-4では、550°C以下の $\alpha$ 相の固溶度に差は見られなかった。固溶度は非合金ジルコニウムとほぼ同じものである。
- (2) スポンジ・ジルコニウム、ジルカロイ-2、ジルカロイ-4の $\alpha$ 相固溶体中の水素の熱力学的活量は、比較的純粹なヨウ素・ジルコニウムのものとごくわずか違うだけであった。調べた材料の水素平衡分配は、10%を越えそうにない。従って、これまでに得られたP-C-T関係の大きな違いは、実験誤差によるものであろう。
- (3) 調べた特性に関して粒径の影響はなく、残留冷間加工の効果も小さい。

TABLE 1  
Composition of materials.<sup>†</sup>

Element	Zircaloy-2				Zircaloy-4			Zirconium	
	Ingot A*	Ingot B	Ingot C	Ingot D	Ingot E	Ingot F	Ingot G	Sponge	Iodide
Sn (wt %)	1.44	1.44	1.48	1.30	1.54	1.42	1.46	<0.002	<0.002
Fe (wt %)	0.15	0.14	0.14	0.12	0.21	0.19	0.20	0.043	0.017
Cr (wt %)	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.11	0.10	0.011	<0.002
Ni (wt %)	<0.005	0.05	0.05	0.05	0.002	<0.004	<0.002	<0.002	<0.002
Al (ppm by wt)	24	<35	48	200	34	37	36	130	<35
Hf (ppm by wt)	<125	75	58	<100	72	50	94	82	133
Si (ppm by wt)	51	—	60	54	<40	—	27	101	<25
C (ppm by wt)	140	60	75	—	145	157	109	56	<20
N (ppm by wt)	30	57	29	50	18	13	29	33	<10
O (ppm by wt)	1390	1540	1130	1150	1300	1250	1230	1180	<100

\* Analyses for the following elements yielded less than 100 ppm in all cases: B, Ca, Cd, Cl, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Ti, V, W and U.

\* Composition of Ingot A is commonly referred to as Ni-free Zircaloy-2.

TABLE 2  
Equilibrium hydrogen concentration ratios<sup>†</sup> for various materials.

Temp. (°C)	Sponge Zr	Zircaloy-2				Zircaloy-4			Avg. of B to G*
		A	B	C	D	E	F	G	
329	1.08	(1.12)	1.08	1.05	1.09	1.02	—	1.02	1.05
431	1.06	1.09	1.08	1.05	1.02	1.03	1.06	0.98	1.03
462	1.05	1.05	1.05	1.05	1.03	1.02	1.04	1.05	1.04
509	1.02	1.01	1.00	1.03	1.00	1.01	1.02	0.96	1.00
577	1.05	1.00	1.02	6.99	0.99	0.94	1.01	0.95	0.98
648	1.01	0.96	1.00	1.00	0.94	0.98	0.99	0.96	0.98
796	1.04 +	0.97	0.98	0.96	1.01	(0.92	1.01	0.94	0.97

\* Ratio of hydrogen in alloy to that in iodide zirconium, from averages of duplicate analyses. Parentheses indicate maximum and minimum values.

+ Average of four samples.

\* Average does not include Ni-free material, ingot A.

TABLE 3  
Constants for eq. (6) derived from published P-C-T  
data for hydrogen in the alpha form of zirconium  
and Zircaloy-4

Investigation	E	$\Delta H$ (kcal/g atom)
Zirconium		
Gulbransen and Andrew <sup>1)</sup>	- 5.55	- 14.25
Ells and McQuillan <sup>12)</sup>	- 4.55	- 12.30
Mallett and Albrecht <sup>8)</sup>	- 2.28	- 7.83
LaGrange <i>et al.</i> <sup>13)</sup>	- 5.75	- 14.70
Hardie (Erickson) <sup>14)</sup>	- 3.87	- 10.80
Erickson <sup>11)</sup>	- 3.90	- 11.50
Zircaloy-4		
Pebler and Gulbransen <sup>4)</sup>	- 4.01	- 11.50
Average	- 4.27	- 11.84

TABLE 4

Summary of data on terminal solubility of hydrogen in zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 below 550°C [alpha/(alpha + hydride) phase boundary].

Investigation	Method	Material †	No. of determinations	Temp. range (°C)	Constants for eq. (1)	
					A ‡	B + (kcal/g atom)
Schwartz and Mallett <sup>7)</sup>	Diffusion gradient P-C-T	Zirconium	5	400-500	10.80	6.85
Gulbransen and Andrew <sup>1)</sup>	Zirconium	9	378-550	11.77	8.63	
Mallett and Albrecht <sup>8)</sup>	Diffusion gradient	Zirconium	5	305-486	11.90	8.60
Douglas <sup>9)</sup>	Calorimetry	Zirconium	7	0-550	11.89	8.59
Espagno, et al. <sup>10)</sup>	X-ray and dilatometry	Zirconium	8	300-550	11.85	8.80
Ostberg <sup>2)</sup>	P-C-T	Zirconium	4	400-520	12.34	9.42
Erickson and Hardie <sup>11)</sup>	Dilatometry	Zirconium	8	343-487	13.00	10.66
This study	Diffusion equilibrium	Zirconium	12	280-525	11.78	8.71
Avg. for zirconium *	—	Zirconium	60	280-550	11.99	8.95
Sawatzky <sup>2)</sup>	Diffusion equilibrium	Zircaloy-2	21	257-500	11.35	7.60
Ostberg <sup>2)</sup>	P-C-T	Zircaloy-2	8	400-520	12.92	9.98
Westerman <sup>2)</sup>	Diffusion equilibrium	Zircaloy-2	1	400	—	—
Pebler and Gulbransen <sup>4)</sup>	P-C-T	Zircaloy-4	2	400-498	11.13	7.74
This study	Diffusion equilibrium	Zircaloy-2 and -4	56	280-525	11.50	8.25
Avg. for Zircaloy-2 and -4 from 4, 5) and this study	—	Zircaloy-2 and -4	59	280-525	11.50	8.25
Avg. for Zr, Zircaloy-2 and Zircaloy-4	—	Zirconium and Zircaloy	118	260-550	11.71	8.55

† The zirconium employed in the various studies contained less than 0.15 wt % O and 2.5 wt % Hf.

‡ Where available, constants are those indicated by the original author; others were determined by least squares regression analysis of the individual data points.

\* Because of their large divergence, three values from Douglas <sup>9)</sup> below 300°C were not included in average constants which were calculated from 60 individual data points.

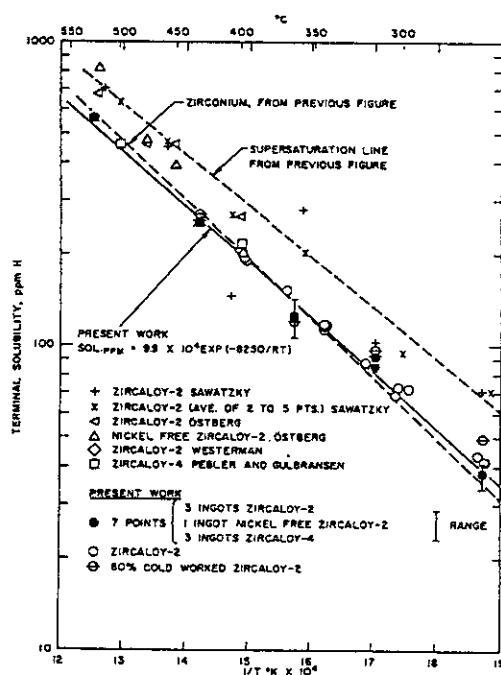
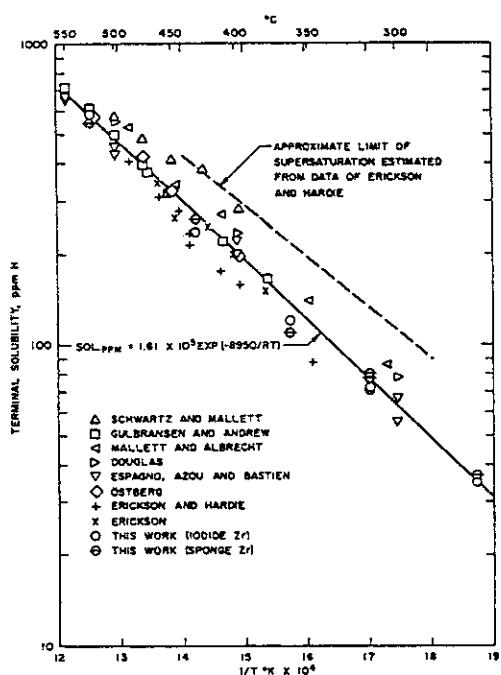


Fig. 1. Compilation of terminal solubility data below 550°C for unalloyed zirconium. Solid line is best-fit linear curve.  
Fig. 2. Compilation of terminal solubility data below 550°C for Zircaloy-2 and Zircaloy-4. Solid line is best-fit linear curve through data from present work.

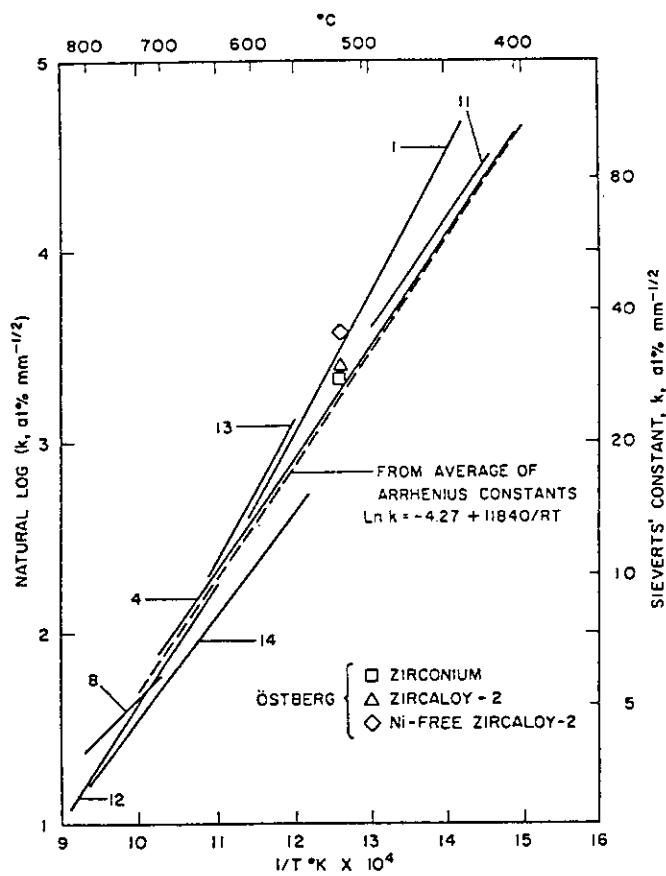


Fig. 3 Compilation of published data on Sieverts' constant for the alpha phase. Reference numbers are indicated. Curves pertain to zirconium, except for ref. 4) which pertains to Zircaloy-4.

題目：ジルコニウム被覆管及び板材中の方向性を持つ水素化物析出の集合組織、粒径、  
冷間加工の影響

( Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitations of oriented hydrides  
in zirconium tubing and plate )

著者：J.J.Kearns and C.D.Woods

雑誌名：J.Nucl.Mater.20(1966)241

### 要約

ジルカロイ管材及び板材中の水素化物析出方位に対する集合組織、粒径、冷間加工の効果を調べた。応力のない状態と応力 ( $20,000\text{psi} = 14\text{kg/mm}^2$ ) をかけた状態で冷却し、試料中で水素化物の方位を測定した。前者では、集合組織と対応した水素化物方位が観察された。応力をかけた試料では、応力によって方位の変化が見られたが、その程度は粒径や残留冷間加工度に依存した。

### 1. はじめに

ジルコニウム合金の延性低下に水素は重要な役割を果たし、引張軸に垂直に析出した場合に有害であることが示されている。特に、析出の過程で応力がかかると、そのような方位に析出しやすいとされる。応力による析出方位の変化の程度は様々であるが、感受性は管の製造過程に少なくとも部分的に影響を受けることがこれまでの研究で示されている。この析出方位に対する応力の効果と集合組織や粒径との関連付けがこれまでにも試みられているが、明らかにはされていない。本研究の目的は、応力による析出方位変化に対する感受性と集合組織、粒径、冷間加工度の関連を決定することである。

### 2. 実験

粒径や冷間加工の効果を見るために、様々な熱処理を行った。試料のリストを最終熱処理条件や結晶粒径とともにTable 1に示す。

冷間加工度を残す試料を除き、水素添加はあらかじめ決まった量の  $ZrH_2$  と試料を真空中に封じ込め、Table 1中に示した熱処理内で行った。熱処理が2段の場合は、低温側で水素化を行った。冷間加工材（板材：B, 管材：M, N, P, Q）では、焼き鈍しを防ぐために  $1\text{mol\% LiOH}$  水溶液中、 $360^\circ\text{C}$  (15時間以下) でオートクレーブ処理した。水素濃度は  $150\text{ppm}$  程度であるが、いくつかの試料では  $100\text{ppm}$  である。

水素化物を溶解させるために  $400^\circ\text{C}$  で  $1/2$  時間熱処理をし、応力 ( $20,000\text{psi}$ ) をかけたままで室温まで4時間程度で冷却した。応力をかけない比較材にも、同じ熱処理を施した。板材からは通常の引張試験片（軸方向や横手方向）あるいは両面に他の材を溶接した試験片（厚さ方向引張用）を作製し応力を与えた。管材では両端を閉じ横方向応力で  $20,000\text{psi}$  に相当する圧力を加えた。その他に、管からリング試料を切り出し、最大横方向応力が  $20,000\text{psi}$  になるように一定の変位を与えながら、熱サイクル試験を行った。

$100$  個の水素化物の基準方向からの傾きを測定することで水素化物の析出方位を決定

した。測定は、板状水素化物のみであり、塊（クラスター）や針状のものは測定していない。大部分の水素化物は軸方向に平行であるために、ふたつの垂直方向（横方向と厚さ方向）に関しては、主に横方向で応力の効果を調べた。

### 3. 結果（抜粋）

#### 3. 1 集合組織

管材と板材の典型的な集合組織データをFig. 1 と 2 に示す。基準方向からある一定の範囲に底面の軸を持つ結晶の割合を  $V_R$ 、基準方向に並んだ底面の軸の実効割合を  $f$  と定義する。Fig. 1 c と 2 c に見られるように、底面の軸は加工方向に垂直な方位に主となる傾向がある。板材では横方向よりもかなり高い底面の軸の成分 ( $f$ ) を持つ。Fig. 1においては、管材では厚さ方向よりも横方向に底面の軸が傾く傾向を示している。しかし、一般的には正のひずみ方向に垂直に、負のひずみに平行に底面の軸が並ぶ。つまり、製造最終過程の直径 - 肉厚減少比に依存する。

#### 3. 2 水素化物の方位

Fig. 3 に管材 O と板材 D の横方向断面で測定された水素化物の厚さ方向からの傾斜分布を示す。(a) と (c) は応力のない場合、(b) と (d) は横方向に応力をかけた場合である。

応力のない試料では、Fig. 1 (b) と Fig. 3 (a)、Fig. 2 (b) と Fig. 3 (c) の分布の比較から、水素化物の方位は底面の軸 (0001) の集合組織に対応している。またこの対応は、Fig. 4 に示した基準方向から 60 ~ 90 度の範囲にある水素化物の割合と基準面から 30 度の範囲にある底面の軸の割合  $V_R$  との関係からも明らかである。Fig. 4 の関係はばらつきが大きく見えるが、同様にプロットした「 $f$ 」との関係から比べればばらつきは小さい。ばらつきの原因として、底面の軸に対してへき面 (habit plane) の方位に幅があること、結晶粒が小さな場合は他にへきがあり得ること、粒界水素化物の影響や残留応力があることなどが考えられる。Fig. 4 中で M で示した点は冷間加工材 M の結果であり、残留加工ひずみのために平均的な関係からはずれている。（他の材料は応力除去材あるいは再結晶材）

応力をかけた試料の水素化物の方位と応力軸に対する底面の軸の割合の関係を Fig. 5 に、応力有り無しの水素化物の方位（基準方向から 60 ~ 90 度の範囲にある割合）の比較を Fig. 6 に示した。応力をかけた試料で、水素化物方位に対して結晶粒径が重要であることがわかる。Fig. 5 と 6 で点線で示されるように、粒径が小さくなるほど応力に対する感受性が大きくなる。また、応力に平行な底面の軸を持つ結晶が増えるほどその感受性は増す。 $V_R > 0.5$  以上では、板材から得られた一点しかないが、板材と管材の区別なくこの点が代表とすれば、応力軸に平行な底面の軸の割合がこれ以上増えた場合には応力の感受性が下がることになる。また、一般的に、板材よりも管材の方が応力感受性が大きいようだが、理由は不明である。

A S T M 番号 10 より結晶粒径が粗い材料では、集合組織が応力による析出方位の変化に与える影響は小さいようで、変化はほぼ一定である。ただし、基本的な方位付けには影響するので、最終的な方位には集合組織の影響が見られる。

### 3. 3 粒径の影響

応力による水素化物方位の変化と結晶粒径の関係をFig. 7に示す。管材の結果を見ると、粒径にかなり敏感であることがわかる。最も大きな変化は最も細かな粒径で見られるが、ふたつの量に明確な関係はない。ASTM番号が5以下（より大きな）結晶粒では20,000 psiという応力による析出の方位変化は見られない。

### 3. 4 冷間加工の効果

Table 2に示した異なる残留加工度を持つ材料M, N, Oの水素化物観察結果の比較から、粒径の小さな管材では、初期の水素化物の方位に残留冷間加工度の影響が見られるが、応力をかけた場合その影響がほとんど見られなくなることがわかる。応力のない状態で、熱処理を加える毎に方位が変化するのは、残留ひずみの解放によるものであろう。

より粗い結晶粒を持つ場合、例えば15%冷間加工し低温で焼き鈍した管材Sや10%冷間加工した板材Bでは、応力による析出方位の感受性は大きい。ただし、後者は厚さ方向の応力に関する場合のみに言えることである。

冷間加工の影響を調べるために、ミクロ構造を調べたが、冷間加工材では水素化物は主に粒内にあるが、焼き鈍した試料では粒内と粒界に同等あるいは粒界に主に存在する。焼き鈍し管材では粒内と粒界に差はない。

### 3. 5 热サイクルと等温焼き鈍しの影響

热サイクル実験は、以下のことを調べるために行った。(a)部分的な溶解と析出を繰り返したときに、応力勾配のどちらか両端で水素化物の偏析が起こるか。(b)この条件下でも応力による水素化物の方位の変化が起こるか。(c)等温焼き鈍し時に、応力下で球状化のような過程が起こり水素化物の向きが変わるか。

Table 3に示すように、どの热サイクル条件でも応力勾配によって、偏析が起こることはなかった。285°Cまでのサイクル(2/3の水素化物がサイクル毎に溶解する)を与えた試料では、全ての水素化物が完全に析出方位を変えた。しかし、同温度で等温焼き鈍しをした試料では析出方位の変化は起こらなかった。330°Cまでのサイクル(全ての水素化物がサイクル毎に溶解する)をした試料では、析出方位が変わっただけではなく析出物の形態が変化し、他の試験条件に比べて、水素化物が細かくなかった。

## 4. 考察

初期あるいは応力のない場合の水素化物の方位は、集合組織に主に依存する。これに対して、応力の存在下での析出方位の変化の感受性は、冷間加工度と粒径に依存し、後者がより支配的である。冷間加工の効果の原因はかなり不明の部分が多いが、応力に垂直に成長しやすい結晶面に粒内析出生成サイトが増加することがとりあえずの説明とされる。

集合組織と粒径の影響は、ジルカロイ-4中の水素化物へき面が底面近傍の比較的狭い範囲に限られると仮定すれば妥当な説明が得られる。ここで円盤状のひとつの水素化物が結晶粒を横切り、水素化物の厚さは粒径によらず一定とする。そうすると、粒径が小さく

なれば、水素化物の析出した結晶粒の水素濃度は増加し、さらに、全結晶粒に占める水素化物の析出する結晶粒の割合は小さくなる。つまり、水素化物は応力に垂直なへき面を持ちやすい結晶に析出しやすいとすれば、粒径が小さい場合、そのような結晶粒を容易に見つけられることになる。逆に結晶粒が大きくなれば、そのような結晶粒に当たる確率も低く、到達するために拡散距離も大きくなる。集合組織の効果は、六方晶の弾性が異方性を持ち、水素化物析出時のひずみエネルギーの蓄積に結晶方位的な効果があることで説明されるかもしれない。

水素化物の厚さが一定であるとすれば、水素化物の濃度の増加した場合、より低い割合の水素化物で応力によって方位を変えやすいサイトが埋められることになる。実際、ジルカロイ-2 中で水素濃度が増加しても水素化物厚さが一定であるが、応力への感受性が下がったことが報告されている。

## 5. 結論

- (1)焼き鈍しを行い応力をかけない試料では、板状水素化物の方位分布は一般的に集合組織に依存する。底面(0001)の割合が多いと、特定のある範囲に方位を持つ水素化物の割合が多くなる。この関係はジルカロイ-4 中の水素化物へき面と一致している。
- (2)析出時に応力がかかると、水素化物の方位は集合組織だけではなく、粒径や残留冷間加工度に依存する。応力による析出方位の変化は、冷間加工度が上がったり粒径が小さくなると大きくなる。従って、最終的な方位はこれら3つの因子に依存する。
- (3)底面の集合組織と水素化物の方位の関係や、正のひずみに対して底面が垂直に並ぶ(負のひずみの場合は逆)というジルカロイの一般的な特性から、肉厚減少を比較的大きくする製造によって半径方向に並ぶ水素化物を小さくできる。
- (4)応力による方位の変化は、析出のみに関連する。等温条件下で既存の析出物が溶解し再析出することによる方位の変化は予想されない。

TABLE 1  
Heat treatment and grain size of specimens

Designation	Heat treatment	Average linear intercept (mm)	ASTM grain size number; from Hilliard *)
Plate (Zircaloy-4)			
A	Hot rolled at 788°C, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0200	7.9
B	As for A plus 10 % cold rolled . . . . .	0.0200	7.9
C	Cold rolled 50 %, annealed 650°C-3 h . . . . .	0.0097	10.0
D	Cold rolled 80 %, annealed 650°C-3 h . . . . .	0.0060	11.4
Tubing†			
A	Zircaloy-4, annealed 760°C 3 h . . . . .	0.0066	11.1
B	Zircaloy-4, cold worked 15 %, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0128	9.2
C	Zircaloy-4, cold worked 10 %, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0158	8.6
D	Zircaloy-4, double treatment of 10 % cold work and 760°C-3 h	0.0264	7.1
E	Zircaloy-4, annealed 607°C-3 h . . . . .	0.0097	10.0
F	Zircaloy-4, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0108	9.7
G	Zircaloy-4, cold worked 20 %, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0200	7.9
H	Zircaloy-4, cold worked 10 %, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0292	6.8
I	Zircaloy-4, double treatment of 10 % cold work and 760°C-3 h anneal . . . . .	0.0373	6.1
J	Zircaloy-4, annealed 607°C-3 h . . . . .	0.0077	10.7
K	Zircaloy-4, annealed 760°C-3 h . . . . .	0.0108	9.7
L	Zircaloy-4, annealed 607°C-3 h . . . . .	0.0069	11.0
M	Zircaloy-4, as cold worked 78 % . . . . .	-	11.0 *
N	Zircaloy-4, cold worked 78 %, stress relief annealed 510°C-4 h . . . . .	-	11.0
O	Zircaloy-4, cold worked 78 %, recrystallized at 650°C-2 h . . . . .	0.0060	11.4
P	Zircaloy-4, cold worked 75 %, stress relief annealed 510°C-4 h . . . . .	-	9.0 *
Q	Zircaloy-4, 40 % cold worked, plus beta phase treated 1040 to 1100°C, rapidly cooled, 15 % cold drawn, stress relief annealed 510°C-4 h . . . . .	-	-
R	Zircaloy-2, 15 % cold worked, annealed 690°C-3 h . . . . .	0.0300	6.7
S	Zircaloy-2, 15 % cold worked, annealed 607°C-3 h . . . . .	0.0260	7.1
T	Zircaloy-4, annealed 607°C-3 h . . . . .	0.0130	9.2
U	Zircaloy-4, 20 % cold worked, stress relief annealed 510°C-2 h . . . . .	-	-

† Brackets indicate basic tubing types as received from vendors.

\* Approximate grain size before 78 % cold reduction.

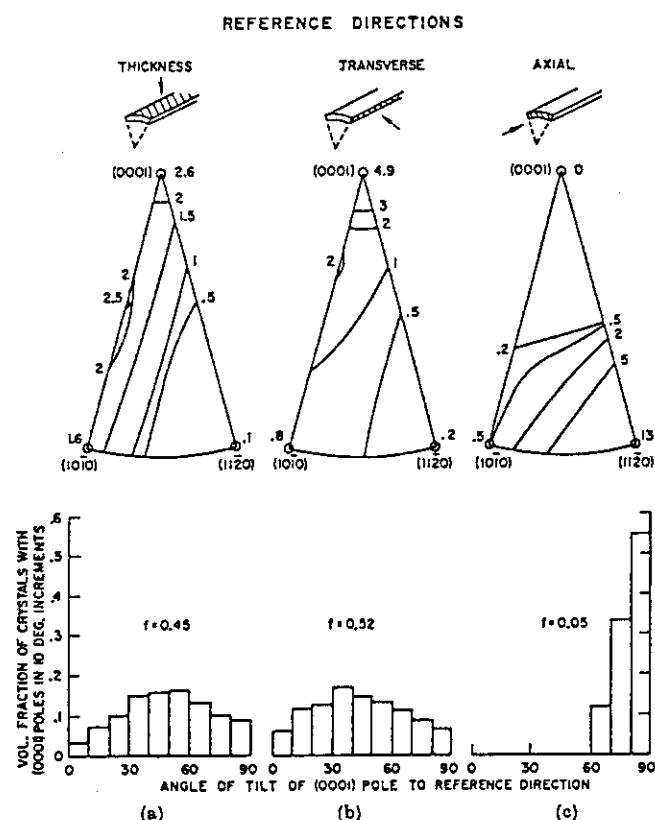


Fig. 1. Inverse pole figure characterization of texture in tubing (sample O). Numbers on contour lines indicate orientation densities (times random) with respect to reference direction. Histograms show corresponding (calculated) volume distribution of basal poles.

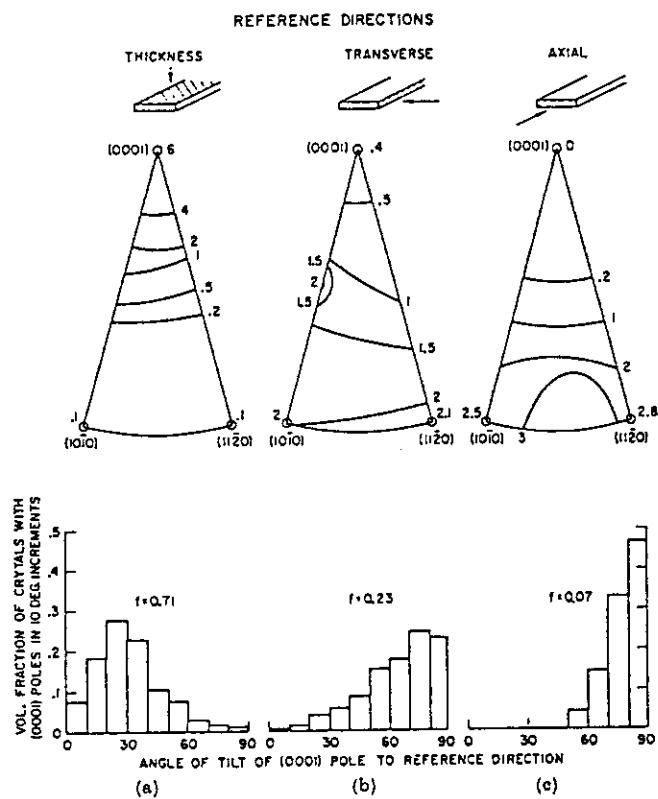


Fig. 2. Texture characterization in plate (sample D).

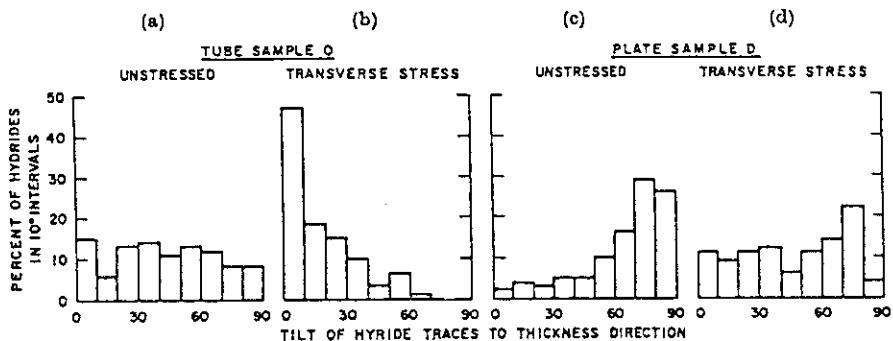


Fig. 3 Hydride distribution charts corresponding to photomicrographs in fig. 3.

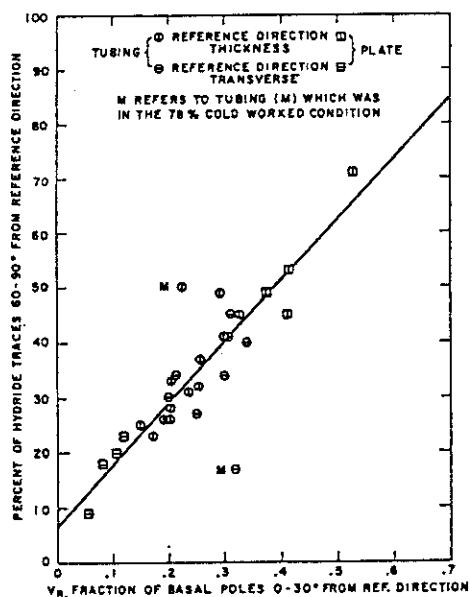


Fig. 4 Correlation of hydride orientations with basal pole textures in unstressed samples.

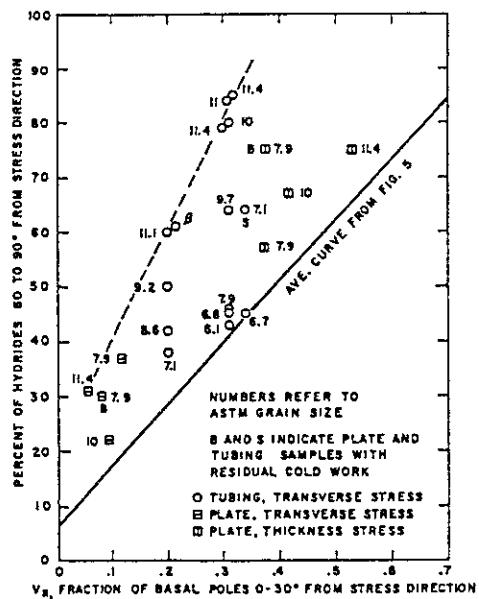


Fig. 5 Correlation of hydride orientations with basal pole textures in samples cooled under 20 000 psi tensile stress.

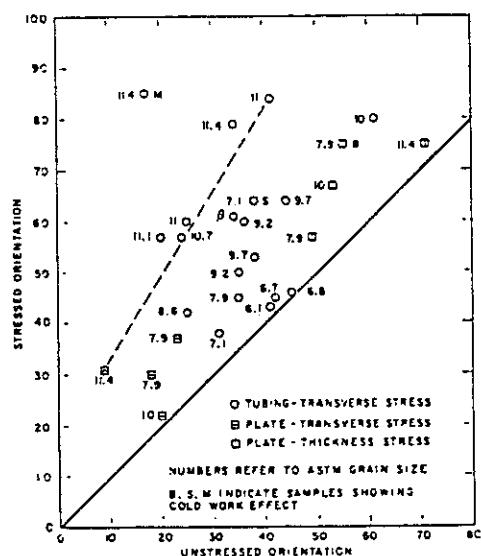


Fig. 6 Correlation of "stressed" with "unstressed" hydride orientations. Coordinates indicate percentages of hydride traces in the region 60° to 90° from the stress direction.

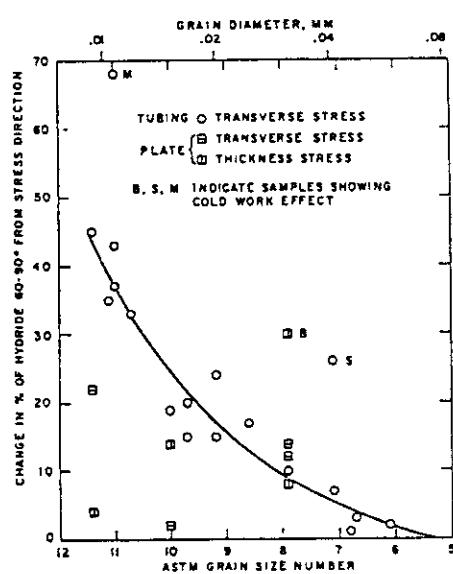


Fig. 7 Effect of grain size on susceptibility to stress-oriented hydride precipitation.

**TABLE 2**  
Effect of cold work

Specimen	Condition	% of hydrides 0° to 30° from thick. direction			% of hydrides 60° to 90° from thick. direction		
		Unstressed	Transverse tension	<i>A</i>	Unstressed	Thickness tension	<i>A</i>
Plate							
A	Hot rolled and annealed . . .	23	37	14	49	57	8
B	As A plus 10 % cold rolled	18	30	12	45	75	30
		% of hydrides 0° to 30° from thickness direction					
		Unstressed		Stressed		<i>A</i>	
Tubing							
S	15 % cold worked, annealed 607°C - 3 h	38			64		26
R	15 % cold worked, annealed 690°C - 3 h	42			45		3
M	As 78 % cold worked . . . . .	17			85		68
N	78 % cold worked, stress relieved 510°C - 4 h	41			84		43
O	78 % cold worked, recrystallized 650°C - 2 h	34			79		45

**TABLE 3**  
Effect of thermal cycling and isothermal treatments on stress-orientation in tubing containing 80 ppm hydrogen

Temperature range (°C)	Number of cycles (cycle period 1 h)	Hydrogen solubility† at max. temp. of cycle (ppm)	Character of hydride
140-230	90	24	No reorientation or segregation
144-285	65	56	Reoriented but not segregated
140-330	76	95	Reoriented but not segregated
285	0 (isothermal)††	56	No reorientation or segregation

† Unpublished data by authors.

†† Sample was held under stress for 5 days. Load was released before cooling.

## 題目：ジルコニウム合金被覆管中の水素化物の方位

( Orientation of hydrides in zirconium alloy tubes )

著者：B.A.Cheadle, C.E.Coleman and M.Ipoorski

雑誌名："Zirconium in the Nuclear Industry," ASTM-STP 824(1984)210

## 要約（結論）

Zry-2、Zr-2.5Nb、Excel (Zr-3.5Sn-0.8Mo-0.8Nb) における板状水素化物の方位に対する集合体組織、結晶粒の大きさと形状、引張応力の効果を調べるために、リング引張と軸方向引張試験を行った。水素濃度は約 100 ppm である。 $\alpha$  粒が等軸 ( $> 10 \times 10^{-3}$  mm 径) になると、水素化物片は粒界にも底面上にも析出する。底面に垂直でかつ十分大きな引張応力によって、水素化物片は応力に垂直な方向に析出する。結晶粒が薄かったり ( $< 10 \times 10^{-3}$  mm 厚) 伸びた状態ならば、水素化物片は粒界に沿って析出する。底面の法線が結晶粒の長軸方向に近いと、水素化物は十分大きな応力によって、応力に垂直な方向に析出し、水素化物は粒界を横切る。

## 結果

ジルコニウム合金が急冷されると、細かな針状に水素化物が析出する。冷却速度が小さければ、水素化物は不規則な板状であり、同じような方位を持つ多くの析出物が集団を作る。集団を作る板状水素化物の方位は、次のような因子に影響を受ける。

1. 水素化物と  $\alpha$  あるいは  $\beta$  相との結晶学的な関係

ジルコニウム中のへき面は {1010} か {1017} であり、ジルカロイ中では {1017} である。

## 2. 粒界の方位

水素化物はしばしば  $\alpha / \alpha$  、あるいは  $\alpha / \beta$  粒界にある。

## 3. 作用応力

水素化物は  $\alpha$  相よりも大きな体積を持つので、引張応力に対して垂直な析出は応力を多少緩和する。

675 K で水素化した管を室温まで炉冷すると、水素化物は小さな板状の塊となって析出した。焼き鈍した管材では残留応力が小さいので、水素化物の方位に影響するのはへき面と粒界の方位だけである。Zr-2.5Nb と Excel は小さくて伸びた  $\alpha$  粒を持ち、水素化物は粒界に結び付いて周方向から 40 度の範囲に方位を持つ。焼き鈍したジルカロイ-2 管はより大きく等軸化した  $\alpha$  粒を持ち、水素化物の方位はランダムであった。周方向に近い方位を持った析出物は粒界上にあり、半径方向に近い方位を持つものは粒内あるいは粒界上にあった。応力や粒界の影響がない場合は、水素化物の方位は {1017} にあるが、水素化物は粒界上に生成する傾向がある。伸びた  $\alpha$  粒を持つ管中では、粒界の大部分は周方向面に近く、結果的に水素化物は周方向面に近くなる。

Zr-2.5Nb の冷間加工材及び応力除去材は、非常に長い  $\alpha$  結晶粒と約 150 MPa の周方向引張残留応力を持つ。そこでは水素化物は粒界に影響を受け焼き鈍し材よりも周方向面に並

ぶ傾向を持つ。薄い $\alpha$ 結晶粒内では、粒界領域の大部分は周方向に近い方位を持つため、水素化物は周方向に並ぶ。

熱サイクル中に十分に強い周方向応力がかかると、応力に垂直にかつ半径方向に水素化物は析出した。焼き鈍したジルカロイ-2では、応力が大きくなるほど半径方向に向く水素化物が多くなった。冷間加工した管材は焼き鈍し材よりも高い周方向残留応力を持つが、焼き鈍した管材の方が小さな応力で水素化物の方位が変わった。結晶粒が薄い場合は、Zr-2.5NbやExcelの方が水素化物方位変化のためにより高い応力を必要とした。半径方向水素化物の方が結晶粒よりも長いので、粒界を横切ることになる。

575 Kでのジルカロイにおける水素の溶解度は約60 ppmであるから、その温度までの熱サイクルでは水素の全ては溶解しない。管材に対して熱サイクルを行えば、溶解した分の水素は冷却時にまた析出する。そこで十分な周方向応力があれば、新しい方位を持って析出する。さらに熱サイクルを行えば、新しい方位を持って析出したり新たに析出する。従って、サイクルを増す毎に方位を変える割合が増加する。

冷間加工したZr-2.5Nb管では、480 MPaの長手方向応力によっても半径方向に向く水素化物は少なかった。この試料では半径-周方向面に近い底面の軸を持つ $\alpha$ 結晶粒はほとんどなかった。従って、水素化物がへき面上に析出できない時は、高い応力を持っても応力に垂直に多くの水素化物の方位を変えることはできない。それ故、粒界を横切って析出する水素化物では、へき面や応力に垂直な方向は粒界に垂直でなければならない。応力が除かれれば、粒界に析出する。

## 題目：ジルコニウム中の水素化物の体積的なずれ

( The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium )

著者：G.J.C.Carpenter

雑誌名：J.Nucl.Mater. 48(1973)264

## 要約

ジルコニウム中の水素化物の形成によるミスフィット  $\delta_{[uvtw]}$  を  $[uvtw]$   $Zr$  方向に関して計算した。徐冷によってできる  $\delta$ -水素化物と急冷によってできる  $\gamma$ -水素化物について考えた。結果は自己矛盾がなく、遷移による体積変化を正確に予測していることが示された。

## 1. はじめに

水素化物の析出方位や形態は集合組織や応力の影響を受ける。これらは水素化物形成による内部ひずみが生じるためであると考えられる。水素化物とジルコニウムマトリックスの間のミスフィットについて知ることは重要である。

## 2. 結果

$[uvtw]_\alpha$  に沿った水素化物とマトリックスの  $\alpha$ -ジルコニウム間のミスフィットベクトルは以下のように定義される。

$$\delta_{[uvtw]\alpha} = \frac{(d_H - d_\alpha)}{d_\alpha}$$

$d_H$  と  $d_\alpha$  : 水素化物とマトリックスの対応する面の面間隔

2. 1  $\delta$ -ジルコニウム水素化物

$< 2\text{ K}/\text{min}$  で徐冷した時に析出する  $\delta$  相は、fcc であり格子定数は  $a_0 = 4.778$  であり、組成は  $ZrH_{1.66}$  である。一般的にちょう密方向  $[\bar{1}\bar{1}0]_\delta // [\bar{1}\bar{1}20]_\alpha$  をもって析出する。

ふたつの相の間の体積的なミスフィットは、(a)両方の格子とともにちょう密であり、(b) fcc.  $\delta$  相は結晶学的に等方であることから容易に得られる。つまり、ミスフィットパラメータの異方性は完全に  $\alpha$ - $Zr$  の異方性によるものであり、水素化物の相対的な方位には無関係である。hcp.  $Zr$  格子の格子定数 ( $c/a = 1.593$ ) は、理想的な値 1.633 からずれることから、その中の原子は楕円体であると考えられる。水素化物では格子間位置に水素原子があるので、相変化によるジルコニウム原子の大きさと形の見かけの変化を考えればミスフィットパラメータが求められる。

楕円体ジルコニウム原子の  $[uvtw]$  方向に沿った半径を  $r_{[uvtw]}$  と表せば、ジルコニウムの格子定数から以下が求められる。

方位 (Z r)	$r_{[uvtw]}$ (Å)	$\delta$ (%)
[0 0 0 1]	1.576	7.20
[1 1 2 0]	1.616	4.58
[1 1 0 0]	1.616	4.58

また、以下のように定義されるミスフィットパラメータは  $r_\delta = 1.689 \text{ Å}$  を用いて求められる。

$$\delta_{[uvtw]\alpha} = \frac{(r_\delta - r_\alpha)}{r_\alpha}$$

両方の相でちょう密面が平行になる方位関係、すなわち、 $(111)_\delta // (0001)_\alpha$  を仮定しても同じ結果が得られる。c 軸に沿ったミスフィットはちょう密面の面間距離で求められるが、当方的な底面のミスフィットはちょう密方向に沿った原子間距離で求められる。

これらのミスフィットパラメータから、 $\delta$  水素化物の析出による体積変化が求められる。結果は  $(V_\delta - V_\alpha) / V_\alpha = 17.2\%$  であった。水素化物とマトリックスの密度から求めたKearnsとWoodによる値14.3%とは異なる。しかし、水素化物を形成するときに組成が変わるために、密度と体積は単純な逆数ではなくKearnsらの方法は誤りである。格子定数から求めたマトリックスと水素化物中のジルコニウム原子あたりの体積 $\Omega$ を計算すると、本研究で得られた結果を簡単に確認できる。 $\Omega_\alpha = 2.325 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ 、 $\Omega_\delta = 2.725 \times 10^{-23}$ であるから、 $(\Omega_\delta - \Omega_\alpha) / \Omega = 17.2\%$ となる。

## 2. 2 $\gamma$ ジルコニウム水素化物

$\gamma$  相は急冷により作られ、面心正方構造を持ち格子定数は  $a = 4.617 \text{ Å}$ 、 $c = 4.888 \text{ Å}$  である。以下の方位関係を持って  $<11\bar{2}0>\alpha$  に平行に針状に析出する。

$$(111)\gamma // (0001)\alpha, \quad [1\bar{1}0]\gamma // [11\bar{2}0]\alpha$$

これらの平行なちょう密面により、Z r の c 軸に平行なミスフィット  $\delta_{[0001]}$  が可能になる。

他の主なミスフィットパラメータは底面のちょう密方向からもっと簡単に求められる。ちょう密面は正確に、針状水素化物に平行な  $[11\bar{2}0]_\alpha$  に平行であるから、 $\delta_{[11\bar{2}0]}$  が得られる。残りのふたつの方向は3度以内で平行であるから、 $\delta_{[1\bar{2}10]} = \delta_{[\bar{2}110]}$  というミスフィットパラメータを生む。

3つめのミスフィット  $\delta_{[1\bar{1}00]}$  を求めるために、単位半径を持つ母相の球を以下で表される主軸 a, b, c を持つ楕円に変換する。

$$x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$$

$$\text{ここで、 } a = 1 + \delta_{[1\bar{1}00]}, \quad b = 1 + \delta_{[11\bar{2}0]}, \quad c = 1 + \delta_{[0001]}$$

上の値を用いてこの式を解けば、次のような3つの主なミスフィットパラメータが求められる。

[ u v t w ] $\alpha$	$\delta_{[uvtw]} (\%)$
[ 0 0 0 1 ]	5.70
[ 1 1 $\bar{2}$ 0 ]	0.551
[ 1 $\bar{1}$ 0 0 ]	5.64

これらの値から、遷移しないジルコニウムに対する体積変化を求める ( $V\gamma - V\alpha$ )  $/V\alpha = 1.2, 3\%$  となる。 $\delta$  相のところで記したような両方の相のジルコニウム原子あたりの原子体積を考えた方法でも同じ結果が得られる。

### 3. 考察

ジルコニウム中に水素化物が析出する際には、非常に大きな体積ひずみが生じることが示された。従って、水素化物の析出に伴って転位が発生するのは当然である。

AshbyとBrownは細い板状水素化物ではミスフィットひずみの大部分はマトリックスに蓄積されていると示した。細い針状水素化物にも同じことが言える。 $\gamma$  相針状水素化物の [1120]  $\alpha$  方向に沿ったミスフィットは小さいという報告もある。ひずみの残りは、この方向に垂直なふたつの方向に等しく分配される。それ故、析出物は針状になる。

$\delta$  水素化物による体積増加は、準安定  $\gamma$  相よりもかなり大きい。このことは平衡  $\delta$  相が徐冷条件でのみ観察されることと一致する。 $\delta$  相はジルコニウムの底面から 20 度以内の面に主に析出することをPegoudとGuillauminは示した。このことは  $c$  軸に沿って最大のひずみを与えたミスフィットパラメータの計算値と一致する。 $\delta$  析出物に観察される明らかな不合理なへき面を理解するためには、そのような観察結果が共鳴的な核生成やペイナイト反応によるものかを区別するような実験結果が必要である。

応力下で析出する時の方方位の変わり方は、ここで行った計算の結果と一致した。すなわち、引張応力には垂直に、圧縮応力には平行に並ぶ。ここで得られた計算結果は、Ellsによって示された応力と方位の関係を示した理論に数値情報を与える。また、水素化物形成に関する寸法変化の推測に基礎を提供する。

題名：ジルカロイの機械的性質に及ぼす $\delta$ 水素化物の分散・球状化処理の効果

( The Effect of Dispersion and Spheroidization Treatment of  $\delta$  Zirconium Hydrides  
on the Mechanical Properties of Zircaloy )

著者：S.-C.Lin & M.Hamasaki and Y.-D.Chuang

雑誌名：Nucl. Science and Engineering 71 ( 1979 ) 251-266

## 概要

本論文では、水素アタックおよび水素化物の方位・形状効果の影響に特に注目し、Zry-4とZry-2の機械的性質に関して行った基礎研究の結果を述べる。室温では、水素化の前後においてZry-4はZry-2とほぼ同じ引張性質を有している。含有水素量が300 ppmより低い場合、水素脆化は高温で緩和されるので、Zry-4の使用上問題はない。もし、マトリックス中の板状水素化物に球状化処理を施すならば、水素量が650 ppm以上でもZry-4は十分に使用できるであろう。Zry-2焼き鈍し材から2つの水素濃度を持つ水素化試料および球状化試料を作製し、700°C以下で引張試験を行った。また、Zry-2試料について、機械的性質に及ぼす歪速度の影響を調べた。その結果、水素化したZry-2の球状化処理が機械的性質、即ち延性、韌性および強度を硬化性と同様に改善することを示している。

## 1. 実験方法

## 1.1 Zry-4試料の準備

Zry-4板材から圧延方向に引張試験片を切り出し、730°Cで2 h 応力除去焼鈍した材料をオリジナルとした。水素量は<20 ppmであった。

## ①板状水素化物含有試料

水電気分解法 (0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ag. 中、5 A、5~46 h チャージ、Pt電極) を用いて水素を吸収させ、420°Cで15 h 時効後、<5°C/minで徐冷し、水素濃度 (40~150 ppm) を持つ板状水素化物含有試料を作製した。

## ②球状水素化物含有試料

また、同一工程の後、共析温度直下の520°Cで20~72 h 加熱後、<5°C/minで徐冷することで、水素濃度 680 ppm の球状水素化物含有試料を作製した。(注: Zr-II系の $\beta$  Zr $\rightarrow$  $\alpha$  Zr +  $\delta$  の共析温度は 823 K (550°C) である。)

## 1.2 Zry-2試料の準備

## ①焼き鈍し材

Zry-2丸棒より切り出した引張試験片を真空中で750°C 1 h 加熱後炉冷し、比較材としての焼き鈍し材を作製した。

## ②低水素濃度板状水素化物含有試料

また、切り出した試料を真空引き後、圧力  $5.2 \times 10^4$  Pa で水素を用いてパージングし、再度真空引き、 $5.2 \times 10^4$  Pa 水素中に置き、500°Cで8 h 加熱し室温まで空冷を行

い、水素濃度 300 ppm の板状水素化物含有試料を作製した。

#### ③低水素濃度球状水素化物含有試料

同一工程の後、真空中において 450 °C で 7 h 加熱（球状化）と炉冷を行い水素濃度 300 ppm の球状水素化物含有試料を作製した。

#### ④高水素濃度板状水素化物含有試料

真空引きと  $7.4 \times 10^4$  Pa での水素充填を繰り返し、400 °C で 12 h 加熱後炉冷し、水素濃度 1000 ppm の板状水素化物含有試料を作製した。

#### ⑤高水素濃度球状水素化物含有試料

④と同じ水素化処理後、真空中で  $500 \leftrightarrow 650$  °C という熱サイクルを 6 サイクル繰り返し水素化物の球状化を行った。その後、450 °C で 72 h 保持した。

### 1.3 引張試験

板状水素化物を含む Zry-4 試料の場合、引張試験前に 420 °C、6 h の焼き鈍しにより均一化処理を追加した。球状化した試料を含み Zry-4 試料は全て、クロスヘッド速度 0.05 cm/min、室温にて試験を行った。Zry-2 試料（板状および球状水素化物）の場合は、クロスヘッド速度を 5、0.5、0.05 および 0.005 cm/min と変化させるとともに、試験温度も 25、100、300、500 および 700 °C と変化させた。

### 2. 実験結果と検討

#### 2.1 板状水素化物含有 Zry-4 の引張性質に及ぼす水素量の影響

Fig. 1 に Zry-4 の引張性質に及ぼす水素量の影響（室温）を示す。水素量が 400 ~ 800 ppm の時、Zry-4 は室温で延性-脆性遷移の状態にあることがわかる。引張強さ ( $\sigma_{UTS}$ ) は最初水素量と共に増加し、その後減少する。この強化効果は分散強化に起因している。最大の  $\sigma_{UTS}$  は 400 ppm で起こり、この後  $\sigma_{UTS}$  は水素脆化のために減少する。

#### 2.2 球状水素化物含有 Zry-4 の機械的性質

Fig. 2 に水素濃度を変えた試料と球状化処理した試料の応力／歪線（室温）を示す。520 °C で 36 h 球状化処理した水素量 200 ppm の試料は完全には球状化されていなかつたが、これらは 420 °C で 6 h 均一化後の板状様水素化物を含有する場合よりも大きな延性を示した。水素量 310 ppm の試料は、520 °C、72 h 加熱後完全に球状化されていた。

試験結果は、これらが延性のほぼ全てを維持していることを示した。例えば、板状水素化物を有する水素濃度 650 ppm の試料の全伸びは 4.5%、耐力  $\sigma_y$  は  $32.5 \text{ kg/mm}^2$ 、引張強さ  $\sigma_{UTS}$  は  $42.5 \text{ kg/mm}^2$  であった。真空中 420 °C、6 h の均一化後には、全伸び 21.5% は、 $\sigma_y$   $32.0 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\sigma_{UTS}$   $45.9 \text{ kg/mm}^2$  になった。また、水素化物が完全に球状化される真空中 520 °C、72 h の後は、全伸び 35.5%、 $\sigma_y$   $32.0 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\sigma_{UTS}$   $47.2 \text{ kg/mm}^2$  になった（全て、室温、変形速度  $0.05 \text{ cm/min}$ ）。従って、材料の強度はほとんど変わらないが、水素化物の球状化処理により 8 倍の延性が得られたことを

示している。

### 2.3 Zry-2の高温機械的性質に及ぼすジルコニウム水素化物の分散・球状化処理の効果

耐力として0.2%永久歪値を採用する。 $\Delta\sigma$  ( $= \sigma_{UTS} - \sigma_{YS}$ ) の表現で、材料の加工硬化度を比べることができる。

#### 2.3.1 低濃度の板状水素化物を有するZry-2試料

板状水素化物(300 ppm)を有するZry-2水素化試料の $\sigma_{UTS}$ と $\sigma_{YS}$ は、温度增加と共に減少し、歪速度の増加と共に増加する。一方、均一伸びと全伸びは逆の傾向を示す。低水素濃度の水素化試料の均一伸びと全伸びは、焼き鈍し試料(水素添加なし)の場合より小さく、明らかな水素脆化を示す。低水素濃度の水素化試料は、焼き鈍し試料と比べて、 $\sigma_{UTS}$ が5.1%、 $\sigma_{YS}$ が1.3%増加し、均一伸びは4.3%、全伸びは8.9%減少した。 $\sigma_{UTS}$ が増加したことにより加工硬化性も35.1%増加したが、延性は低下した。 $\sigma_{UTS}$ の増加は分散硬化効果に起因するものである。

#### 2.3.2 低濃度の球状化水素化物を有するZry-2試料

球状化処理を行った試料と行わなかった試料のデータを比べると、 $\sigma_{UTS}$ 、 $\sigma_{YS}$ 、加工硬化度、均一伸び、全伸びは高歪速度 $2.3\text{ min}^{-1}$ で全て増加した。一方、 $0.23\text{ min}^{-1}$ では、 $\sigma_{UTS}$ 、 $\sigma_{YS}$ および加工硬化度は僅かに減少した。球状化試料は、板状水素化物を有する水素化試料の場合と比べて、強度に対する歪速度効果が比較的小さい。球状化処理試料の延性は、特に室温で水素化試料の場合より増加する。多くの試験で球状化処理により延性が増加した。最大の増加は2.7倍、最小増加は1.24%であり、平均で36.2%増加した。機械的性質全般では、低い水素濃度を持つ球状化試料は、同じ濃度を持つ水素化試料の場合と比較して、 $\sigma_{UTS}$ が8.1%、 $\sigma_{YS}$ が10%、全伸びが36.2%、均一伸びが39.9%増加し、加工硬化度も13.4%増加した。(Fig. 3と4参照)。

#### 2.3.3 高濃度の板状水素化物を有するZry-2試料

室温では、このグループの試料の表面は激しい脆化現象を示した。300°Cでの $\sigma_{UTS}$ と $\sigma_{YS}$ は100°Cの場合よりも低いのはもちろん、300°Cでの延性も100°Cの場合より低くなかった。このグループの機械的性質を焼き鈍し試料(水素添加なし)の場合と比べると、 $\sigma_{UTS}$ は0.4%減、 $\sigma_{YS}$ は14.6%減、加工硬化度は25.1%減であった。また、均一伸びは15.2%減、全伸びは37.1%減であった。700°Cでの試験試料の延性は、焼き鈍し試料と比べ大巾に増加している。

#### 2.3.4 高濃度の球状水素化物を有するZry-2試料

高水素濃度の水素化試料に及ぼす球状化の影響は、 $\sigma_{UTS}$ と $\sigma_{YS}$ が増加し、均一伸びと全伸びも700°Cで試験した場合を除き増加した。水素化Zry-2試料の球状化処理は、機械的性質を改善すると結論することができる。即ち、(a)  $\sigma_{UTS}$ と $\sigma_{YS}$ は増加、(b) 延性は増

加、(c) 加工硬化度と韌性も増加する。Fig. 5 と 6 は水素化材と球状化処理材を応力-伸び曲線と機械的性質の水素濃度依存性について比較したものである。球状化処理は水素化試料の脆化を改善することができる。

### 3. 考察

球状化処理が機械的性質を改善することができる理由は、次のように説明される。

1. 水素化物マトリックス中のクラックは、球状化処理後Zry-2中を連続的に伝播することができない。
2. 球状化構造中の応力集中は、板状水素化物中におけるほどには厳しくない。
3. 水素化物選択方位による不fU点は、球状化処理により低減される。
4. 金属の水素化物一溶質強化特性は球状化処理において維持され、分散水素化物をより均一に強化させる。

高水素濃度の試料では、局所濃度、即ち粒界および粒内濃度は均一ではない。粒内の板状水素化物（2210 ppmまでの水素濃度範囲で）は、～547°Cでサイクリックな熱処理をしなくとも、試料中に比較的容易に分散するように思われた。この効果は局所的に比較的低い水素濃度が存在するためであり、大部分の水素が520°Cの球状化温度で固溶していることを示している。局所的に高い水素濃度を持つ領域では、大きなジルコニウム水素化物から直接的に球状水素化物を得るのは難しいと思えるので、温度上昇の初期速度と最終冷却速度の組み合せが水素化物の分散と球状化に影響するだろう。両過程の速度を5°C/minの範囲に維持することにより、450°Cの球状化温度でサイクル数を8回より少なく減らし、結晶組織への影響を最小にすることができる。この過程は、材料の機械的性質と腐食抵抗に顕著な影響を与えない。しかし、この分散式球状化技術を実際に適用する見地から、実際の炉運転過程とこの方法を結合するのが望ましい。炉は一定出力で運転されるので、この技術と炉運転工程との折衷案作りはまだ研究中である。

### 4. 結論

Zry-4とZry-2の機械的性質に及ぼす温度、歪速度、球状化処理および水素化物濃度の影響についての広範囲の研究を行い報告された。到達した結論は次の通り。

- (1) Zry-4の場合、完全に球状化した試料の室温での延性は、650 ppm水素の板状水素化物含有試料の8倍であった。
- (2) この材料は、300 ppmより低い水素量であれば良好に利用できる。また、マトリックス中の板状水素化物を球状化すれば、650 ppm以上の水素濃度であっても十分に使用できる。
- (3) Zry-2の場合には、水素化物試料と球状化試料の両者とも、温度の上昇により延性が増加し強度は減少する。
- (4) 歪速度の増加は、若干の場合を除き、材料の強度を増加させ延性を減少させる原因

となる。

(5) Zry-2の焼純材は、水素化物試料及び球状化試料と比べ、高い延性と低い強度を有している。

(6) 水素化物濃度の増加は、材料の延性を減少させ強度を増加させる。室温では、300～1000 ppmの水素を含む水素化Zry-2は非常に脆い。高水素濃度のZry-2の強度増加は脆性破壊により影響を受ける。

(7) 水素化Zry-2の球状化処理は、高温における機械的性質を改善することができる。

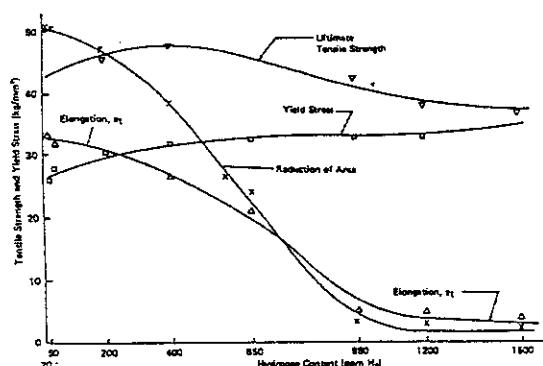


Fig. 1. Effect of hydrogen content on the tensile properties of Zircaloy-4.

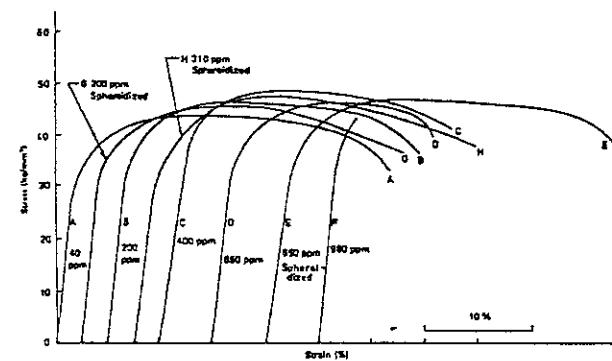


Fig. 2. Stress-strain diagrams for spheroidized specimens. All tests were performed under a deformation rate of 0.05 mm/min. Curves E, G, and H were spheroidized specimen, while others were of the specimens before spheroidization but after homogenization for 6 h at 420°C.

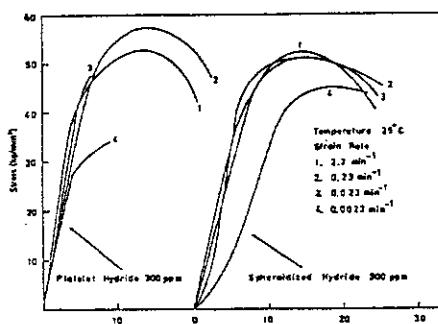


Fig. 3. The stress-strain diagrams of room temperature, low hydrogen concentration Zircaloy-2 specimens before and after spheroidization treatment.

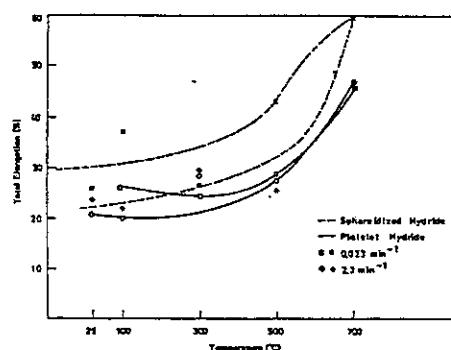


Fig. 4. The effect of spheroidization treatment on total elongation of Zircaloy-2 specimens containing 300 ppm hydrogen.

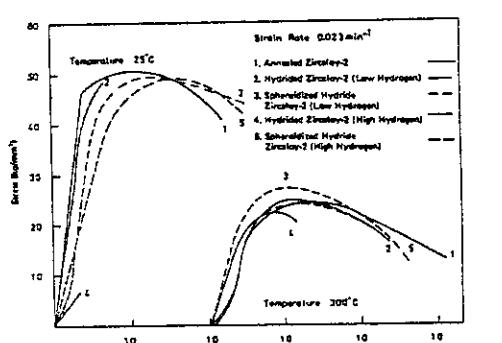


Fig. 5. Stress-strain diagrams of Zircaloy-2 specimens with annealing, hydriding, and spheroidization treatment.

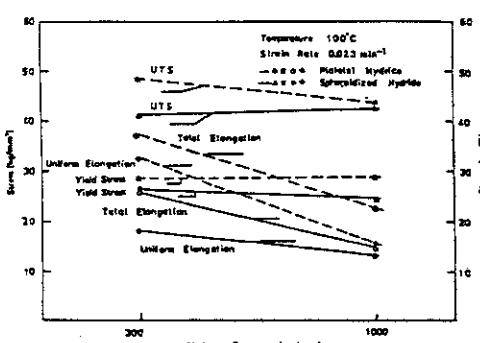


Fig. 6. The effect of spheroidization treatment on the mechanical properties of Zircaloy-2.

## 題目：ジルコニウム合金板の水素脆化に対する多軸応力の影響

( The influence of multiaxial states of stress on the hydrogen embrittlement of zirconium alloy sheet )

著者：F.Yunchang and D.A.Koss

雑誌名：Metallurgical Transactions A, Vol.16-A, April 1985, p.675

概略

水素を 21 ~ 615 ppm 含んだジルカロイ-2 の延性の変化を、一軸から等価二軸までの応力状態の範囲で調べた。局所的な破壊ひずみを基にしたデータから、水素含有量の増加と二軸性が高まるにつれて、延性が低下することが示された。金相試験と破面観察により、脆化は（水素化物の破壊による）ポイド核生成、ポイドの成長、ポイド結合によるものであることが示された。また、各ステージに対する水素含有量や応力状態の影響を調べた。応力状態がジルカロイの水素脆化に与える主な理由は、等価二軸張力状態では一軸張力状態よりもずっと低いポイド密度の臨界値でポイドの結合が起こるためであることが、これらの結果から示された。これは、等価二軸応力により、(a)事前に破壊していない水素化物もポイド連結による破壊経路となることと、(b)ポイドの核生成によって引き起こされる局所的せん断不安定性、が助長されるためのようである。

## 1. はじめに

ジルコニウム合金の水素脆化メカニズムに対する応力状態の影響を調べた系統的な研究はない。しかし、実際は燃料被覆管や圧力管として用いられている Zr 合金は多軸応力状態に置かれている。そこで本研究では、21 ~ 615 wt% の水素を含むジルカロイ-2 をパンチストレッチ試験を用いて、一軸から等価二軸張力条件で変形や割れを起こさせその水素脆化を調べた。(a)水素化物が割れてポイドが発生するようなひずみ、(b)ポイドの成長率、(c)ポイドの結合と材料の割れが開始するポイドの臨界密度、に影響を与える応力状態を決定するために、破損ふるまいを定量的な金相試験と破面観察結果等に関連づけた。

## 2. 実験方法

ジルカロイ-2 に対して、1023 K,  $4.2 \times 10^3$  s (ガス中)、冷却速度は 1 K/s という条件で、水素添加を行った。Fig. 1 に 350 と 615 ppm の場合の水素化物組織を示す。水素化物は板状であり、ある結晶方位面 {1017} に沿って析出しており、その厚さと長さは水素濃度 150 ppm の場合約  $0.5 \times 5 \mu\text{m}$ 、350 及び 615 ppm の場合  $0.8 \times 10 \mu\text{m}$  であった。水素濃度 21 ppm の試料では、水素化物の形跡は見られなかった。

変形は一軸引張試験と平面応力すなわち等価二次応力を決定するためにパンチストレッチ試験を組み合わせた。ひずみ状態は、試験片上にプリントしたグリッドを用いて求めた。ひずみ状態が特殊な場合は、塑性的に異方的な材料に関する Hill の 2 次降伏標準と関連した流れ則に従う材料と仮定し応力状態を求めた。

また、破面からの距離を関数として、水素化物の割れによって生じたポイドの密度とボ

イドの最大寸法を測定した。測定は光学顕微鏡用いて行った。求められたボイドの密度／寸法データをひずみプロファイルに対応させることで、ボイド密度と寸法のひずみ依存性を求めた。

### 3. 実験結果

Fig. 2 に一軸引張試験におけるジルカロイ-2 の延性に対する水素の影響を示す。断面減少と主ひずみ (major principle(true) strain)  $\varepsilon_1$  は、圧延方向に垂直に切り出した試料 (TD) だけではなく、圧延方向に切り出した試料 (RD) でも、水素量の増加とともに減少した。この水素濃度領域での、ひずみ硬化指数  $n = \ln \sigma / d \ln \varepsilon$  は、RD では 0.08 から 0.06 へ、TD では 0.13 から 0.11 へ減少した。試料は塑性異方性がかなり強いために、一軸引張試験における降伏応力は水素濃度変化よりも試料の持つ方向性に影響を受けた。RD と TD における  $\varepsilon_{width} / \varepsilon_{thickness}$  を R 及び P とするとき、R = 2.8, 3.5, 4.4, 4.2, P = 4.7, 5.4, 5.5, 6.7 (それぞれ水素濃度、21, 150, 350, 615 ppm) となる。

水素脆化したジルカロイ-2 の多軸変形経路の影響を、Fig. 3 の破壊限界ダイアグラムに示す。Fig. 3 は破壊時の板面の主ひずみ  $\varepsilon_1$  と副ひずみ (minor principle strain)  $\varepsilon_2$  を示す。 $\varepsilon_1$  は幅方向ひずみ  $\varepsilon_2$  と破壊面の厚さ方向ひずみ  $\varepsilon_3$  から  $\varepsilon_1 = -(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)$  から計算される。この図からまずわかるることは、すべての水素濃度において応力の二軸性が高まるにつれて延性が低下することである。しかし、最も特徴的なことは、等価二次引張に近づくにつれて、水素濃度增加に伴う延性の低下の度合いが顕著になることである。破壊時の等価ひずみ  $\varepsilon_f$  をいろいろな応力状態や水素濃度で決めれば、この傾向は確かめられる。

Table 1 はひずみ経路 (一軸か平面ひずみか等価二軸) と、水素濃度が 150, 350, 615 ppm のときの等価ひずみを 21 ppm の時の値の比として示した。水素濃度とともに延性が低下するが、最も低下が大きいのは等価二軸引張の時である。従って、ジルカロイ-2 の水素脆化は応力状態に依存し、等価二軸応力と高水素濃度時に最も大きくなる。

Fig. 4 では水素化物が割れ、水素化物の割れに沿ってボイドが生成しているのが見られる。一軸及び平面ひずみにより、 $\varepsilon_1$  軸に沿って水素化物の再配列と伸びが起こる。大部分の割れはこのような水素化物に沿って起こる。これに対して、等価二軸変形では再配列の頻度は下がり、水素化物はランダムな方向性を持ち、ボイドを形成せずにバラバラになる。

Fig. 5 はボイド密度の Hill 等価ひずみ依存性である。X で示した点は、外挿した破壊ひずみである。いずれの応力状態 (一軸、等価二軸) でも、50 ボイド/ $\text{mm}^2$  ができるには等価ひずみ  $\varepsilon > 0.2$  が必要である。水素濃度と二軸性が高まるにつれ、より小さいひずみで同じボイド密度が生成するようになる。この図で最も顕著に示されることは、材料が破壊するときの臨界のボイド密度  $\rho_c$  に対する応力状態の影響である。水素濃度の増加によても  $\rho_c$  は減少するが、二軸性が大きくなると著しく減少する。例えば水素濃度 615 ppm で一軸引張 (RD) の破壊では  $\rho_c$  が 1300 ボイド/ $\text{mm}^2$  であるのに対して、同じ材料の二軸引張では  $\rho_c$  はわずか 250 ボイド/ $\text{mm}^2$  であった。実際に界面に近い位置でのボ

イド密度が等価二軸引張では一軸引張に対して小さかった。

ボイドの成長を測定することは不可能なので、ひずみ領域で最も大きなボイドの大きさを測定した（Fig. 6）。ここでは測定した最大のボイドがはじめに生成し、他のボイドと同じ平均的な速度で成長したと仮定した。この結果では、(a)ボイドの成長速度は水素濃度に比較的影響されないこと、(b)一軸引張よりも等価二軸引張においてより速く成長することがわかる。

SEM観察によれば、21 ppm水素の場合、二軸性が増加するにつれてディンプル（延性的）の大きさと深さが減少する。615 ppmの場合、脆性を示す領域が明確になりマイクロクラックが見られる。また、破壊経路は曲がりくねり、平面的な板状水素化物内あるいはそれに沿って起こっている。

#### 4. 考察

破壊過程は3つのステージに分けられることは従来より知られている。すなわち、(a)水素化物の破壊とボイドの生成、(b)ボイドの成長、(c)ボイドの連結である。これを基に本研究の主な結果を考える。

巨視的には、水素濃度が増加すると全ての応力状態で延性が低下するが、等価二軸引張で最も顕著である。これは破壊過程の加速を示す。

微視的には水素化した材料が変形すると水素化物が破壊しボイドが生成する。水素化物が破壊するためには、かなりの変形  $\varepsilon > 0.2$  が必要である。水素濃度が増加したり応力の二軸性が増えれば、そのボイド生成に必要なひずみは小さくなる。

水素化物にかかる応力は、(a)水素化物とマトリックスの非均一性による応力成分と、(b)マトリックス内での最大主応力が水素化物に伝わった応力成分に、分けて考えることができる。前者は応力状態に鈍感であるが、水素化物の形状に非常に敏感である。 $\varepsilon_1$ 軸に平行にのびる水素化物は単純引張時にその破壊に影響を与える。後者を起こすマトリックス中の最大応力は、平面応力と二軸応力性が増えれば増加する。チタンでは(b)が支配的であるが、Zrでは(a)と(b)が競合状態にあり、水素化物破壊とボイド生成の応力状態に対する感受性は比較的低い。

巨視的にはジルカロイの水素脆化は、等価二軸引張で顕著である。理由の一つはボイドの成長ふるまいである。ボイドの成長速度は水素濃度に比較的影響されないが、ひずみによって引き起こされるボイドの成長は一軸引張よりも等価二軸引張ずっと速い。例えば、 $\varepsilon$ が0.2～0.4では等価二軸応力下の方が約5倍も成長速度が大きい。ただし、等価二軸応力下ではボイド成長の加速が起こるもの、一軸引張下の方が破壊時のボイドサイズやボイドの体積割合が大きい。従って、等価二軸引張ではボイド成長の加速が起り脆化を引き起こすが、その主原因ではない。

破壊の最終段階はボイドの連結と母材の分離である。ジルカロイ-2の水素の脆化が応力状態に影響されるのは、等価二次応力下ではかなり小さなボイド密度でボイドの連結が起こるためである。Fig. 5で応力の二軸性が高まるにつれ  $\rho_b$  が急速に減少することから明らかである。これは以下のふたつの理由による。ひとつは、それ以前に破壊していない水素

化物によって、ずっと低い  $\rho_c$  でボイドが連結し破壊経路ためである。ふたつ目の理由は、平面ひずみや等価二軸引張が働くときには、破面で大きなひずみを起こす局所的な塑性不安定性により最終的な破損がおこるためである。615 ppm の水素を含む試料で、等価二軸が働く場合ボイドの体積割合が 0.8% 以下であるのに対して、一軸引張が働く場合 < 4% であった。応力等価二軸応力破壊面直下でのボイドの体積割合は、衝撃や他の条件での変形の場合よりも少ない値である。従って、特に等価二軸応力引張では、ボイド連結による破壊は、ボイド生成によって始まる局所せん断不安定性のために起こる。局所的に高いひずみを生んだ不安定性のために、水素化物に沿ったボイドの連結が助長され水素濃度 21 ppm でディンプルが小さくなかった。等価二軸引張に比べて、一軸応力における変形はせん断局所不安定性にずっと耐性がある。従って、一軸引張では破損前のボイド密度は、等価二軸引張に比べて 5 ~ 6 倍もある (Fig. 5)。Marciniak と Kuczynski は、ボイドの成長と連結による不安定性から起こるせん断帶状変形をモデル化した。これによれば、平面ひずみにおけるせん断の局所化は、一軸引張に比べてずっと小さなひずみで (小さなボイド密度で) 起こり、ひずみによるボイド生成により敏感である。この傾向は本研究の結果と一致するが、彼等の結果では、等価二軸引張におけるせん断の局所化はボイド生成に非常に敏感であり、一軸引張よりも小さなひずみでかつ小さなボイド密度で起こるとされる。

## 5. 結論

- (1) 格子測定で求められた局所的な割れを基に、ジルカロイ-2 板の水素脆化の応力状態依存性を調べたが、等価二軸張力で最も厳しくなった。予想通りに、すべての応力条件で水素濃度の増加とともに脆化の度合いは大きくなった。一軸降伏応力とひずみ硬化特性に対する水素の影響は小さい。
- (2) ジルコニウム合金の水素脆化は、ひずみによる水素化物割れと続いて起こるボイド成長と結合のために起こるボイド核生成の結果である。
- (3) 水素濃度が増加し、かつ応力の二軸性が増加すると、検出可能なボイド密度 ( $50 \text{ ボイド/mm}^2$ ) を生成するために必要な等価ひずみ  $\varepsilon_N$  は減少する。しかし、減少の度合いは断言できず、 $0.22 \leq \varepsilon_N \leq 0.32$  である。 $\varepsilon > \varepsilon_N$  である時は、ひずみに伴うボイド密度は、水素濃度の増加に伴って増える。
- (4) ボイドの成長ふるまいは、ひずみによる最大ボイド寸法の測定から推測できる。観察されたボイド成長は、水素濃度に比較的影響を受けず、一軸張力に比べて等価二軸張力を受けた場合にずっと速い。
- (5) 二軸性が高まればボイド結合の開始する臨界ボイド密度  $\rho_c$  はかなり減少する。これが、Zr 合金の水素脆性に対する応力状態の影響に関する主な理由だと見える。等価二軸張力が、(a) 事前に破壊していない水素化物もボイド連結による破壊経路となることを助長し、(b) ボイドの核生成によって引き起こされる局所的せん断不安定性を加速するために、二軸性の増加による  $\rho_c$  の減少が起こるようだ。

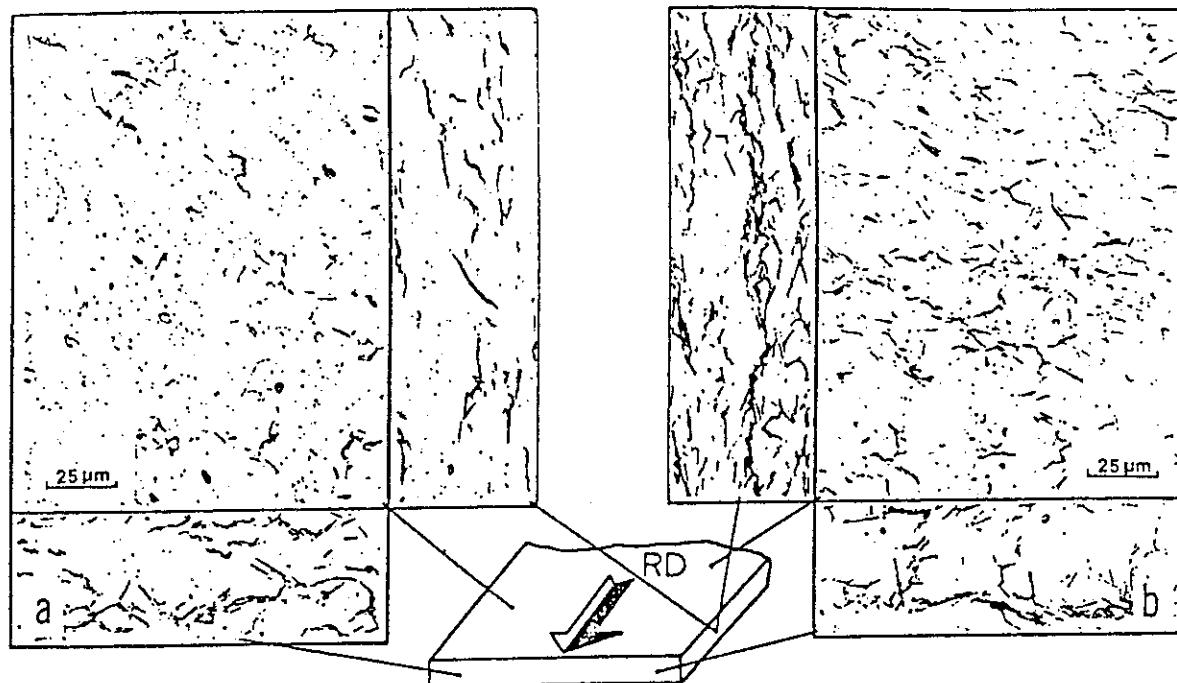


Fig. 1—Optical micrographs showing Zircaloy-2 sheet containing (a) 350 and (b) 615 ppm H.

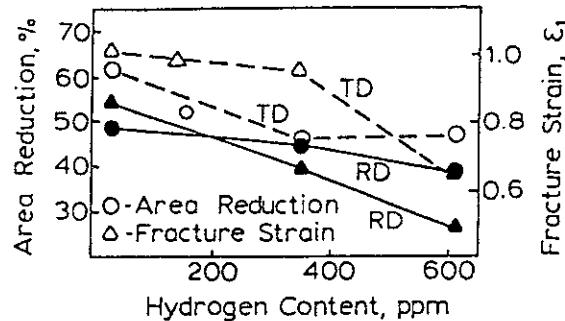
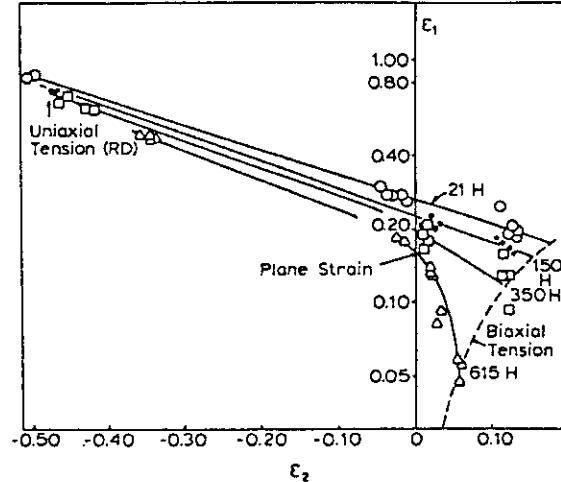


Fig. 2—The influence of hydrogen on the reduction of area at fracture and the true strain at fracture. The data are based on uniaxial tensile tests of specimens either parallel to the rolling direction RD or transverse to the rolling direction TD.

Fig. 3—A fracture limit diagram for ZIRCALOY-2 sheet at four levels of hydrogen. The major  $\epsilon_1$  and minor  $\epsilon_2$  principal strains in the plane of the sheet at fracture are shown.Table I. The Equivalent Strain to Fracture  $\bar{\epsilon}_f$  for ZIRCALOY-2 Sheets Containing Either 150, 350, or 615 ppm H as Normalized to  $(\bar{\epsilon}_f)_{21}$  at 21 ppm H for the Specified Strain Paths

Hydrogen Content	Uniaxial (RD)	Plane-Strain	Equibiaxial
$\frac{\bar{\epsilon}_f}{(\bar{\epsilon}_f)_{21}}$	150 ppm H	0.80	0.80
	350	0.78	0.74
	615	0.61	0.59
			0.43



Fig. 4—Electron micrographs showing strain-induced hydride fracture and void formation (see arrows) in ZIRCALOY-2 sheet containing 615 ppm H and tested in (a) uniaxial or (b) equibiaxial tension. Sections are perpendicular to the plane of the sheet. Magnification 2440 times.

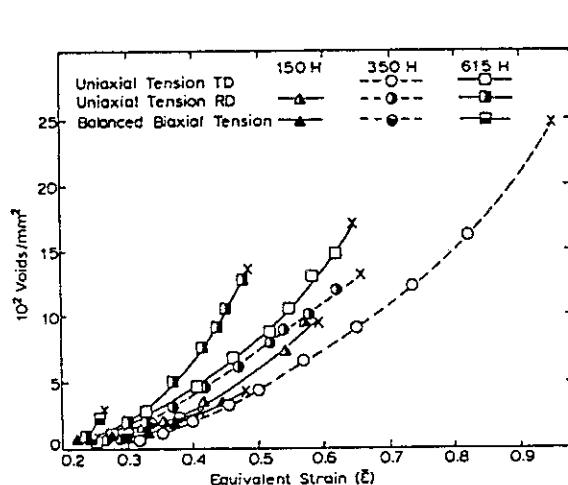


Fig. 5—The dependence of void density on the Hill equivalent strain for sheet deformed in either uniaxial or equibiaxial tension. Data are extrapolated to the fracture strain, marked x. All voids are associated with fractured hydrides.

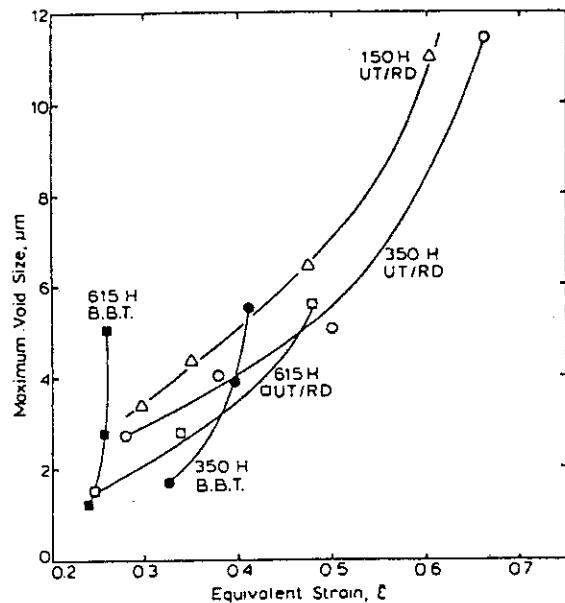


Fig. 6—The dependence of maximum void size on the equivalent strain as a function of loading path and hydrogen content. Note: B.B.T. denotes balanced biaxial tension and U.T. RD denotes uniaxial tension (RD direction).

## 題名：冷間加工及び再結晶したジルカロイ-4被覆管の変形特性

( Deformation Characteristics of Cold-Worked and Recrystallized Zircaloy-4 cladding )

著者： D.L.Baty, W.A.Pavinich, M.R.Dietrich, G.S.Clevinger and T.P.Papazoglou

雑誌名："Zirconium in the Nuclear Industry," ASTM-STP 824(1984)306-339

## 概要

Zry-4被覆管の熱機械的製造工程は、変形ふるまいを決定付ける大きな役割を果たす。結晶学的組織とそれに関連するZry-4の機械的性質の異方性は、異なる製造工程パスに影響を受けることが示されている。このプログラムでは、4タイプのZry-4被覆管の変形挙動を典型的なPWR条件下での実験室及び炉内研究により評価した。とりわけこれらの材料のクリープ挙動、無応力下成長及び機械的性質の諸変化を調べた。

照射プログラムでは、燃料棒16本をそれぞれ含む試料クラスター集合体4体をOconee-2炉の燃料集合体中の案内管位置で照射された。各クラスターの燃料棒16本のうち12本は69.0、86.2及び103.4 MPaの公称炉内圧縮フープ応力が保持されるように加圧された。残る4本は冷却水に直接曝され、無応力下照射成長試料として供された。4照射サイクルの各サイクル終了後に、試料クラスター1体ずつを調べた。局所的な高速中性子照射量は $1.3 \times 10^{22} n/cm^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )、照射温度は569～591 Kであった。照射量の関数として機械的諸性質の変化を測るために、照射後、引張り試験とバースト試験を616 Kで行なった。

フープ／軸方向応力比を幾つかの異なる値で一定に保つ多軸クリープ試験を672 Kで行い、炉外熱クリープ挙動を調べた。これらのデータは、消費仕事関数を一定とした部分的クリープ軌跡を描くのに用いられた。結果は、炉内軸方向クリープと無応力下成長が、被覆管の製造スケジュールに強く依存することを示している。冷間加工+応力除去被覆管のS1、V1及びV2タイプに見られた軸方向歪の大部分は、照射成長によるものであるが、再結晶型のS2タイプでは軸方向クリープが支配的である。 $3 \sim 5 \times 10^{21} n/cm^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) より少ない高速中性子照射量では、炉内の直径クリープ歪は初期の過渡状態であったが、高照射量ではクリープ速度は定常状態へと減少した。最も冷間加工度が残っている被覆管(S1タイプ)は最大の直径クリープダウンを示したが、再結晶型の管(S2タイプ)は4タイプの被覆管の中で最小のクリープダウンを示した。フープ／軸方向歪速度 $\dot{\epsilon}_\theta / \dot{\epsilon}_z$ は、調べた照射量と応力の範囲にわたり基本的には一定のままであったが、その大きさは被覆管のS1、S2タイプの間で大きく異なる。

炉内変形と炉外熱クリープ挙動の比較により、クリープ抵抗に関する材料間の相対的な順位付けが両環境で一致することがわかった。また、炉内変形の異方性の解析と熱クリープ異方性との比較も行った。

616 Kでの照射後軸方向引張試験とバースト試験により、冷間加工度の最も大きいS1タイプが最大の強度を維持していることが示された。軸方向引張りでもこの材料は最大の均一伸びと全伸びを保持していた。バースト試験では、より再結晶が進んだS2とV1タイプの被覆管が最大の周方向伸びを示した。機械的諸性質の照射による変化は、再

結晶した被覆管材料の方が顕著に大きくなつた。

## 1. 実験方法

### 1.1 材料

以下のようなメーカー2社の4タイプの被覆管を使用した。

S 1 : 冷間加工 → 758 K (485°C) で応力除去

S 2 : 冷間加工 → 855 K (582°C) で再結晶

V 1 : 冷間加工 → 813 K (540°C) で応力除去

V 2 : 冷間加工 → 833 K (560°C) で応力除去

公称寸法は全て同じで、 $10.900\text{D} \times 0.673\text{mm}$ である。Fig. 1に、横手方向断面と長手方向断面のミクロ写真を示す。V 1とV 2の結晶粒の歪は比較的小さく、最終圧延パスでS 1より断面減少率が小であることを示している。S 2はS 1と同じ加工歴だが、最終処理で再結晶したものである。Fig. 2には4タイプ被覆管の正極点図を、Table 1には引張性質を示す。

### 1.2 廉内実験

照射試験プログラムでは、各16本の燃料棒を含むクラスター集合体4体をOcone-2炉心の燃料集合体案内管位置で照射した。連続4照射サイクルの各サイクル後、試料クラスターを取り出し、破壊・非破壊試験を行つた。各クラスターの16本のうち12本は室温で1.08、2.15または3.23 MPaまで加圧したが、これにより炉運転時には、それぞれ103.4、86.3及び69.0 MPaの公称圧縮フープ応力が得られる。残りの4本の燃料棒は流水孔付の設計で、炉運転時に非加圧であった。これらの燃料棒は4照射サイクルにわたる無応力下照射成長の測定に供試した。

局所的高速中性子照射量と照射温度履歴を、各照射サイクル毎に全燃料棒について計算した。 $1 \sim 13 \times 10^{21}\text{n/cm}^2$  ( $E > 0.1\text{ MeV}$ ) の各照射サイクル後、クリープ歪と成長歪を求めるため、直径プロフィロメトリ／燃料棒長さ／肉厚を測定し、直径歪は、 $D_{avg} = (D_{max} + D_{min}) / 2$  を基準とした。また、照射量の関数として4タイプの材料の機械的性質の変化を求めるため、616 Kで引張試験とバースト試験を実施した。

### 1.3 廉外実験

応力比 $\alpha$ を下記のように定義する。

$$\alpha = \sigma_\theta / \sigma_z \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_\theta$  : フープ応力、 $\sigma_z$  : 軸方向応力である。応力比 $\alpha = 0, 1/2, 2/3, 1, 3/2$  及び2とし、672 Kで熱クリープ実験を実施した。

各 $\alpha$ 毎に少なくとも異なる3応力レベルで試験を実施した。各タイプの被覆管試料の長さは76.2 cmで、両端はスウェージロックでシールした。軸方向荷重は定荷重クリープ装置で負荷し、装置に不活性ガスを供給して内圧を調節し、応力比を変化させた。試料の加熱には3分割の管状炉を用い、7.62 cmのゲージ長さ範囲の温度を $\pm 3\text{ K}$ に調節した。

軸方向及び直径歪はLVDT型の伸び計で連続測定した。しかし、 $\alpha = 0$  の場合には、直径歪は非接触レーザ式遠隔計測システムで測定した。伸び計からのデジタル出力は、一定の時間増加毎の歪を求めるためにデータ収録システムに納めた。Fig. 3 に試験システム制御とハードウェアを示す。

## 2. 炉内実験の結果

### 2.1 炉内成長

軸方向全歪、軸方向クリープ及び軸方向無応力下成長を求めるために燃料棒長さを測定した。Fig. 4 (a ~ d) に、高速中性子照射量とフープ応力の関数としての軸方向歪を示す。冷間加工+応力除去被覆管 S 1、V 1 及び V 2 タイプの無応力下軸方向成長は、再結晶被覆管 S 2 タイプの場合よりもはるかに大きい。無応力下成長データは次式で表された。

$$\varepsilon = (A \phi t)^B$$

ここで、A と B は定数であり、B = 1.041 (S 1 タイプ)

B = 1.309 (S 2 タイプ)

Table 2 に、軸方向クリープと成長データの直線性を示す。無応力下成長は、調べた照射量の範囲では、高速中性子照射量の線形関数で、過渡挙動を示さないことがわかる。一方、軸方向クリープは低照射量 (< 約  $4 \times 10^{21} n/cm^2$ ) で非線形の過渡挙動を示す。

Fig. 5 に S 1 及び S 2 タイプ被覆管におけるクリープ歪と成長歪の軸方向成分の照射量依存性を示す。軸方向クリープ歪は、(全軸方向歪 - 無応力下成長歪) と定義して示されている。これらの歪は、Table 2 の回帰分析から計算されたものである。再結晶材 (S 2 タイプ) の全軸方向歪は、主に照射クリープに起因し、冷間加工材 (S 1 タイプ) の場合は主に照射成長に起因していることが明らかである。

### 2.2 炉内直径クリープ

直径クリープダウン歪は次のように 3 成分からなると仮定する。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{total}} &= \varepsilon_{\text{irradiation creep}} + \varepsilon_{\text{thermal creep}} \\ &\quad + \varepsilon_{\text{stress free growth}} \end{aligned} \quad (2)$$

照射クリープ成分は、照射温度 ( $\sim 578 K$ ) での熱クリープ歪と無応力下成長歪両者を差し引いて計算した。無応力下成長には、照射成長と水側酸化膜厚肉化効果が含まれている。

4 サイクル照射後、フープひずみ速度は  $2 \times 10^{-1} n/cm^2$  ( $E > 0.1 MeV$ ) を越す高速中性子照射量で定常状態に達することは明らかである。定常状態に到達した後は、データは直線上に乗り、過渡部分のデータを除いた残りのデータは以下の線形式で表された。

$$\varepsilon_\theta = b + m (\phi t)$$

ここで、 $\varepsilon_\theta$  は % を、 $\phi t$  は  $10^{21} n/cm^2$  を単位とし、b と m は定数である。

Table 3 に解析で得られた直径照射クリープ歪を表す直線式の定数 (b と m) を示した。また、Fig. 6 と Fig. 7 には、それぞれ圧縮フープ応力 8.6.3 と 10.3.4 MPa のときの照射量を関数としたフープ歪を示す。直径照射クリープ歪みを表す直線の傾斜 (m) と接点

(b) の絶対値は応力の増加と共に増加する。これは、クリープダウンの速度が応力増加と共に増加するはずであることからも予測された。クリープ歪の照射量に対する定常変化 [ $d\varepsilon/\phi t$ ]  $\sigma = m$  は、冷却加工度が増加するとともに増加した。即ち、 $m_{S1} > m_{V1} > m_{S2}$  となった。

Fig. 8 に、フープ応力の関数として炉内フープクリープ速度  $m$  を示した。S 1 タイプ被覆管については、クリープ速度は応力に対し線型依存を示し、傾斜  $m$  は  $6.38 \times 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{MPa}$  であった。。しかし、全タイプの被覆管について全応力レベルでのデータは得られておらず、この線形傾向は他のタイプの管では確認できていない。燃料棒の平均中性子束は、時間的にはほぼ一定であることから、Fig. 8 の線形挙動は次のように表される。

$$d\varepsilon/\phi t = K\phi\sigma \quad (4)$$

S 1 と S 2 両タイプの多重クリープ挙動には大きな差があり、S 1 タイプの軸方向クリープ歪は S 2 の約 2 倍で、直径クリープ歪はほぼ 1/2 である。

### 2.3 照射後引張試験

全ての軸方向引張試験は 616 K で実施された。耐力と引張強さの増加は全ての照射量範囲で見られたが、これら強度の増加分は低照射量 ( $0 \sim \text{約 } 2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ) において最大であった。S 1 タイプ被覆管は全ての照射量範囲で最大の耐力と引張強さを示した。

得られた強度データを硬化モデルにあてはめた。

$$\sigma_{ys} \text{ または } \sigma_{uts} = \sigma_0 + A(\phi t)^n \quad (5)$$

ここで、 $\sigma_{ys}$  または  $\sigma_{uts}$  = 耐力または引張強さ、MPa

$(\phi t)$  = 高速中性子照射量  $\times 10^{21} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ )

$\sigma_0$  = 照射前の  $\sigma_{ys}$  または  $\sigma_{uts}$

A, n = 材料定数

Table 4 に、各材料について求められた (5) 式中の定数を示した。Fig. 9 と 10 では、616 K における耐力と引張強さの照射量依存性を材料間で比較した。全ての場合で、硬化係数  $n$  は残留冷間加工の大きさと共に増加している。

Table 5 に、616 K における軸方向引張試験の伸びデータを示す。軸方向引張試験の結果では、S 1 被覆管の均一伸びの減少率が最も小さく、再結晶した S 2 被覆管の減少率が最も大きい。しかし、 $2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$  程度の照射ではいずれの被覆材においても均一伸びの変化は顕著ではない。全伸びに関しても同様の傾向が見られる。

### 2.4 照射後バースト試験

式 (5) を用いて求めた照射量を関数とする破裂時のフープ応力を Table 5 と Table 6 に示す。残留冷間加工と硬化係数  $n$  の間には明確な傾向は見られない。S 2 タイプ被覆管は最も大きい周方向全伸びを残していた。一般に高いレベルの冷間加工が残っている被覆管 (S 1 と V 1 タイプ) は小さい周方向全伸びを示し、より再結晶の進んだ被覆管 (V 2 と S 2 タイプ) は、より大きな周方向全伸びを示した。Table 7 において 616 K でのバーストフープ強度の比較を行った。

### 3. 廉外実験の結果

#### 3.1 热クリープのデータ解析手法

初めに述べた試験方法から、フープ応力と軸方向の  $\varepsilon_\theta$  と  $\varepsilon_z$  をプロットし、主方向における定常歪速度の  $\dot{\varepsilon}_\theta$  と  $\dot{\varepsilon}_z$  を計算することは可能であった。  $\alpha = 2$  と他の応力比におけるフープクリープ速度  $\dot{\varepsilon}_\theta$  の直接比較は、S1、S2 及びV1タイプの被覆管で行なうことが出来る。今回のプログラムと先行B&W実験で集められた廉外データに基づいて、 $\alpha = 2$  でのフープクリープ速度が次式を用いて3タイプの管についてモデル化された。

$$\dot{\varepsilon}_{0.2} = A_1 (E/T) [\exp A_2 (\sigma_{0.2}/E)] [\exp A_2 (-\Delta H/RT)] \quad (6)$$

ここで、 $\dot{\varepsilon}_{0.2}$ :  $\alpha = 2$  での定常フープクリープ速度,  $\text{h}^{-1}$

$\sigma_{0.2}$ :  $\alpha = 2$  でのフープ応力, MPa

E: ヤング率, MPa

T: 絶対温度, K

$\Delta H$ : 热クリープの活性化エネルギー, cal/mol

R: 気体定数, cal/mol-K

A1, A2: 実験的に決まる定数

この関係は、Zry-4の熱クリープに非常によく適合することが以前に示されている。多軸熱クリープに対するより完全な予測能力を与えるために、一般化歪速度  $\dot{\varepsilon}_g$ 、一般化応力  $\sigma_g$  及び異方性係数RとPが熱クリープのデータから導かれ、Prandtl-Reussエネルギーバランスに基づく流れルール (flow rule) に導入された。

Backofenにより定義された異方性係数RとPを用いたHillの式により、一般化応力  $\sigma_g$  を計算した。

$$\sigma^2 = \frac{R(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + RP(\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + P(\sigma_z - \sigma_r)^2}{P(R+1)} \quad (7)$$

何れかの主方向における歪速度とその方向での応力の間の関係は、

$$\dot{\varepsilon}_i = \dot{\varepsilon}_g \frac{\partial \sigma_g}{\partial \sigma_i} \quad (8)$$

ここで、 $i = Z, \theta, r$

(7), (8) 式を用いて、次の行列式が得られる。

$$\begin{bmatrix} \dot{\varepsilon}_r \\ \dot{\varepsilon}_\theta \\ \dot{\varepsilon}_z \end{bmatrix} = \frac{\dot{\varepsilon}_g}{P(R+1)\sigma_g} \begin{bmatrix} R+P & -R & -P \\ -R & R(P+1) & -R \cdot P \\ -P & -R \cdot P & P(R+1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_r \\ \sigma_\theta \\ \sigma_z \end{bmatrix} \quad (9)$$

(9) 式を用いると、 $\dot{\varepsilon}_g$  が与えられればどのような応力状態でも何れの主方向でも熱クリープ速度の予測を行うことができ、また異方性パラメータは既知である。熱クリープに関する異方性パラメータを求めるために、全ての多軸クリープ実験からのデータを用いて、各タイプの被覆管について一定  $\sigma_g$  での実験的クリープ軌跡を得た。Stehleにより概説されたアプローチを用いて消費仕事 (dissipative work) Wを各定常クリープ条件について計算した。

$$W = \dot{\varepsilon}_z \sigma_z + \dot{\varepsilon}_\theta \sigma_\theta + \dot{\varepsilon}_r \sigma_r \quad (10)$$

ここで、 $\dot{\varepsilon}_z, \dot{\varepsilon}_\theta, \dot{\varepsilon}_r$ ：管の主方向における定常歪速度、 $\text{h}^{-1}$

$\sigma_z, \sigma_\theta, \sigma_r$ ：主方向における作用応力、MPa

$W$  = 消費仕事、MPa/h

クリープ軌跡用の実験データ点を得るために、 $W$ と $\sigma_z$ の関係を対数プロットし、また、 $W$ を一定とした、 $\sigma_\theta$ と $\sigma_z$ の値を各応力比で計算した。異方性パラメータRとPは、クリープ軌跡のデータ点を(7)式に代入して求めた。クリープ軌跡により、軌跡の第1象限にわたり調べられた3タイプの被覆管の相対的クリープ強度の連続的な変化がわかる。RとPが求められれば、一般化クリープ速度は定常歪速度から計算することが出来る。

### 3.2 熱クリープの結果

熱クリープ挙動の評価では、応力レベルと応力状態の関数として各タイプの被覆管の間にクリープ強度の大きな違いが見られた。これらの結果は、クリープ軌跡データへの最適適合と結びつけられるこれらの結果では、クリープ異方性パラメータRとPに関してとりわけS1とS2タイプ間に大きな違いが見られる。

Fig. 12に672Kでの各タイプの被覆管の熱クリープ挙動を示す。(a)は $\alpha = 2$ 、(b)は $\alpha = 1$ 、(c)は $\alpha = 0$ の場合であり、 $\alpha = 1$ と $2$ の場合が $\sigma_\theta = 137.9$  MPaの時、 $\alpha = 0$ の場合が $\sigma_z = 172.4$  MPaの時のS1、S2及びV1タイプのフープ及び軸方向クリープ挙動の差を示している。 $\alpha = 2$ ではS1が最大のフープ歪と歪速度を示し、S2とV1がそれよりも小さい。S2は大きい負の軸方向歪と歪速度を示し、一方、S1とV1は僅かに正の軸方向歪と歪速度を示す。 $\alpha = 1$ ではS1は、さらに大きなフープ歪と歪速度を示し、S2とV1はそれよりも小さい。S2の軸方向成分の歪と歪み速度は他の大きな値を示し、S1とV1ははるかに低い正の値を示す。 $\alpha = 0$ ではS2が明らかに軸方向に最小のクリープ抵抗を示す材料であり、S1とV1がそれに続く。S2の負のフープ歪と歪速度は、V1やS1より大きい。強度とフープ対軸方向歪速度比における、これらの顕著な変化は、被覆管のタイプ間の応力依存性とクリープ異方性の違いを示唆している。

Fig. 13にフープ応力の関数としてのフープ方向熱クリープ速度を示すが、 $\alpha = 2$ におけるS1、S2、V1タイプのクリープ速度データは応力に依存する。

炉内研究の応力範囲の $\sigma_\theta = 103.4$  MPa以下では、S1タイプ被覆管は最高のクリープ強度を持つと予測されることがわかる。しかし、S2への強い応力の影響は、 $\sigma_\theta > 158.6$  MPaで最小のクリープ抵抗となる原因でもあるだろう。

各タイプの被覆管に対して確立された応力依存性に関し、 $\Delta H = -62000$  cal/molの活性化エネルギーが使われた。先行試験で、Zrの自己拡散の活性化エネルギーと一致するこの値が冷間加工+応力除去被覆管に適用できることが確認されている。再結晶したS2タイプ管の実験では、 $\Delta H = -64300$  cal/molが求められたが、ここでは3材料共

$\Delta H = -62000 \text{ cal/mol}$ に統一して使用した。Table 7 に(6)式中の定数を示す。

Fig. 14 に軸方向応力の関数としての 672 K での熱クリープにおける消費仕事を示す。図に示される消費仕事と  $\sigma_z$  のプロットから、S1, S2 及び V1 タイプに対するクリープ軌跡データ点が得られる。Fig. 15 には 672 K での 3 タイプ被覆管の熱クリープ軌跡を示す。どの応力比においても原点に近接するカーブが、その応力比での最小のクリープ抵抗材料を示す。S1 と S2 タイプ被覆管の間で応力比の関数であるクリープ強度が見事に相関を持って変化することと、評価された全応力比で V1 タイプ被覆管が相対的に高いクリープ強度を示したことは興味深い。これは実験データを(7)式にベストフィットさせる異方性パラメータに反映される。典型的な値は、S1 タイプに対して  $R = 1.68$  と  $P = 0.4$ 、V1 タイプに対して  $R = 1.75$  と  $P = 0.66$  である。

同定されたクリープ異方性定数を用いて、 $\alpha = 2$  [(2)式] の場合の定常熱クリープ式を(9)式で、要求される一般化クリープ式に転換することが可能である。一般化クリープ式は(6)式と同じ一般形を持っている。

$$\dot{\varepsilon}_g = A_1 \frac{E}{T} \left[ \exp \frac{A_2 g \sigma g}{E} \right] \left[ \exp \frac{-\Delta H}{R T} \right] \quad (11)$$

Table 8 に S1, S2, V1 タイプの一般化定常熱クリープ式の定数を示す。(9)式と結合した(11)式によれば、いかなる応力比の、どのような主方向においても、歪速度の評価が可能である。

#### 4. 論議

照射プログラムと熱クリーププログラム両者から求められた結果は、異なる熱機械的製造過程で作られた被覆管の挙動に明確な差のあることを示している。これらの差は、異なるタイプの冷間加工 + 応力除去被覆管 (S1 と V1 タイプ) と完全再結晶被覆管 (S2 タイプ) の間のクリープ及びクリープ異方性において非常に大きなものである。 $\alpha = 2$  応力比で  $\sigma_\theta = 103.4 \text{ MPa}$  より低いフープ応力下では、フープ方向の相対的クリープ強度は、熱及び照射クリープにおいて同じであった。完全に再結晶した S2 は、残留冷間加工量のより高い材料よりフープ・クリープ抵抗が大きい。

とりわけ関心がもたれるのは、S1 と S2 両タイプ間のクリープ強度と異方性の差である。これらの材料は、最終熱処理まで同じ熱機械的製造工程で作られたもので、S1 は応力除去焼純され、S2 は完全な再結晶している。得られた主方位 [0001] 組織は非常に似ているが、プリズム面 (1010) は予想されるように 30 度回転している。再結晶により S1 に比べ熱クリープの応力依存性が根本的に変化した。 $\alpha = 2$  の場合、低応力では S2 はクリープ抵抗が大きい。しかし、応力レベルが増加すると、S2 は明らかに弱い被覆管になる。また、低応力での S2 の高いクリープ抵抗は照射下では持続する。

応力比が  $\alpha = 2$  から  $\alpha = 0$  に減少すると、S2 は最小のクリープ抵抗となる。このクリープ抵抗の変化は、クリープ異方性に大きな差のあることを示している。

完全再結晶によって生ずる異方性の差は、横断面の平均回折強度の角度により測定される主方位組織に対する異方性パラメータ R に関するモデルに基づく予測では見いだせなかった。S 1 と S 2 では、転位密度に差があるためにある程度の強度の差はあるだろうが、組織の差はごく僅かであったので、R 値は同じか、ほんの少し高いだけであろうと予測された。プリズム面の回転は、異方性効果、多分 P パラメータに寄与すると予測される。

Murty & Adams は最近、クリープ異方性への再結晶焼鈍の影響をモデル化した。彼らのモデルは、主すべりまたは [ 主すべり + 若干ピラミッド状のすべり ] が冷間加工 + 応力除去被覆管の異方性を最も良く予測することを示している。再結晶量の増加につれて、彼らの結果はプリズムすべりへの復帰を予測しており、変形過程で硬化したと想定される。彼らのモデルでは、再結晶による異方性に伴う変化は、P パラメータの増加であった。彼らのモデルでは、再結晶により R パラメータの変化が起きることは推定されなかった。熱クリーププログラムで測定された異方性パラメータの大きさは大きくはないが、再結晶による P の予想増加を確証する傾向にある。しかし、現在のデータは、完全再結晶による R の増加をも強く示唆している。

フープと軸方向クリープ歪速度の比 ( $\dot{\varepsilon}_\theta : \dot{\varepsilon}_z$ ) は、有用な照射クリープ異方性パラメータである。Fig. 16 に応力レベルの関数としての照射歪速度比 ( $\dot{\varepsilon}_\theta / \dot{\varepsilon}_z$ ) を示す。S 1、S 2 両材料について利用できるデータは限られているが、2 組のデータの範囲はかなり異なっており、両被覆管の変形異方性が根本的に異なることを示している。クリープ軌跡適合から得られた異方性パラメータを用い、(9) 式を変形すると、

$$\frac{\dot{\varepsilon}_\theta}{\dot{\varepsilon}_z} = \frac{\left[ \frac{P+1}{P} \right]^\alpha - 1}{\frac{R+1}{R} - \alpha} \quad (12)$$

$\alpha = 2$  の場合の予測歪速度の比は、-2.45 (S 2) 及び -13.96 (S 1) である。これらの値は照射実験範囲の一般化された応力の関数ではないと推測され、応力非依存として Fig. 9 中に書き入れることができる。その結果は、照射クリープ歪速度比と熱クリープ異方性から予測された値の間の合理的な一致を示す。S 1 タイプの照射歪速度比の大きなずれは、 $\alpha = 2$  の仮定応力比からのずれに起因している。このずれは低クリープ抵抗の S 1 材でとりわけ高応力で起こった初期の被覆管中子接触から生じているのかも知れない。

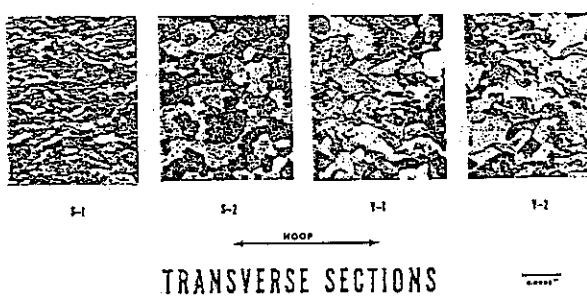
照射 S 1 タイプの歪速度比の高応力での予測値からのずれは、 $\alpha = 2$  仮定値から  $\alpha = 2.3$  への応力比の僅かなシフトにより起こり得る。これは、中子間の周方向ギャップへのクリープダウンにより中子上に被覆管が固着したために起こった軸方向応力の減少によると説明される。

相対クリープ強度の見かけ上の保持（同じ応力範囲で）及び、熱と照射クリープ間の異方性は選択されるすべり系と組織依存性は、照射の影響や照射が作り出す欠陥発生によっ

ては変わらないことを強く示唆している。この挙動にこれ以上の洞察を加えるためには、このプログラムで調べた材料の詳細なミクロ組織観察を照射の前後に行うべきである。

## 5. 総括

- (1) 照射した冷間加工+応力除去被覆管 (S 1、V 1 及び V 2 タイプ) で測定された軸方向歪は、主に無応力下照射成長によるものであるが、再結晶被覆管 S 2 タイプの軸方向歪は、主に軸方向クリープによるものである。
- (2) 全 4 タイプの被覆管の炉内での直径クリープ速度は、 $3 \sim 5 \times 10^{-21} n/cm^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) を越えると一定であるように思われる。
- (3) 照射後の直径歪相対値は、冷間加工+応力除去被覆管の場合が最大で、完全再結晶被覆管の場合に最小である。歪減少の順序は、S 1 > V 1 ~ V 2 > S 2 である。
- (4) 照射した S 1 被覆管は、616 Kでの軸方向引張試験で、最高の強度と均一伸びを示し、S 2 被覆管は最低の均一伸びを示す。
- (5) Zry-4被覆管の熱クリープ強度は、熱機械的製造工程、応力比及び応力レベルに強く依存する。
- (6) S 1、S 2 及び V 1 タイプ被覆管の相対的クリープ強度は、照射加速クリープ時に維持され、 $\alpha = 2$  の応力比で 103.4 MPa より低いフープ応力の場合には S 2 管が最も大きいクリープ抵抗を有している。この範囲では S 1 管のクリープ抵抗が最小であった。
- (7) 完全再結晶焼き鈍し材は、同様に製造された応力除去焼き鈍し材に比べて大きな異方性パラメータ (R, P) を持つ。
- (8) 熱クリープデータから予測されるクリープの異方性は、同等の応力レベルでの照射クリープで観測された異方性と良い相関を持つ。



TRANSVERSE SECTIONS

FIG. 1a—Micrographs of materials at various directions.



LONGITUDINAL SECTIONS

FIG. 1b—Micrographs of materials in longitudinal direction.

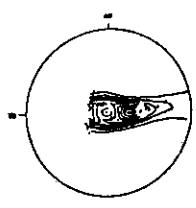
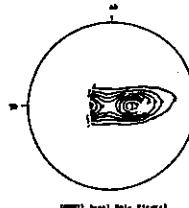
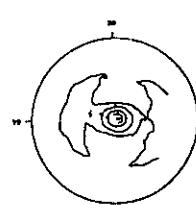
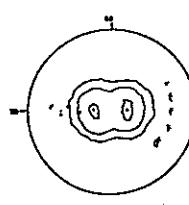
(a) Base and prime pole figures  
S1(b) Base and prime pole figures  
S2(c) Base and prime pole figures  
V1(d) Base and prime pole figures  
V2

FIG. 2—Base and prime pole figures: (a) S1; (b) S2; (c) V1; (d) V2.

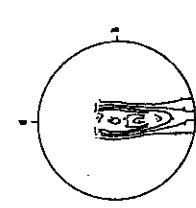
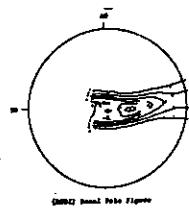
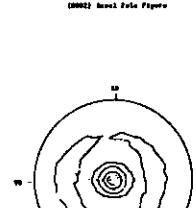
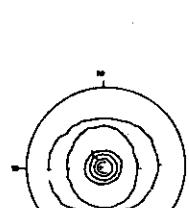
(e) Base and prime pole figures  
S1(f) Base and prime pole figures  
S2(g) Base and prime pole figures  
V1(h) Base and prime pole figures  
V2

FIG. 2—Continued

TABLE I—Mechanical properties of experimental cladding.

Property	Cladding Type			
	S1	S2	V1	V2
<b>ROOM TEMPERATURE UNIAXIAL TENSION</b>				
UTS, MPa (ksi)	748.3 (108.6)	528.8 (76.7)	725.4 (105.2)	695.7 (100.9)
0.2% YS, MPa (ksi)	547.5 (79.4)	368.9 (53.3)	584.0 (84.7)	558.5 (81.0)
Elongation in 5.1 cm (2 in.), %	(20.0)	(34.0)	(17.0)	(20.0)
<b>616 K (650°F) UNIAXIAL TENSION</b>				
UTS, MPa (ksi)	495.8 (71.9)	254.4 (36.9)	434.4 (63.0)	408.2 (59.2)
0.2% YS, MPa (ksi)	400.0 (58.0)	146.2 (21.2)	354.4 (51.4)	322.0 (46.7)
Elongation in 5.1 cm (2 in.), %	(24.7)	(45.9)	(13.4)	(15.8)
<b>616 K (650°F) BIAXIAL TENSION</b>				
Hoop burst test, MPa (ksi)	593.7 (86.1)	366.8 (51.2)	509.5 (73.9)	482.7 (70.0)
Total circumferential elongation, %	(7.3)	(57.1)	(15.7)	(24.0)

NOTE—UTS = ultimate tensile strength.

YS = yield strength.

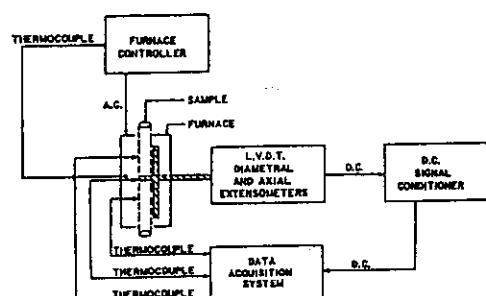


FIG. 3—Schematic diagram of creep test system.

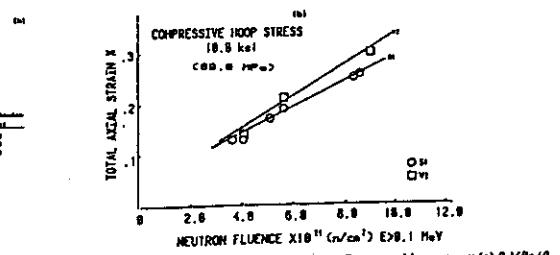
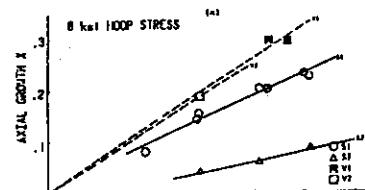


FIG. 4—Total axial strain as a function of fast neutron fluence and hoop stress: (a) 0 MPa (0 ksi); (b) 8 MPa (1.1 ksi); (c) 16.8 MPa (2.3 ksi); (d) 33.6 MPa (4.4 ksi).

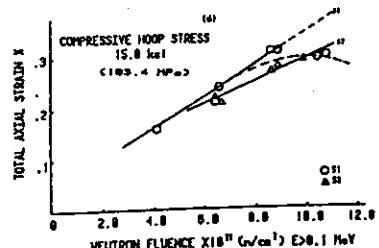
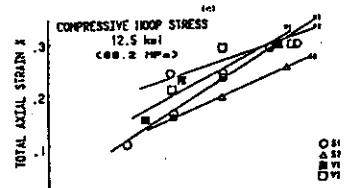


FIG. 4—Continued.

TABLE 2—Linear axial creep and growth data fit,  $\epsilon = m(\phi) + b$ .

Cladding Type	Compressive Hoop Stress, MPa (ksi)	<i>m</i>	<i>b</i>
S1	0 (0)	0.023	0.004
	69.0 (10.0)	0.028	0.024
	86.2 (12.5)	0.031	0.016
	103.4 (15.0)	0.032	0.024
S2	0 (0)	0.0097	-0.019
	86.2 (12.5)	0.021	-0.048
	103.4 (15.0)	0.021	0.080
	86.2 (12.5)	0.025	0.078
V1	69.0 (10.0)	0.030	0.030
	86.2 (12.5)	0.017	0.146
PURE CREEP STRAIN <sup>a</sup>			
S1	69.0 (10.0)	0.003	0.020
S1	86.2 (12.5)	0.008	0.012
S1	103.4 (15.0)	0.009	0.020
S2	86.2 (12.5)	0.011	0.067
S2	103.4 (15.0)	0.011	0.099

<sup>a</sup>  $\epsilon_c = \%$ ;  $\phi r = 10^{21} n/cm^2 (E > 0.1 \text{ MeV})$ .

Total strain minus growth strain.

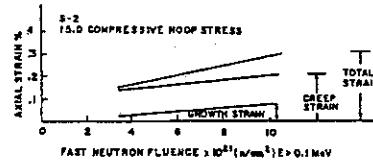
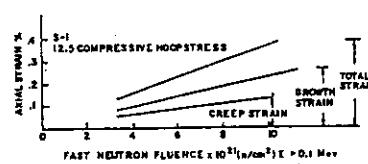
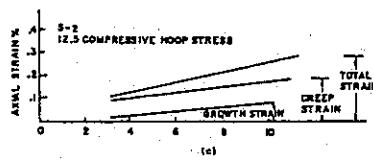
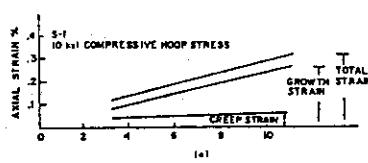


FIG. 5—Axial strain components as a function of fluence: (a,b) S1 cladding; (c,d) S2 cladding.

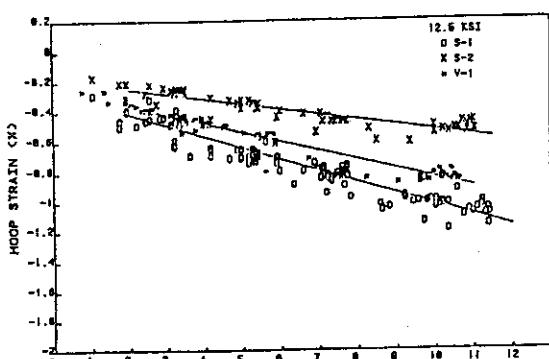


FIG. 6—Hoop strain as a function of neutron fluence for a compressive hoop stress of 86.2 kPa (12.5 ksi).

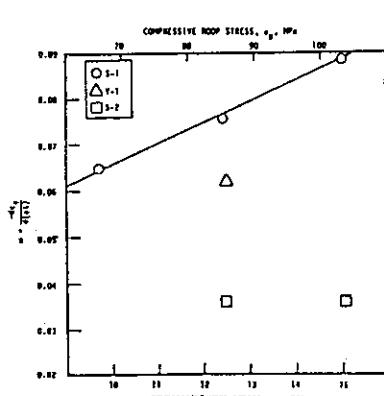


FIG. 8—In-reactor hoop creep rate as a function of hoop stress.

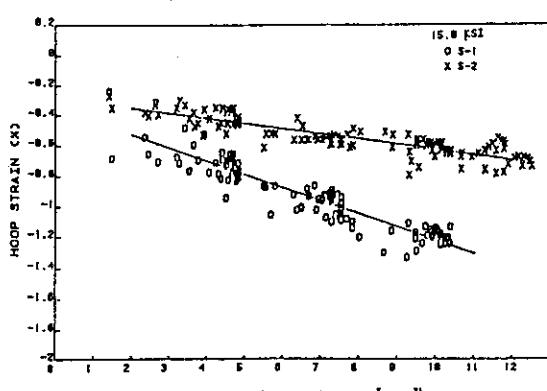


FIG. 7—Hoop strain as a function of neutron fluence for a compressive hoop stress of 103.4 kPa (15 ksi).

TABLE 4—Power-law hardening data fit,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0 + A(\phi)^n$ .

Cladding Type	$\sigma_0$ , MPa (ksi)	<i>A</i>	<i>n</i>
S1	403.4 (58.5)	152.4 (22.1)	0.212
V1	354.4 (51.4)	151.1 (22.2)	0.198
V2	322.0 (46.7)	185.5 (26.9)	0.181
S2	150.3 (21.8)	332.3 (48.2)	0.126
YIELD STRENGTH			
S1	500.6 (72.6)	108.9 (15.8)	0.392
V1	434.4 (63.0)	100.7 (14.6)	0.382
V2	408.2 (59.2)	111.0 (16.1)	0.376
S2	255.8 (37.1)	250.3 (36.3)	0.169
ULTIMATE TENSILE STRENGTH			
S1	500.6 (72.6)	108.9 (15.8)	0.392
V1	434.4 (63.0)	100.7 (14.6)	0.382
V2	408.2 (59.2)	111.0 (16.1)	0.376
S2	255.8 (37.1)	250.3 (36.3)	0.169

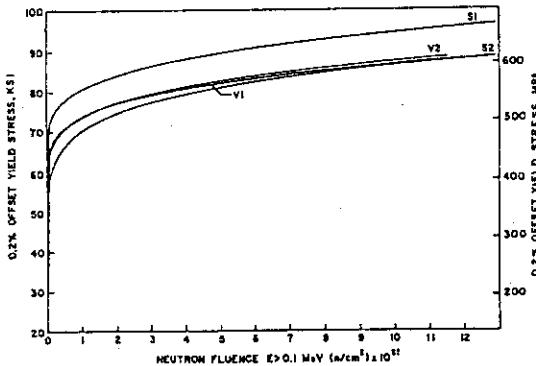


FIG. 9—Comparison of the yield strengths at 616 K (650°F) of S1, S2, V1, and V2 cladding.

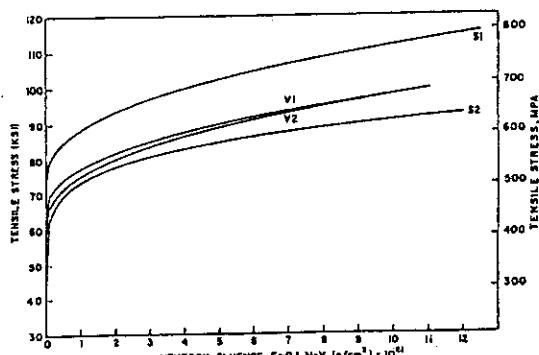


FIG. 10—Comparison of the tensile strengths at 616 K (650°F) of S1, S2, V1, and V2 cladding.

TABLE 5—Axial and burst test elongation data at 616 K (650°F).

Cladding Type				
S1	V1	V2	S2	
<b>A. AXIAL TENSION TESTS</b>				
Mean UE $\pm \sigma$ , % (1)	3.21 $\pm$ 0.26	2.74 $\pm$ 0.44	4.34 $\pm$ 0.25	18.07 $\pm$ 2.11
(2)	2.95 $\pm$ 0.70	1.78 $\pm$ 0.49	2.02 $\pm$ 0.73	1.13 $\pm$ 0.55
Mean TE $\pm \sigma$ , % (5)	22.42 $\pm$ 2.46	13.35 $\pm$ 1.73	15.82 $\pm$ 1.10	45.93 $\pm$ 2.76
(2)	21.38 $\pm$ 4.38	12.81 $\pm$ 4.32	13.00 $\pm$ 2.89	12.54 $\pm$ 4.09
Mean TCE $\pm \sigma$ , % (6)	7.33 $\pm$ 1.44	15.67 $\pm$ 1.44	24.00 $\pm$ 2.50	57.07 $\pm$ 15.36
(2)	3.50 $\pm$ 1.81	3.75 $\pm$ 2.11	6.54 $\pm$ 4.82	14.48 $\pm$ 8.73
<b>B. BURST TESTS</b>				
Mean UE $\pm \sigma$ , % (6)	3.21 $\pm$ 0.26	2.74 $\pm$ 0.44	4.34 $\pm$ 0.25	18.07 $\pm$ 2.11
(2)	2.95 $\pm$ 0.70	1.78 $\pm$ 0.49	2.02 $\pm$ 0.73	1.13 $\pm$ 0.55

(1) Preirradiation value.

(2) Post-irradiation value.

(3) Data for fluences  $> 2 \times 10^{21}$  n/cm<sup>2</sup> ( $> 0.1$  MeV).(4) UE  $\pm \sigma$  = uniform elongation  $\pm$  standard deviation.(5) TE  $\pm \sigma$  = total elongation  $\pm$  standard deviation.(6) TCE  $\pm \sigma$  = total circumferential elongation  $\pm$  standard deviation.TABLE 6—Power-law hardening burst strength data fit,  $\sigma_b = \sigma_0 + A(\phi)^n$ .

Cladding Type	$\sigma_0$ MPa (ksi)	$A$	$n$
S1	593.7 (86.1)	191.0 (27.7)	0.208
V1	509.5 (73.9)	172.4 (25.0)	0.184
V2	482.7 (70.0)	146.8 (21.3)	0.320
S2	366.8 (53.2)	248.9 (36.1)	0.206

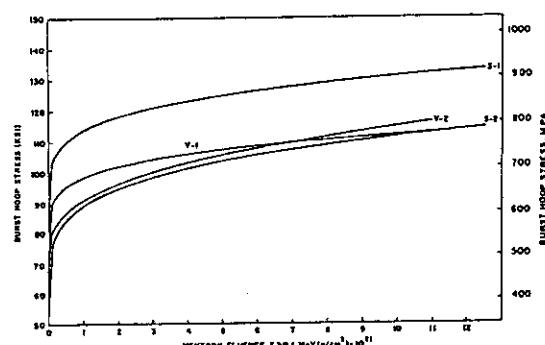


FIG. 11—Comparison of the burst hoop strengths at 616 K (650°F) of S1, S2, V1, and V2 cladding.

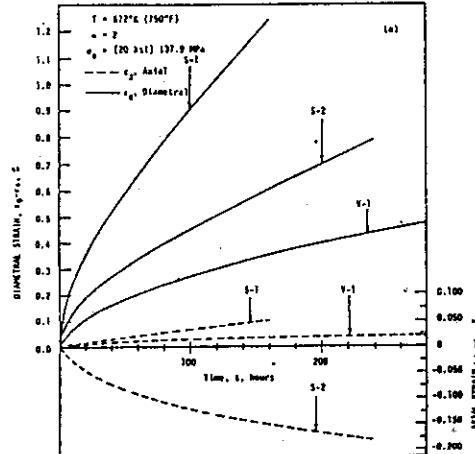
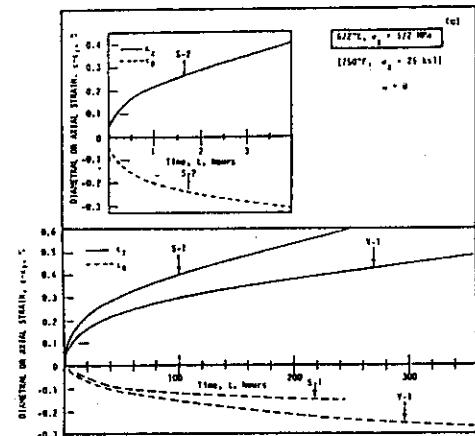
FIG. 12—Thermal creep behavior of S1, S2, and V1 cladding at 672 K (750°F); (a)  $\alpha = 2$ ; (b)  $\alpha = 1$ ; (c)  $\alpha = 1/2$ .

FIG. 12—Continued.

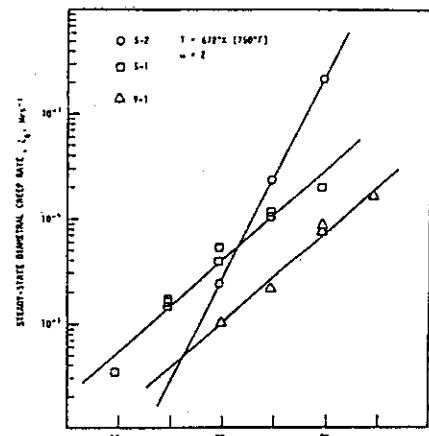


FIG. 13—Thermal creep rate in the hoop direction as a function of hoop stress.

TABLE 7—Steady-state thermal creep in hoop direction,  $a = 2$ .

	S1	S2	V1
$A_1 \frac{K}{h \cdot MPa}$	$1.06 \times 10^{11}$	$3.95 \times 10^9$	$2.85 \times 10^{11}$
$\left(\frac{K}{h \cdot psi}\right)$	$(7.28 \times 10^5)$	$(2.72 \times 10^5)$	$(1.96 \times 10^5)$
$A_2$	$2.00 \times 10^3$	$4.59 \times 10^3$	$1.99 \times 10^3$
$\Delta H, \frac{cal}{mole}$	-62000	-62000	-62000

$$\dot{\epsilon}_t = A_1 \frac{E}{T} \left[ \exp \frac{A_2 \sigma_t}{E} \right] \left[ \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) \right]$$

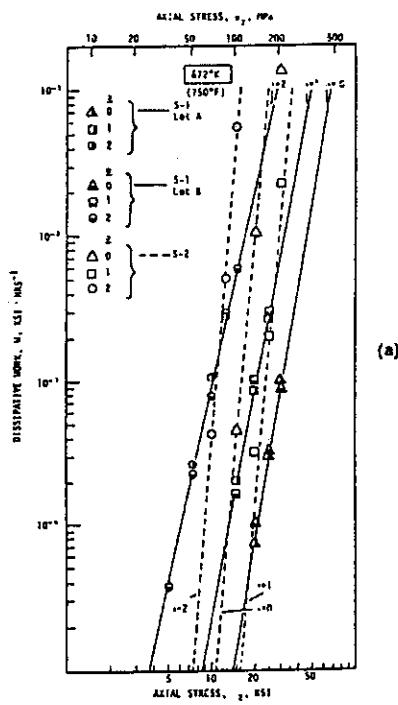


FIG. 14—Dissipative work in thermal creep at 672 K (750°F) as a function of axial stress: (a) S1 compared with S2; (b) S1 compared with V1.

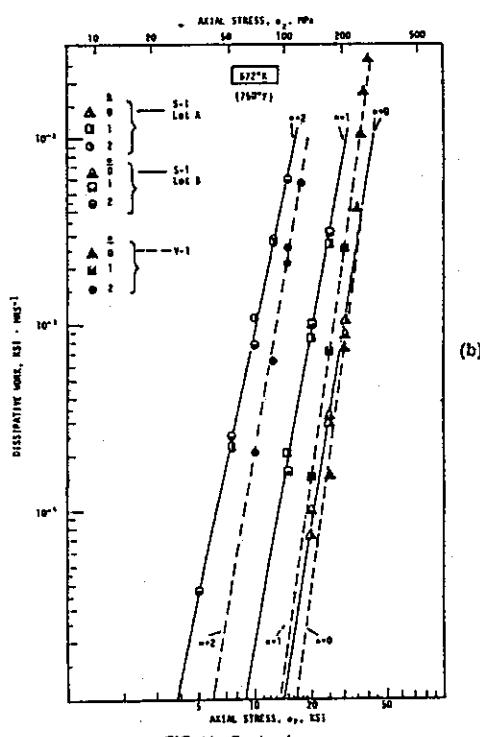


FIG. 14—Continued.

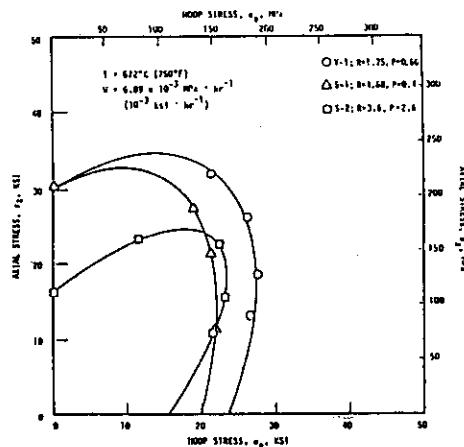


FIG. 15—Thermal creep loci for S1, S2, and V1 cladding at 672 K (750°F).

TABLE 8—Steady-state generalized thermal creep equation.

	S1	S2	V1
$A_{12} \frac{K}{h \cdot MPa}$	$7.57 \times 10^{11}$	$4.24 \times 10^9$	$2.45 \times 10^{11}$
$\left(\frac{K}{h \cdot psi}\right)$	$(5.22 \times 10^5)$	$(2.92 \times 10^5)$	$(1.69 \times 10^5)$
$A_{12}$	$1.48 \times 10^3$	$6.18 \times 10^3$	$1.81 \times 10^3$
$\Delta H, \frac{cal}{mole}$	-62000	-62000	-62000

$$\dot{\epsilon}_t = A_{12} \frac{E}{T} \left[ \exp \frac{A_{12} \sigma_t}{E} \right] \left[ \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) \right]$$

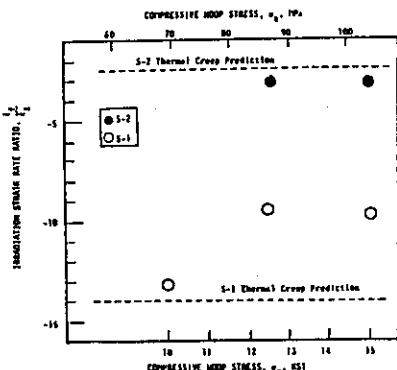


FIG. 16—Comparison of measured versus predicted hoop to axial strain rate ratio for S1 and S2 cladding.

## 題目：多結晶ジルコニウム水素化物の変形特性に対する観察

パート1.  $\delta$ 相水素化物の変形と破壊

( Some observations on the deformation characteristics of bulk polycrystalline zirconium hydride )

Part 1. The deformation and fracture of hydrides based on the  $\delta$ -phase )

著者：K.G.Barracough and C.J.Beevers

雑誌名：J.Mater.Sci. 4(1969)518

## 要約（まとめ）

$ZrH_{1.27}$ から $ZrH_{1.66}$ までの組成幅を持つ多結晶ジルコニウム水素化物（バルク材）の変形ふるまいを、圧縮荷重を用い室温から約 $500^{\circ}\text{C}$ の範囲で調べた。単相 $\delta$ 水素化物は約 $100^{\circ}\text{C}$ 以下では脆い。 $100^{\circ}\text{C}$ と $250^{\circ}\text{C}$ の間で $\delta$ 試験片のすべり痕を調べると、すべり面は{111}タイプであった。 $100^{\circ}\text{C}$ と $500^{\circ}\text{C}$ 間の $\delta$ 及び $\delta+\gamma$ 合金の変形特性は、 $\gamma$ 相中の水素空孔が水素化物の構造のジルコニウム格子における転位の動きに対するかなりの格子摩擦になることと一致する。 $\delta+\gamma$ 合金の室温破壊応力は $\gamma$ 相の体積割合とともに増加し、このことは板状 $\gamma$ 水素化物が $\delta$ マトリックス中のへき開の抵抗となることに関連している。 $\delta+\gamma+\alpha$ 合金において、クラック伝播に対する抵抗は柔らかい $\alpha$ -ジルコニウム相によってさらに増加する。

## 1. はじめに

マトリックス中に含まれる水素化物の機械的なふるまいに関する研究は行われてきたが、バルクの水素化物の変形に関する研究は少ない。BeckとMuellerが $ZrH_{0.7}$ ～ $ZrH_{1.8}$ の引張特性を $20\sim600^{\circ}\text{C}$ の範囲で調べているが、全試験温度範囲にわたる単相 $\delta$ や $\epsilon$ -水素化物のマクロ的な塑性変形の観察は行われなかった。

本研究では $ZrH_{1.27}$ ～ $ZrH_{1.66}$ という組成範囲のジルコニウム水素化物の変形と破壊ふるまいを調べた。室温で $ZrH_{1.27}$ は $\gamma$ -と $\alpha$ -ジルコニウムの2次相と $\delta$ マトリックス、 $ZrH_{1.47}$ ～ $ZrH_{1.57}$ は $\gamma$ 析出物と $\delta$ マトリックス、 $ZrH_{1.66}$ は単相 $\delta$ からなる。

## 2. 実験

まず、アーク溶解したヨウ素ジルコニウム板から、 $3.175 \times 3.175 \times 5.0\text{ mm}$ の棒を切り出した。水素化は $800^{\circ}\text{C}$ で行い、水素濃度 $Zr : H = 1.66, 1.57, 1.52, 1.47, 1.27$ の試料を作製した。結晶粒径は $0.27\sim0.38\text{ mm}$ である。圧縮試験片として棒材から高さ：底辺=約3：1の試験片を切り出した。

## 3. 結果

3. 1 単相 $\delta ZrH_{1.66}$ の圧縮変形と破壊

$22\sim453^{\circ}\text{C}$ における $ZrH_{1.66}$ の応力-ひずみ曲線をFig. 1に示す。Fractureと記した試料以外は組織観察のために途中で試験を止めた。約 $100^{\circ}\text{C}$ 以下では試料は完璧な脆性を示し塑性変形は認められない。 $100\sim120^{\circ}\text{C}$ では約3%以下の塑性ひずみを示

した後に粒内破壊を起こす。これらの試料ではクラックとすべり線が見られる。120°C以上では明確なすべり痕が残り、250°C以上では波状のすべり線が主となる。

109°Cで試験した試料をはじめとして、206°Cまでの試料でのすべり面は{111}タイプであった。しかし、250°Cで変形させた試料では、ひどく波打っており妥当な結果は得られなかった。

### 3. 2 ( $\delta + \gamma$ ) と ( $\delta + \gamma + \alpha$ ) 水素化物の圧縮変形

$ZrH_{1.57}$ ,  $ZrH_{1.52}$ ,  $ZrH_{1.47}$  (以上  $\delta + \gamma$ ),  $ZrH_{1.27}$  ( $\delta + \gamma + \alpha$ ) 水素化物に対して 22~500°Cで圧縮試験を行った。これらの試料と  $ZrH_{1.66}$  の比例限の温度依存性をFig. 2 に示す。22~100°Cの間では水素濃度が減少するにつれて、比例限は著しく上昇する。100~200°Cの間では、( $\delta + \gamma$ ) と ( $\delta + \gamma + \alpha$ ) 水素化物の比例限は温度とともに減少し、その値は見かけ上、水素濃度に依存しない。わずかに変形させた試料表面では  $\delta$  マトリックスのすべり線が見られ (Fig. 3)、大きな変形を与えた試料ではゆがんだ  $\gamma$  水素化物が見られた (Fig. 4)。 $ZrH_{1.27}$  でも  $\delta$  結晶粒内ですべりにより変形したが、変形は均一ではなかった (Fig. 5)。

単相  $\delta$ - $ZrH_{1.66}$  では見られなかつたが、( $\delta + \gamma$ ) 水素化物では約 270°Cに比例限の小さなピークが見られた (Fig. 2)。水素濃度が減少すると 200~270°Cの範囲で比例限の極大値の温度が上昇する。280°C以上で変形させた  $ZrH_{1.52}$  と  $ZrH_{1.57}$  の試料では、 $\gamma$  水素化物片がずっと細かくなっているのが観察された。しかし、200°C以下で見られたようなひずみは見られなかつた。このことから、 $\gamma$  水素化物が 200°C以上で溶解し、冷却時に再析出すると考えられる。360°Cで変形させた  $ZrH_{1.27}$  ( $\delta + \gamma + \alpha$ ) では大きくひづんだ  $\gamma$  水素化物が見られた (Fig. 6) ので、この試験温度では完全には固溶しなかつたのであろう。また、 $ZrH_{1.27}$  の機械的性質が 200°C以上で変化しないが、これは水素濃度が低いためであろう。

### 3. 3 室温における ( $\delta + \gamma$ ) と ( $\delta + \gamma + \alpha$ ) 水素化物の破壊

$\delta$ - $ZrH_{1.66}$  では見られなかつたが、( $\delta + \gamma$ ) 水素化物は多少の塑性変形を起こす。破壊後の観察ではすべりの痕は観察されないが、 $\gamma$  水素化物片で止められたり曲げられた表面クラックが見られる。 $ZrH_{1.47}$  と  $ZrH_{1.52}$  に対する試験で、表面でのクラックの形成を調べた (Fig. 7)。表面クラックは、まず  $19.3 \text{ kg/mm}^2$  ( $ZrH_{1.47}$ ) と  $19.0 \text{ kg/mm}^2$  ( $ZrH_{1.52}$ ) で起こつた。応力が増加するにつれて、新しいクラックの発生と既存のクラックの成長が起こつた。 $ZrH_{1.47}$  は  $31.7 \text{ kg/mm}^2$  に比例限を持ち、 $34.2 \text{ kg/mm}^2$  で破壊した。 $31.7 \text{ kg/mm}^2$  と  $34.2 \text{ kg/mm}^2$  の間では顕著なクラックの広がりが起こつた。 $ZrH_{1.27}$  は室温で  $45.8 \text{ kg/mm}^2$  まで破壊せずに達した (機器の容量限界)。約 1%ひずみを示した  $ZrH_{1.27}$  ( $\delta + \gamma + \alpha$ ) でも、( $\delta + \gamma$ ) 合金と同様に表面にクラックが見られたが、粒界の  $\alpha$  相でほとんどのクラックが停止していた。

室温での水素化物の変形と破壊をFig. 8 にまとめた。クラック形成 (A)、比例限 (B)、破壊 (C) を水素濃度に対してプロットした。 $\delta$  水素化物のクラック形成応力は試験を途

中で止めたために測定していないが、この水素化物ではクラックの発生と破壊が直接結び付くと考えられる。

#### 4. 考察

##### 4. 1 $\delta$ -水素化物の変形

$\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub>の塑性変形は{111}面上のすべりによるものであり、{100}や{110}すべりの痕は見られなかった。 $\delta$ 相中のすべり転位のバーガースベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ タイプであると予想される。この転位は同じほたる石型結晶構造を持つCaF<sub>2</sub>やUO<sub>2</sub>等でも観察されているが、イオン同士の電気的相互作用によりこれらではむしろ{100}タイプであり、{111}や{110}は高温でのみ観察された。 $\delta$ 水素化物で{111}面上ですべりが起ることは、金属的結合が強いことを示している。

$\delta$ 相のすべり系が{111}や $\langle 110 \rangle$ タイプであれば、室温で非常に脆かったのは水素格子がジルコニウム格子のすべり転位の動きをかなり妨げるためであろう。ZrH<sub>1.60</sub>とZrH<sub>1.66</sub>の硬さが240VHDから200VHDに減少することや、( $\delta + \gamma$ )水素化物が400~500°C( $\delta$ 単相になっている)で水素濃度の増加とともに比例限が低下することから、転位移動に対する格子摩擦の主な原因是水素の空孔であることがわかる。

Fig. 1で比較的大きな加工硬化が全温度範囲で見られた。これは $\delta$ 水素化物本来の特性である一方、比較的高い転位密度( $10^8/cm^2$ )のためでもある。

ZrH<sub>1.66</sub>の比例限は100°C以上では急速に減少した(Fig. 3)。これは恐らく温度上昇によって水素の易動度が上がり、水素格子が消滅するためである。400~500°Cでも $\delta$ 合金の比例限が明らかにあることから、この温度でも水素空孔が有効に転位の動きを制限している。

##### 4. 2 ( $\delta + \gamma$ )と( $\delta + \gamma + \alpha$ )水素化物の変形

100~200°Cでは、ZrH<sub>1.57</sub>, ZrH<sub>1.52</sub>, ZrH<sub>1.47</sub>の比例限が温度の上昇とともに下降し水素に依存しない(Fig. 2)。これらの現象は、( $\delta + \gamma$ )合金が同じ組成ZrH<sub>1.55</sub>の $\delta$ マトリックスを持ち、比例限が $\delta$ マトリックスの変形に主に支配されるという特徴と一致する。200°Cを超えたところで見られる比例限の小さなピークは( $\delta + \gamma$ )合金の相変化に関連するものと考えられる。約250°Cにおける( $\delta + \gamma$ )相から( $\delta + \alpha$ )相への変化や $\gamma$ 相の急速な溶解が報告されている。200°Cを超えたところで( $\delta + \gamma$ )合金の比例限が上昇するのは $\gamma$ 相が溶解することでできた $\delta$ マトリックス中の水素空孔が増加するためである。上昇の程度は水素濃度が小さいほど大きかったことは、 $\delta$ マトリックス中の水素空孔が降伏特性を支配するならば予想されることである。 $\gamma$ 相の溶解は、200°C以上で変形させた後、室温で歪んでいない $\gamma$ 水素化物片を含む( $\delta + \gamma$ )相が観察されたこととも一致する。ZrH<sub>1.27</sub>( $\delta + \gamma + \alpha$ )は360°C上で変形させた後にも、大きく歪んだ $\gamma$ 相が観察され、全ての $\gamma$ 相が溶解しなかったことを示している。 $\delta$ 相の状態は3相合金に関しては組成依存性を持つことがわかる(ZrH<sub>1.59</sub>以下)。

#### 4. 3 ジルコニウム水素化物の破壊

$\delta$ -ZrH<sub>1.66</sub>とZrH<sub>1.59</sub>に関して $\delta$ 相中のクラック形成はほぼ同じ応力レベルで起こる(Fig. 8)。 $\delta$ ジルコニウムが{111}面で劈開するならば、Strohが提唱している小角粒界の分離によるクラック核生成という{111}すべり面に関連するメカニズムが最も適当なようだ。クラック生成の直接観察はなされていないが、水素化物中では小角粒界は一般的である。

( $\delta + \gamma$ )合金の室温破壊応力の $\gamma$ 相体積依存性をFig. 9に示す。 $\gamma$ 相の体積割合が増加すれば、その大きさと水素化物同士の間隔が大きくなることが観察された。転位の重なりにより $\gamma$ 水素化物片がクラックの発生源になるならば、 $\gamma$ 相の割合増加とともに水素化物の間隔が増加すれば破壊応力は減少すると考えられ、Fig. 9の結果と相反する。Fig. 8に見られるように最終破壊応力よりもかなり低い応力でクラックが発生していることから、破壊応力の増加は $\gamma$ 相によってクラック成長が制限されることによるかもしれない。 $\delta$ 相内では $\gamma$ 水素化物片によってクラックが止められたり曲げられたりしていることも観察されている。 $\delta$ マトリックス中では $\gamma$ 水素化物は{100}へき面を持ち、 $\delta$ 及び $\gamma$ 相は{111}タイプであることから、クラックは $\gamma$ 水素化物を通過するときは伝播方位を変えなければならない。 $\gamma$ 水素化物はクラック伝播に対する抵抗となる双晶構造もとる。従って、 $\gamma$ 水素化物はクラック発生よりもクラックの伝播に対する障害としてより大きな効果を持つ。( $\delta + \gamma + \alpha$ )合金では $\alpha$ ジルコニウム相が $\gamma$ 相に比べて、 $\delta$ マトリックス中のクラックの伝播を制限する。

以上のことから、Fig. 8において、A-B領域ではクラックの発生と伝播が起き、比例限は塑性変形ではなくクラックの伝播とへき開により生じる。この現象はB-Cを通りCでの破壊まで続く。

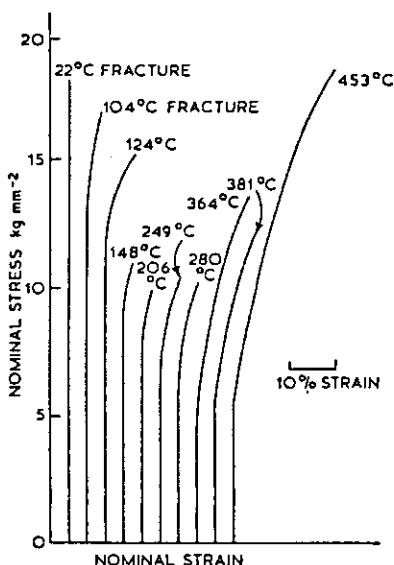


Figure 1 Nominal stress/strain curves for the compressive deformation of  $\text{ZrH}_{1.66}$  in the temperature range 22 to  $453^\circ\text{C}$ .

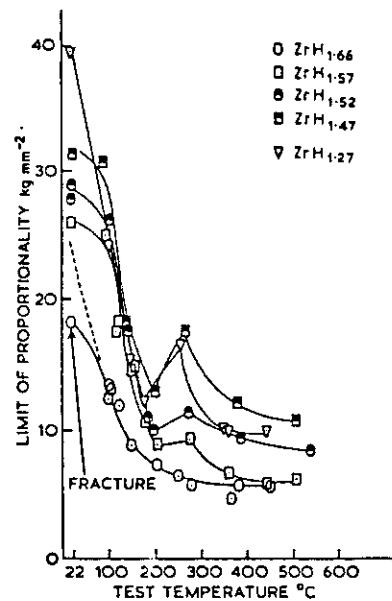


Figure 2 Temperature dependence of the limit of proportionality of  $\delta$ ,  $(\delta + \gamma)$  and  $(\delta + \gamma + \alpha)$  hydrides.



Figure 3 Planar slip lines in the  $\delta$  matrix of a  $\text{ZrH}_{1.57}$  specimen after 2.5% plastic strain at  $117^\circ\text{C}$ . Polarised light ( $\times 350$ ).

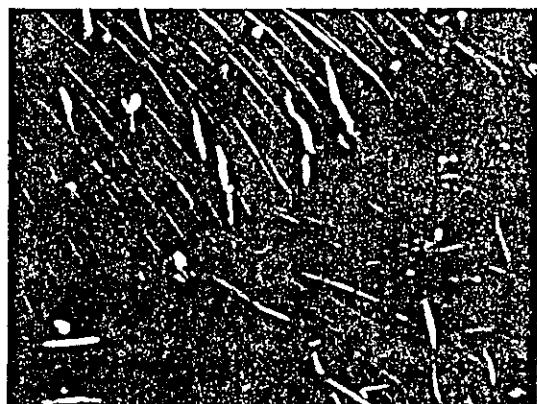


Figure 4 Distorted  $\gamma$  platelets in a  $\text{ZrH}_{1.57}$  specimen strained after 26% plastic strain at  $204^\circ\text{C}$ . Polarised light ( $\times 245$ ).



Figure 5 The surface of a  $\text{ZrH}_{1.27}$  specimen after  $\sim 6\%$  plastic strain at  $178^\circ \text{C}$  showing the  $\gamma$  platelets within the  $\delta$  grains, the  $\alpha$ -zirconium phase at the  $\delta$  grain-boundaries and localised slip bands ( $\times 177$ ).



Figure 6 Large distorted  $\gamma$  platelets on a  $\text{ZrH}_{1.27}$  specimen after  $11\%$  strain at  $360^\circ \text{C}$  ( $\times 111$ ).



Figure 7 The surface of a  $\text{ZrH}_{1.52}$  specimen after  $0.5\%$  strain at room temperature, showing a crack arrested in a  $\gamma$  platelet. Polarised light ( $\times 690$ ).

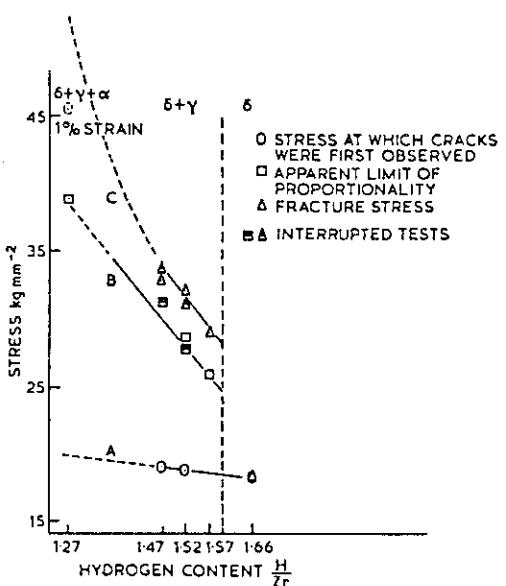


Figure 8 The fracture and deformation characteristics of  $\delta$ ,  $(\delta + \gamma)$  and  $(\delta + \gamma + \alpha)$  hydrides at room temperature.

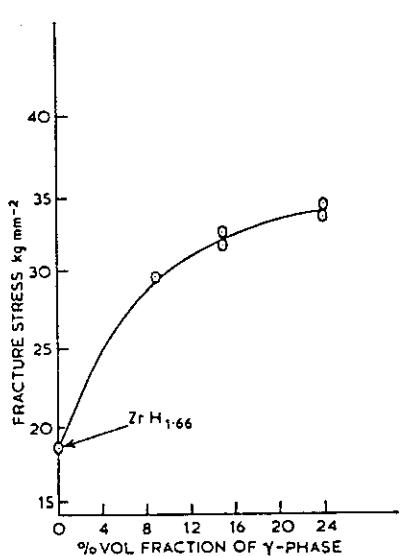


Figure 9 Influence of volume fraction of second-phase  $\gamma$  platelets on the room temperature fracture stress of  $(\delta + \gamma)$  alloys.

題名： $\beta$  急冷したジルカロイ-4被覆管の酸素脆化に及ぼす水素の影響

(Effect of Hydrogen on the Oxygen Embrittlement of Beta-Quenched Zircaloy-4 Fuel Cladding)

著者：S.L.Seiffert

出典："Zirconium in the Nuclear Industry," ASTM-STP 754 (1982) 302-328

## 概要

Zry被覆管の脆化を、仮想事故条件下で照射された軽水炉型燃料棒47本のPIEから得られたデータを基に評価した。熱的燃料挙動プログラム(Thermal Fuels Behavior Program)の一環として、INEL(アイダホ国立工学研究所)のPBF炉(Power Burst Facility Reactor)における15回の炉内実験で、照射済と未照射の燃料棒を試験した。膜沸騰条件は、数秒～約15分間維持され、被覆管のピーク温度は最も激しく酸化したZryで1315～ $\geq 2100\text{ K}$ であった。膜沸騰温度からの急冷は、試験条件に応じ $\beta \rightarrow \alpha'$ 相転移中約5～100K/sの速度で行った。

Zry-4被覆管では、 $\beta$ 相Zryの急速な酸化と試験前特性を越える水素化が見られた。健全なままの燃料棒における被覆管の脆化は、以前確立された酸素脆化基準と一致した。破裂燃料棒の破損領域にはマトリックスのPrior $\beta$ 相とふち部の析出 $\alpha$ 相が典型的な組織として観察された。破裂燃料棒の破損抵抗は、促進された水素吸収や、急冷( $\sim 100\text{ K/s}$ )時の $\beta$ 相転移及び $\alpha'$ 形態への水素吸収の影響に関係しているように思われる。

## 1. 実験

軽水炉タイプの試験燃料棒をPBF炉においてPCM(Power-cooling mismatch)条件下で照射した。試験燃料棒として、照射済(最大燃焼度16MWd/Kg)と未照射のUO<sub>2</sub>燃料と被覆管を用いた。未照射管(10.720D×0.61tmm)の水素濃度は、10wt.ppm以下であり、水素化物は周方向に析出する傾向にあった。照射管(9.950D×0.59～0.60tmm)の水素濃度は約40wt.ppmであった。

PBF試験は、出力補正と燃料棒コンディショニングの為の限界前熱流束(Pre-CHF)段階とCHFを達成するPCM試験から成る。これらの試験で、膜沸騰は炉出力と冷却水流速間のミスマッチを設定することにより得られ、冷却水圧力は1.5MPaに維持される。試験時の周囲冷却水入口温度は600Kであった。膜沸騰条件は数秒～約15分間続き、被覆管のピーク温度は最も激しく酸化したZryで1315～ $> 2100\text{ K}$ に達した。被覆管の加熱速度は一般に膜沸騰まで～50K/sであり、50～100K/sという冷却速度で～600Kの冷却水温度まで冷却する。試験の後、燃料棒は炉内試験ループから取り出される前に炉内で室温まで約0.02K/sの速度で冷却された。

## 2. 結果

## 2.1 一般的な結果

各試験燃料棒の試験条件、水素化及び酸化の様子等をTable 1にまとめた。この表からわかるように、膜沸騰条件での試験後破壊試験を行った45本の試験体のうち、PCM試

験で破損した試験体は14本であった。6本は膜沸騰中止前に炉内で破裂し、うち3本は急冷時に崩れた。5本が冷却後すぐ（炉停止後60～180秒以内）に炉内で破損した。試験後の遠隔ハンドリング時8本が壊れた。ただし、これには照射時に破裂した2本と急冷時に破損した3本が含まれる。塊状水素化により1本が炉内で破裂した。被覆管の照射効果は観察された脆化に対する因子ではない。

金属組織の1次相は、膜沸騰（高出力）領域内の $(\alpha + \beta)$ 2相とprior $\beta$ 相であった。金属-水反応による $\beta$ 相の急速な両面酸化により、酸素安定 $\alpha$ 相とZr酸化物の表面層が形成され、内面でのUO<sub>2</sub>-被覆管接触により、酸素安定化 $\alpha$ 相及びウランとZryの接触界面化学的相反応相が生成された。

35本の試験棒から得た被覆管試料で水素化が観察され、うち6本の被覆管の水素化は、膜沸騰時管壁の欠陥を通して燃料棒内へ水または水蒸気が侵入したため起こった水素吸収の結果であった。PCM試験以前に燃料中に存在する湿分は、観察された水素化の要因ではなかった。

## 2.2 水素量

多くの試験燃料棒から採取した代表的試料について、真空溶融定量分析を用い水素量の測定を行い、その結果をTable 1にまとめた。破損しなかった試験燃料棒の膜沸騰領域試料の水素量は40～390wt.ppmであった。破損燃料棒では、破損位置近くの領域での水素濃度は40～1020wt.ppmであった。

## 2.3 微小硬度

荷重100gを用いビッカース硬度(DPH)を測定した。PCM実験試料の硬度は、

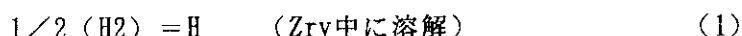
- ・受取のままの応力除去Zry(室温)で232～262DPH
- ・再結晶温度近くの920Kまで加熱された試料では～227DPHに減少
- ・920K近くで等軸 $\alpha$ 相構造になるまで再結晶した試料では～191DPHに急減
- ・ $(\alpha + \beta)$ 2相ミクロ構造(1105< T <1250K)を持つ試料では平均278DPH(一次マトリックス相としての連続 $\alpha$ または $\beta$ の相対割合に依存し $\alpha$ 相の割合の減少した連続 $\beta$ 相の材料はより高いDPHを持つ)
- ・T>1250Kから急冷後の完全変態( $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態)時には312～350DPHに増加
- ・酸素安定化 $\alpha$ 相の管内外表面では、平均約750DPH(最高値)
- ・Prior $\beta$ 相域へ拡った $\alpha$ 相侵入域では375～550DPH

となった。

試験燃料棒の被覆管の微小硬度は、Hobsonにより得られたZry-4被覆管についての炉外单一サイクルの等温水蒸気酸化試験時の結果(酸素安定化 $\alpha$ 相、 $\alpha$ 相侵入域、酸化したprior $\beta$ 相マトリックスの各相の硬さは、それぞれ536、455及び300DPH)と同等で、になった。

## 2.4 被覆管内水素の影響

$\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$  と  $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$  の相変態が起こる 1100 K より高い温度では、一般に、被覆管の速い酸化反応が起こる。高い試験温度での水素吸収により、冷却時被覆管の変態した母相 ( $\beta \rightarrow \alpha'$  + 水素化物) 中に特色のある Zr 水素化物構造が典型的に形成された。Zry 中の水素溶解反応には次式の関係があり、



水素の吸収は、主として炉冷却水または、水蒸気と被覆管外面腐食反応から起こる。

膜沸騰条件にさらされた Zry は、酸化反応から発生する水素の、ある割合のみを吸収する。しかし、欠陥を通じ侵入した冷却水による非流動（滞留）水蒸気に管内面が接触すると、被覆管の水素吸収が促進される。式 (1) による水素化は、水（または水蒸気）の供給が十分である場合にのみ抑制される。

未破損及び破損試験燃料棒の被覆管の析出水素は、燃料棒の膜沸騰領域で典型的に観察されたが、試験被覆管に生じたこのような水素化は個々に異なっている。

Fig. 1 に未破損被覆管の  $(\alpha + \beta)$  二相 Zry で典型的に観察された水素化の例を示す。ここに見られる水素化物は、2 相領域中の  $\alpha$  相境界に沿って析出した代表例である。水素化物を含む 2 相領域中の微小硬度は、197 ~ 235 DPH であった。

Fig. 2 には prior  $\beta$  相域内の分散水素化物を示す。 $\beta$  相 ( $\beta$  急冷状態) から析出した分散水素化物は、 $\alpha'$  相ハビット面に沿っているように思われ、prior  $\beta$  域内で接線方向、斜め方向及び半径方向の方針を示していた。

Fig. 3 に板状  $\alpha'$  相間及び prior  $\beta$  相粒界の水素化物を示す。板状  $\alpha'$  間に析出する水素化物は、prior  $\beta$  粒内の変態  $\alpha'$  相と関連するサブ構造に従い (Fig. 3(a)&(b))、また  $\alpha'$  相材料 (リム- $\alpha$ ) は、prior  $\beta$  相の粒界に位置していた (Fig. 3c)。このような  $\beta$  相領域の微小硬度は、210 ~ 223 DPH で、水素化が観察されない prior  $\beta$  相中より低かった。

Fig. 4 には被覆管内外面に  $(\alpha + \beta)$  2 相領域を有する非破損酸化被覆管の断面と  $(\alpha + \beta) / \beta$  境界近傍の析出水素化物を示す。水素化物は、健全及び破損試験棒の管内外面に形成されたが、外側の  $(\alpha + \beta) / \beta$  近傍及び内側の  $\beta / (\alpha + \beta)$  相境界に選択的に析出した。内外の 2 相領域は、成長する酸素安定化  $\alpha$  相と prior  $\beta$  相の間の薄い帯の様に見える。prior  $\beta$  相のミクロ構造は、編み目模様に見える相、平行板状の相及びマルテンサイト  $\alpha'$  相の混合体からなる。酸素安定化  $\alpha$  相の内外表面層近くに  $(\alpha + \beta)$  2 相の幅広帯が存在することから、この領域は被覆管肉厚方向の温度勾配と本来無関係に存在することがわかる。

Fig. 5 に  $\beta$  相からの急冷後の特異なミクロ構造を示す。管表面に形成される酸素安定化  $\alpha$  相が偏光で明確に示され、非常に細かいマルテンサイト  $\alpha'$  の針状物が prior  $\beta$  粒内に観察される。この被覆管の水素濃度は ~ 1020 ppm であった。明確な水素化を伴わずに高い水素濃度を示すことから、かなりの水素が各相中に溶解したままであるかあるいは、光顯では見えないような細かな水素化物として析出しているようだ。

## 2.5 脆化に及ぼすミクロ組織の影響

酸化したZry被覆管中で、変化したprior  $\beta$ に対する補足研究を行い、水素が影響する破壊抵抗の損失に関連するミクロ構造上の幾つかの特長を認めた。これらは、異常脆化を示した脆化試料を特長付けるものである。

Fig. 6に急冷時に貫通破壊をし、水素の影響が見られるZry被覆管の組織を示す。異常脆化した場合の急冷破壊は、炉内の多軸応力条件下での最大引張方向に対して垂直及び斜めの破損を示している。この図に示される斜め破損の例では半径方向に対してほぼ34度の角度で肉厚貫通クラックが発生した。典型的に観察されたその他の破損の角度は~57と64度であった。

Fig. 7に水素影響領域のSEM破面写真（水素濃度340 wt. ppm）を示す。粗大板状 $\alpha'$ と $\alpha'$ コロニーが結びついた段丘状表面（terraced surfaces）が見られ、破面には境界分離とリッジング（山と谷）を伴っている。

Fig. 8に水素の影響が見られるprior  $\beta$ 相域内の $\alpha$ 相析出を示す。析出水素化物が見られず、素地のマトリックスがこれといった特徴がなく広がっているのが変化した $\beta$ 構造の典型である。 $\alpha$ 相析出は、 $\beta$ 相中の酸素濃度勾配に従い、肉厚中央（図中、左側）に向かって減少する。prior  $\beta$ 粒内の $\alpha$ 相構造は、 $\beta$ 相内で肉厚中央に向けて非常に細くなる。

オーバーエッチングにより、変化した $\beta$ 相中のもうひとつの構造の詳細が明らかになった。Fig. 9に協調的あるいは非協調的な $\alpha'$ 相の整列を含む多くの変形体が観察される。酸素リッチな領域中に帯状析出物が見られる $\alpha$ 相ミクロ構造をFig. 9(a)と(b)に、マトリックス内の第二相粒子を横切るごく短い針状 $\alpha'$ 相をFig. 9(c)に示す。Fig. 9(a)を拡大したFig. 9(b)には、2次方位を有する短い針状物と交差する帯状の1次 $\alpha'$ 構造が見られる。針状 $\alpha'$ の核発生と交差はprior  $\beta$ のサブグレイン構造内で生じ、Fig. 9(c)に示されるように不連続に析出したりムー $\alpha$ と関連している。

Fig. 10に、板状 $\alpha'$ の列(a)とマトリックス相のサブグレイン構造(b)を示す破面のSEM写真を示すが、複雑な整列が見られる。サブグレイン構造は、境界分離とマトリックス中の再現性のある整列がないことから判別できる(Fig. 10(a))。境界分離は、短い板状 $\alpha'$ 相、リム $\alpha$ 及び段丘的に重なった板状片の存在により、破面中で明確に観察される。

Fig. 11(a)にリムー $\alpha$ と $\alpha'$ マルテンサイト中のミクロ析出物を示すが、ミクロ析出物は板状 $\alpha'$ 相とprior  $\beta$ の粒界を飾り、変化した $\beta$ 相のマトリックス相中に分散している。Fig. 11(b)には、マトリックス相中のミクロ水素化物析出を示すが、析出物は第2相介在物としての合金成分から表面レプリカに見られるような微小水素化物まで変化する。

以上、示された $\alpha$ のミクロ構造は、異常脆化したZryの乏しい破壊抵抗が板状相の粒間分離の結果であることを示唆する傾向にある。

## 3. 論議 – 脆化の評価 –

酸化したZryの水素化の影響は、微小硬度測定では被覆管における酸素による脆化から独立に区別することが出来なかった。しかし、酸化試料中の水素の存在を考慮すると、異

常脆化や欠陥試験燃料棒の破損のような酸素脆化の幾つかの問題を明らかにできると思われる。

PCM試験燃料棒の脆化を、酸化速度解析と炉外等温酸化研究で確立された破損しきい値基準を用いて評価した。PCM試験燃料棒の選択領域の解析結果をTable 1中にまとめた。解析に選択された領域は、膜沸騰試験時とその後健全のまま残った燃料棒における膜沸騰領域中最大の酸化をした軸方向位置と、炉内及び試験後ハンドリング時の破損部に近い軸方向位置に対応している。後者のいくつかの場合、予想されたより高い水素濃度と異常なミクロ組織が見られた。表面温度の推定は、Cathcartにより求められた酸化速度式と、二酸化ジルコニウム及び酸素安定化 $\alpha$ のミクロ組織上の相厚み測定値を用いて行った。残留 $\beta$ 相の厚さに相当する被覆管肉厚割合( $F_w$ )とモル%で表した被覆管等価反応相(ECR)を、脆化の評価のために表に含めた。残留相厚さの不確定さは、元の被覆管肉厚の0.5%と決定した。残留 $\beta$ 相の平均酸素濃度は計算コードBUILD5を用いた計算で求めた。健全及び破損試験燃料棒から採取した多くの被覆管試料の分析による水素量も表に示した。

$F_w$ の値は、酸化したままの被覆管肉厚を基に決められた。ECRの値は、反応相の測定値と完全に二酸化ジルコニウムに酸化され得るZryの割合を決めるためのZr-O系平衡状態図を基にした。Table 1に集約した炉内試験データの結果から、50%より大きい $F_w$ 値( $F_w \leq 0.5$ の場合に脆化すると予測)の試験燃料棒8本の破損は予測されなかった。しかし、試験後すぐに炉内で起こった燃料棒5本の破損は、 $F_w < 0.5$ で生じており、 $F_w$ 基準より予測可能であった。試験後、ハンドリング時に破壊した燃料棒3本の破損も $F_w$ 基準を基に予測可能であった。

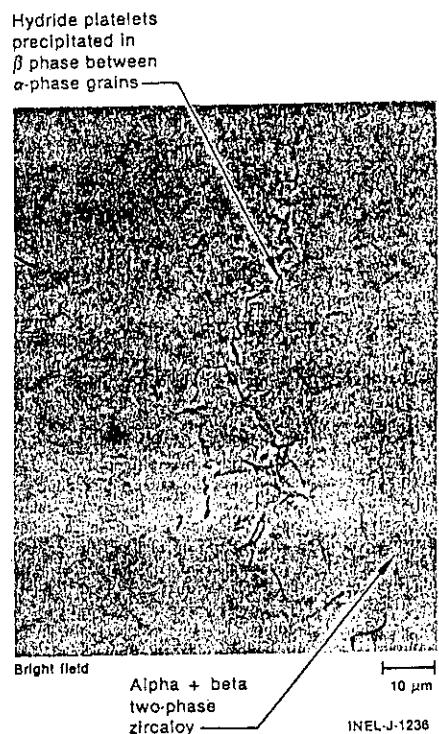
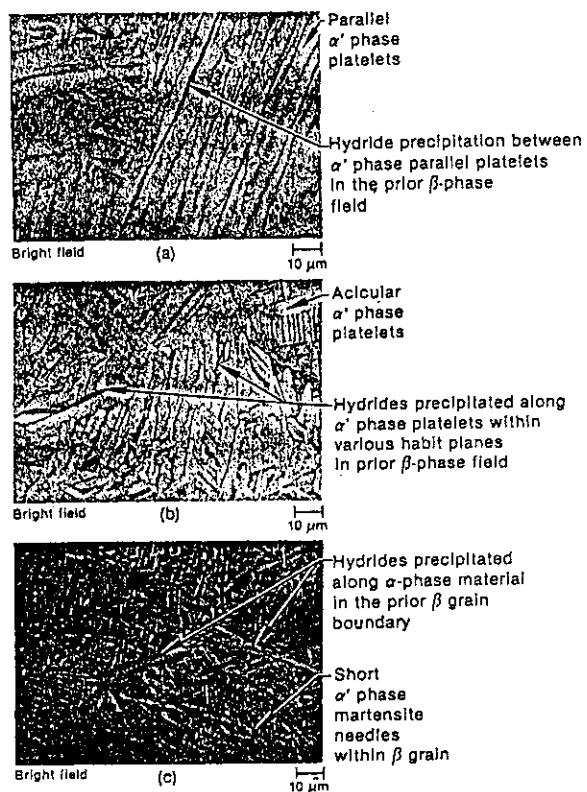
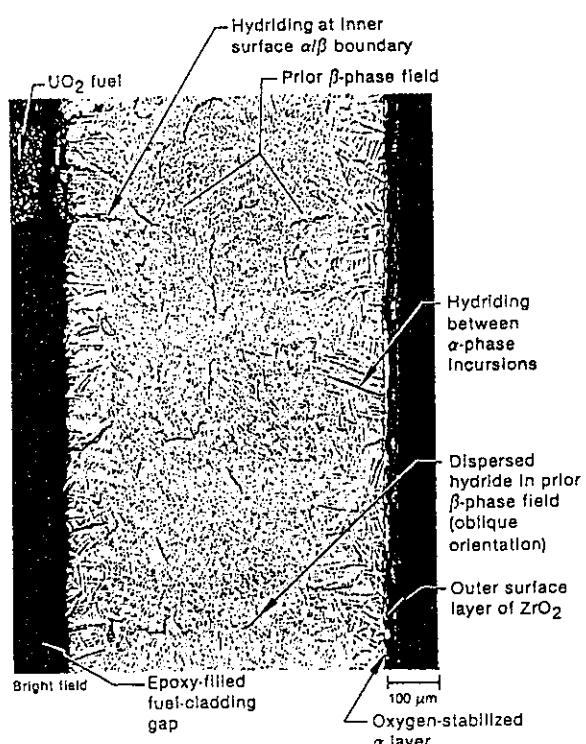
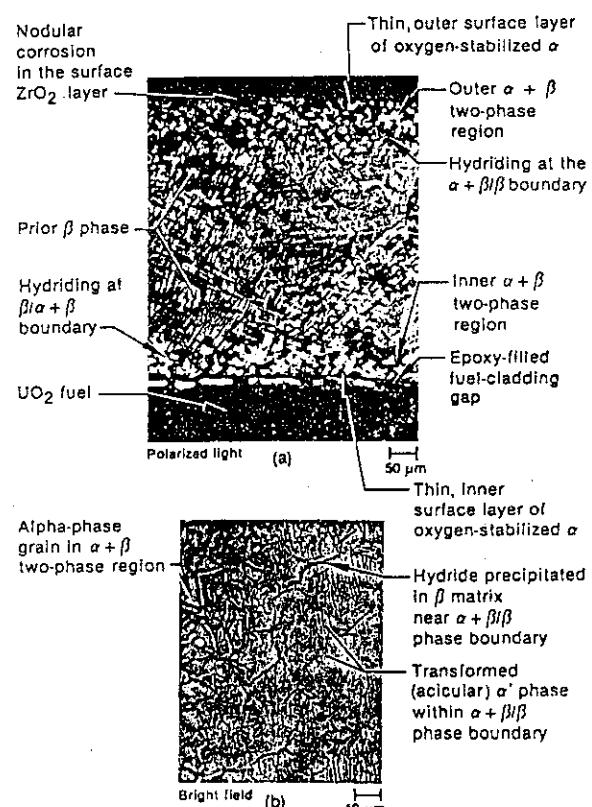
ECRの結果は $F_w$ の結果と一致していると思われる。8本の燃料棒破損(炉内6本と試験後ハンドリング時2本)は、しきい値より大きいECR値を有し予測可能であった。しかし、17%限界より下のECR値での8本の破損は予測不可能であり、同じ8本の破損が0.5% $F_w$ 限界を基準にしても予測不可能であったとの対応した。1本の燃料棒が炉内での塊状水素化により破損したが、両基準からは予測不可能であった。

炉内結果をPawel酸素脆化条件と比較したことがある。燃料棒破損に関するデータは、3本の例外を除き、Pawelより規定された脆化に対する限界条件の中で説明された。Pawel脆化条件に適合しなかった3個のデータ点は、膜沸騰下で運転され被覆管の破裂を生じた場合と試験後ハンドリング時に破損した場合の2本の試験燃料棒のものであった。脆化は明らかに高温からの急冷時ではなく(熱衝撃破損ではない)、室温でのハンドリング時に起こった。これらの燃料棒から採取した被覆管の水素濃度範囲は、1本燃料棒の破壊位置近傍における~340 wt. ppmから、もう1本の燃料棒の1020 wt. ppmまでであった。ChunK&Kassnerは、水蒸気酸化時の被覆管による水素吸収効果を考慮した室温における脆化基準を提案している。 $\beta$ 相中の平均酸素量(wt. %)の計算値と残留しているprior $\beta$ の量(Table 1に集録)を用いたPCM試験結果の評価をすると、ChunK&Kassner脆化基準は被覆管による水素吸収を考慮して作られているが、全ての被覆管破損がこの脆化基準により予測可能ではない事がわかった。これらの結果は、破損燃料棒データのみに関してFig. 12に示される。急冷時の熱衝撃にたえる能力と試験後ハンドリングに耐える能力を基準

にすると、3個の急冷破損と3個のハンドリング破損がそれぞれ予測された。急冷時の熱衝撃にたえる能力基準では、もし $\beta$ 相の酸素量が<0.9%でありそのprior $\beta$ 相肉厚が>0.1mmであれば、破損は予測されない。また、もし $\beta$ 相の酸素量がく0.7wt.%でありprior $\beta$ 相の肉厚が>0.3mmであれば、破損は予測されない（ただし、0.3J衝撃破損限界想定する）。しかし、5個のハンドリング破損がChunK&Kassner基準によっては予測されなかった。このうち2個のハンドリング破損は、典型的な酸化であった。また、他の3個のハンドリング破損は、変化したprior $\beta$ 相を含み且つ異常に脆化した被覆管で起こった。異常な脆化を示す試料の水素量は、通常300ppmを越えていた。

#### 4. 結論

- (1) 膜沸騰下で使用された試験燃料棒から金属組織的に調べられた $\beta$ 急冷被覆管は、試験前特性を越える種々レベルの水素化を示した。典型的な形態として、水素化物は分散しprior $\beta$ 中で結晶学的に再配位した。酸素と水素による効果を直接区別することは、微小硬度測定からは出来なかった。
- (2) 燃料棒の内部に水蒸気が侵入したまま膜沸騰条件で破裂試験燃料棒を使用すると、変化したprior $\beta$ 相ミクロ構造が生じ、これは急冷時にかたまりのまま相転移した。この相転位は、促進された水素吸収の影響を示唆している。水素影響領域のミクロ構造、微小硬度及び脆化特性は、いろいろな $\beta$ 急冷相中の水素の存在が、ある酸化条件下のZryの破壊抵抗を考察する場合の重要な因子であり得ることを示した。
- (3) Zry被覆管の脆化は破裂被覆管を含む2本の燃料棒を除き、Pawelにより提案された $\beta$ 相中の酸素量に基づく室温脆化基準にほぼ合致することがわかった。これら2本の燃料棒は、同様の酸化条件下で使用される健全燃料棒よりも大きい範囲まで脆化した。この異常脆化は、滞留水蒸気条件からの加速水素吸収と共にprior $\beta$ 相の変化したミクロ構造と関連していた。異常脆化したZryの水素量は、通常300ppmより大きかった。
- (4) ChunK&Kassnerにより作られた室温破損しきい値基準（酸化Zryによる水素吸収の考察に基づくもの）を用いる脆化の評価は、全ての破損が予測可能ではないことを示した。典型的な酸化被覆管における2本のハンドリング時破損は予測されなかった。ChunK&Kassnerの基準により予測されなかった他の3本のハンドリング時破損は、 $\beta$ 相中の酸素量を基にした基準によっても破損が予測されなかった2本の破損燃料棒と同じものであり、ある種の変化したprior $\beta$ 相を含んでいた。

FIG. 1—Hydride precipitation in the ( $\alpha + \beta$ ) two-phase field of the Zircaloy cladding.FIG. 3—Hydriding precipitation between  $\alpha'$ -phase platelets and along prior  $\beta$  grain boundaries in oxidized Zircaloy cladding.FIG. 2—Dispersed hydriding within the prior  $\beta$ -phase field.FIG. 4—Oxidized cladding in an intact test rod with ( $\alpha + \beta$ ) two-phase regions at the outer and inner cladding surfaces (a), and hydride precipitation near the  $\alpha + \beta/\beta$  boundaries (b).

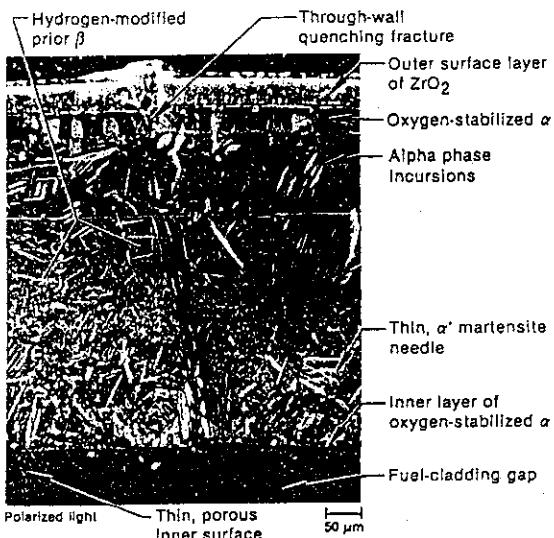


FIG. 5—Zircaloy cladding quenched from the  $\beta$ -phase exhibiting a modified microstructure (1020 weight ppm hydrogen). INEL J-1234

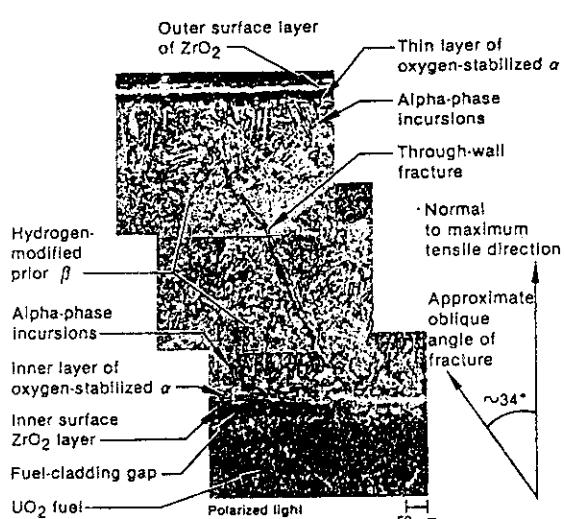


FIG. 6—Hydrogen-affected Zircaloy cladding exhibiting a through-wall quenching fracture.

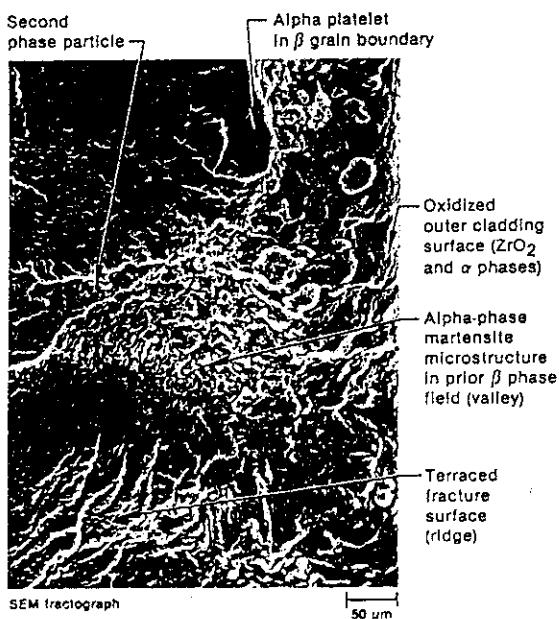


FIG. 7—Scanning electron micrograph of a fracture surface (340 weight ppm hydrogen) in the hydrogen-affected region of the cladding.

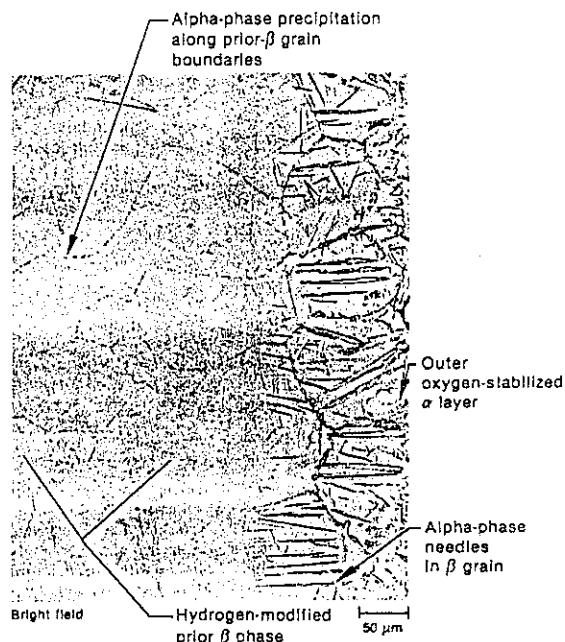


FIG. 8—Alpha-phase precipitation within the hydrogen-modified prior  $\beta$ -phase field.

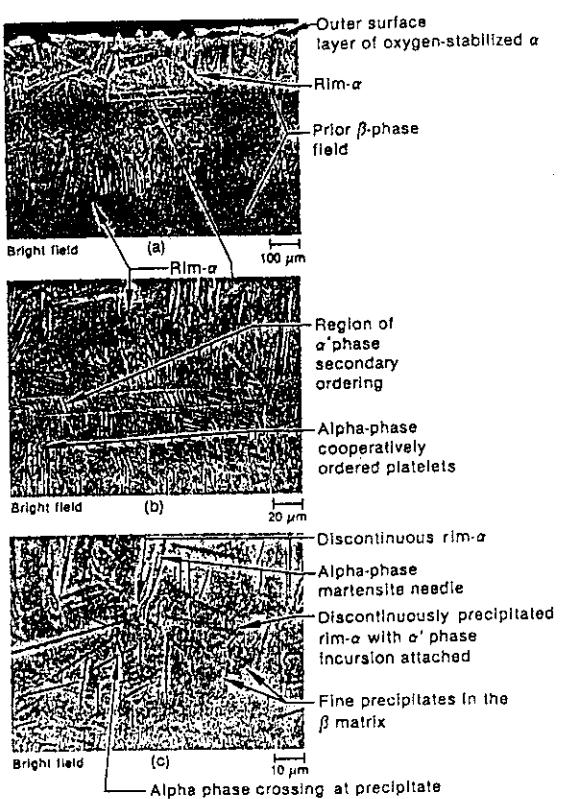


FIG. 9—Alpha-phase microstructures exhibiting band-like precipitation (cooperative ordering) in the oxygen-rich region, (a) and (b), and very short α' needle crossings at second-phase particles within the matrix (c).

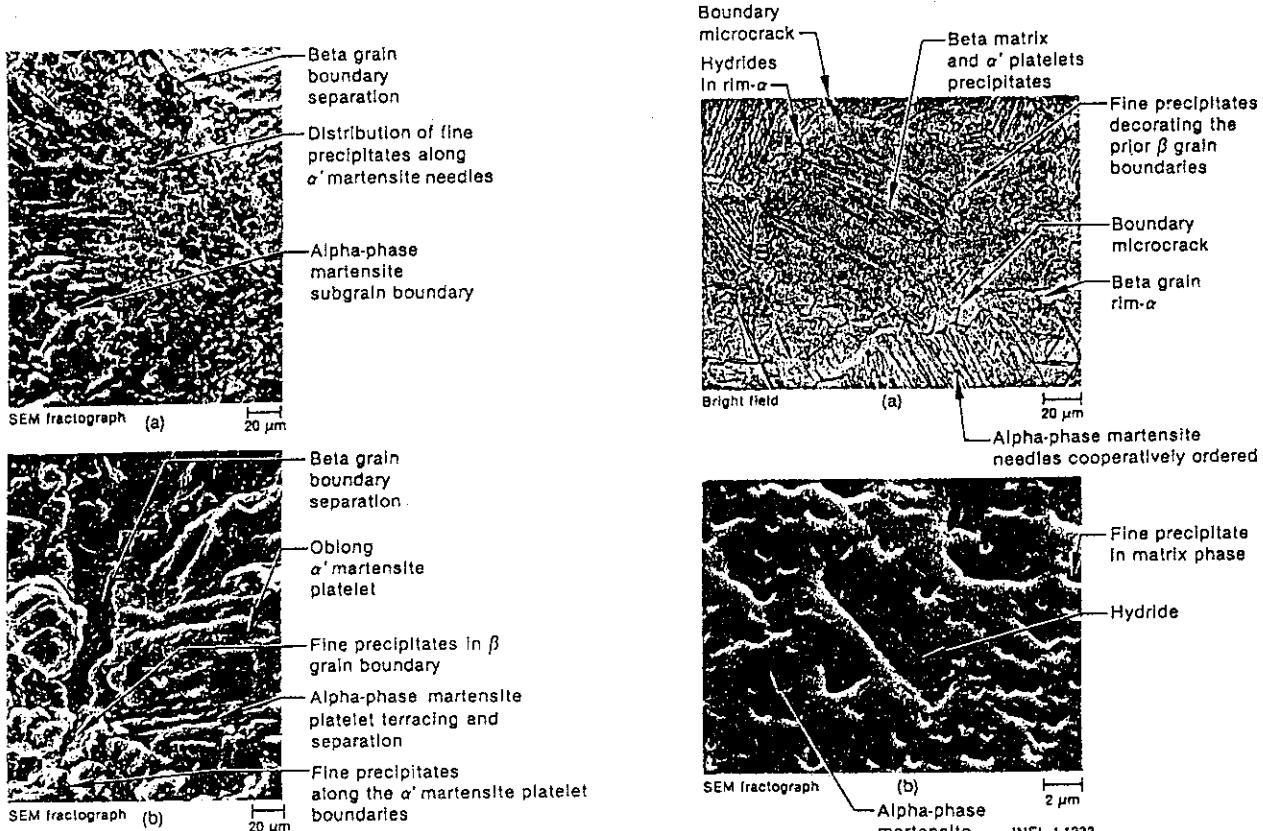


FIG. 11—Fine precipitation in the rim- $\alpha$  and associated  $\alpha'$ -martensite (a), and fine hydride precipitation in the matrix phase (b). INEL-J-1233.

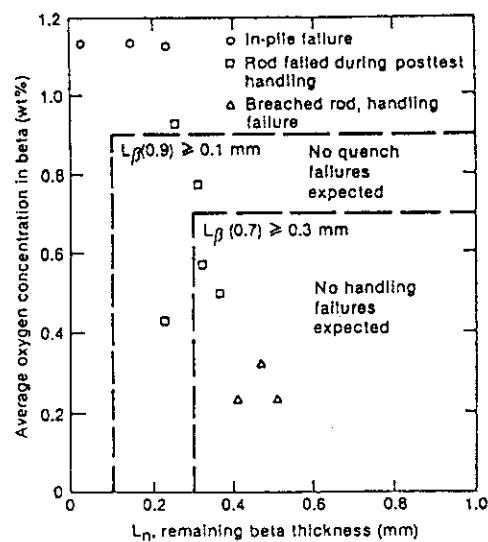


FIG. 12—Failed rod embrittlement comparison with criteria for thermal-shock failure,  $L_B(0.9)$ , and room temperature handling failure,  $L_B(0.7)$ .

TABLE I—*Hydrogen and oxidation histories of embrittled PCM test rods.*

Rod	Cladding	Fuel	Cladding Wall Thickness, mm	Exposure Time in Film Boiling, s	Isothermal Effective Cladding Temperature, K	Elevation From Bottom of Fuel Stack, m	$F_{\alpha}$ , %	Equivalent Cladding Remained, %	Remaining Prior $\beta$ Thickness, mm	Average Oxygen Concentration in the $\beta$ -Phase, wt%	Cladding Gas S. Elevation from Bottom of Fuel Stack, m	Hydrogen Content, ppm	Rod Failure
UTA-004	unirradiated	unirradiated	0.61	345	1740	0.581	3	27	0.020	1.14	...	...	rod failed in-pile 60 s after shutdown
UTA-004	unirradiated	unirradiated	0.61	300	1575	0.505*	54	11	0.317	0.57	...	...	rod failed in-pile 60 s after shutdown
UTA-005	unirradiated	unirradiated	0.61	39	1410	0.567	93	2	0.570	...	...	...	intact rod
UTA-006	unirradiated	unirradiated	0.61	78	1450	0.768	97	2	0.591	...	...	...	intact rod
UTA-007	unirradiated	unirradiated	0.61	180	1480	0.663	79	6	0.471	0.31	...	...	intact rod
UTA-008	unirradiated	unirradiated	0.61	101	1600	0.533	71	7	0.403*	0.37	...	...	intact rod
A-0014	unirradiated	unirradiated	0.61	57	1450	0.623	90	3	0.553*	0.19	...	...	intact rod
A-0015	unirradiated	unirradiated	0.61	17	1640	0.483	84	4	0.502	0.27	...	...	intact rod
A-0021	unirradiated	unirradiated	0.61	26	1580	0.425*	88	6	0.509	0.23	0.441	340	in-reactor breach, and fracture during posttest handling
UTA-0014	unirradiated	unirradiated	0.61	55	1475	0.600	87	4	0.530*	0.20	...	...	intact rod
UTA-0015	unirradiated	unirradiated	0.61	67	1625	0.606	72	7	0.426	0.39	...	...	intact rod
UTA-0016	unirradiated	unirradiated	0.61	136	1490	0.667	78	6	0.460	0.30	0.667	50	intact rod
A-0017	unirradiated	unirradiated	0.61	116	1505	0.629	78	5	0.462	0.31	0.797	180	intact rod
IE-001	unirradiated	unirradiated	0.59	70	1690	0.482	57	14	0.337*	0.53	...	...	intact rod
IE-001	unirradiated	unirradiated	0.59	288	1630	0.597*	41	16	0.231	1.13	...	...	rod failed in-pile 80 s after shutdown
IE-005	irradiated	unirradiated	0.59	37	1410	0.794	94	2	0.554	0.16	...	...	intact rod
IE-007	irradiated	irradiated	0.59	48	1860	0.501*	22	24	0.140	1.14	...	...	rod failed in-pile 180 s after shutdown
IE-008	irradiated	irradiated	0.59	20	1540	0.559	90	3	0.530	0.22	...	...	rod breached in-pile due to massive hydriding <sup>4</sup>
IE-009	irradiated	irradiated	0.59	60	1270	0.565	93	2	0.553	0.14	...	...	intact rod
IE-010	irradiated	irradiated	0.59	79	1640	0.559	56	16	0.332*	0.49	...	...	intact rod
IE-011	irradiated	unirradiated	0.62	94	1760	0.592	75	11	0.468*	0.82	0.573	120	intact rod
IE-012	irradiated	unirradiated	0.62	75	1380	0.580	92	2	0.575	0.18	...	...	intact rod
IE-013	unirradiated	unirradiated	0.59	87	1520	0.592	75	8	0.445*	0.28	0.573	50	intact rod
IE-014	unirradiated	irradiated	0.59	91	1440	0.598	85	6	0.505*	0.22	...	...	intact rod
IE-015	irradiated	irradiated	0.59	84	1750	0.584*	47	16	0.230	0.43	...	...	rod failed during posttest handling
IE-016	irradiated	irradiated	0.59	36	1920	0.539*	45	17	0.250	0.93	...	...	rod failed during posttest handling
IE-017	irradiated	irradiated	0.59	71	1540	0.578	78	6	0.464*	0.31	0.571	390	intact rod
IE-018	irradiated	irradiated	0.59	78	1620	0.595	63	9	0.375*	0.42	...	...	intact rod
IE-019	irradiated	unirradiated	0.60	44	1700	0.502*	73	9	0.432	...	0.511	1020	in-reactor breach, and fracture during posttest handling
IE-019	irradiated	unirradiated	0.60	44	1590	0.571*	82	8	0.472	0.32	...	...	in-reactor breach, and fracture during posttest handling
IE-019	irradiated	unirradiated	0.60	76	1535	0.625*	74	12	0.410	0.23	...	...	in-reactor breach, and failure during posttest handling
IE-020	irradiated	unirradiated	0.60	56	1700	0.568	58	10	0.337	...	0.543	40	intact rod
IE-021	irradiated	unirradiated	0.61	31	1840	0.527*	62	10	0.367	0.50	0.514	60	rod failed in-pile 90 s after shutdown, and handling fracture
IE-022	unirradiated	unirradiated	0.61	31	1940	0.495*	50	16	0.310	0.77	0.482	300	rod breached in-pile 90 s after shutdown, and handling fracture
201-1	unirradiated	unirradiated	0.61	895	1690	0.670	1	24	0.0*	...	<	360	in-pile breach and failure during film boiling
205-1	unirradiated	unirradiated	0.62	665	1700	0.580	1	28	0.0*	...	...	...	rod failed in-pile at ~500 s in film boiling
205-3	unirradiated	unirradiated	0.62	165	1500	0.680	75	7	0.437*	...	0.68	~50*	intact rod
205-4	unirradiated	unirradiated	0.62	...	1850	0.680	61	10	0.387*	...	0.68	43	rod failed during posttest handling
205-5	unirradiated	unirradiated	0.62	135	1540	0.680	74	7	0.466*	...	0.68	29	intact rod
205-6	unirradiated	unirradiated	0.62	45	1300	0.780	90	2	0.559*	...	...	...	intact rod
205-8	unirradiated	unirradiated	0.62	310	1750	0.68	16	21	0.110*	...	...	...	rod failed in-pile at 250 s in film boiling

<sup>\*</sup>Fracture location.<sup>†</sup>Width of the remaining  $\beta$ -phase was determined on the basis of the original wall thickness.<sup>‡</sup>Cladding specimens analyzed were taken from rod fragments within the high power region of the test rod.<sup>§</sup>Failure not attributed to PCM conditions.<sup>\*\*</sup>Value of the content estimated metallurgically.

## 題目：ジルコニウムとその合金における水素化物と遅れ水素破壊

( Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys )

著者：D.O.Northwood and U.Kosasih

雑誌名：International Metals Reviews, 1983, Vol.28, No.2, p.92

概略

本報告は、ジルコニウム及びその合金中の水素、水素化物、遅れ破壊についてのレビューである。溶解温度や冷却速度、作用応力や残留応力といった因子が、水素化物の形態や方位に大きな影響を与えるとされている。作用応力に垂直に配位し形態が連続した板状になるときが、最も有害な水素化物の形態であることが示されている。水素による遅れ破壊のメカニズムはこの5年間でかなり理解されてきたが、その過程をよりよく理解するために更なる研究が必要である。このレビューでは、原子炉圧力管の遅れ破壊の実際のケースを議論しまとめを行うとともに、商業炉で再びこの現象が起こらないような対処法を示す。

## 1. 構成

- ・はじめに
- ・水素化物（固溶度、Zr-H系、 $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ -水素化物と $\alpha$ 相中の溶解度）
- ・水素化物の相や形態に及ぼす熱処理などの影響（異なる相の形成、水素化物の形態と分布）
- ・水素化物に対する照射の影響
- ・ジルコニウムの水素化法
- ・機械的性質の及ぼす水素化物の影響
- ・ジルコニウム中の水素の拡散
- ・板状水素化物の方位
- ・水素誘起遅れ破壊（HIDC）
- ・圧力管におけるクラッキング（金属学的、機械的方法によるコントロール）
- ・まとめ

以下は機械的性質に与える影響や水素脆化に関する部分の抜粋である。

## 2. 水素の固溶と水素化物

ジルコニウムやその合金中の水素の固溶度は、拡散平衡、ディラトメトリ（膨張）、内部摩擦、金相などを用いて調べられている。原子力分野で用いられている合金に含まれている微量元素や微細構造には影響されない。Kernsらによればジルコニウム、Zry-2、Zry-4中の水素の固溶度は、

$$C_s = 1.2 \times 10^5 \exp(-35.8/RT) \quad R = 8.314 \text{ kJ/mol}$$

で表される。

Fig. 1 に Zr-H 2元系状態図を示す。この系には $\alpha$ -Zr (hcp)、 $\beta$ -Zr (bcc) に加えて、2つの安定な水素化物 $\delta$ 相 (fcc) と $\epsilon$ 相 (fct)、準安定な $\gamma$ 相 (fct) が存在する。 $\gamma$ 相の組成はほぼ ZrH であり、固溶温度から急速に冷却すると形成される。冷却速

度が大きいほど $\delta$ 相に対する割合が大きくなる。

### 3. 水素化物の形態と分布

水素化物の影響は、ジルコニウム内に占める体積割合だけではなく、分布形態、特に、作用応力や残留応力に関連してその方向が重要となる。すなわち、応力に対して水素化物が垂直になる場合に最も延性が低下する。当初無害な方向に析出していた水素化物が、再溶解時に応力が加わり移動して有害な方向に向くこともある。水素化物の移動に関して、底面 (basal plane) の軸が応力方向と一致した場合のみに水素化物の移動が起こること (Zr-2.5Nbに対する熱サイクル試験)、冷間加工度を上げたり粒径を小さくすると応力による移動の程度が大きくなること、移動は応力のかかる時間には鈍感であり溶解温度が高い場合に移動が起きやすいため、移動の起こる応力の大きさにはしきい値があることなどが示されている。水素化物間の距離はジルコニウム合金の脆化の程度に影響を与えるが、( $\delta + \gamma$ ) 相中の $\gamma$ 相の体積割合が増すと析出物の間隔が増加する。また、こま切れに析出した場合よりも、長い板状に析出した場合の方が機械的性質には有害であるとされる。

析出形態に及ぼす冷却に影響として、

- ・固溶温度から急速に冷却すると水素化物の分布はランダムになる。
- ・水素濃度が下がれば水素化物の大きさは小さくなる。
- ・水素濃度と固溶温度からの冷却速度を下げれば、 $\delta$ -水素化物の割合が大きく $\gamma$ の割合が小さくなる。
- ・水素濃度が低い場合、冷却速度が大きければ、 $\delta$ 相よりも $\gamma$ 相が生じやすい。

ことが調べられている。

このほか各水素化物相と析出の特徴として、

- ・室温では ( $\gamma + \delta$ ) 水素化物の破壊応力は、 $\gamma$ 相の体積割合とともに増加する。これは $\gamma$ 水素化物がクラック伝播に対して抵抗となる双晶構造をとるためである。
- ・しかし、水素化物濃度が低い場合には、 $\gamma$ 相は材料を脆化させる効果を持つこともある。
- ・粒界や粒内にネットワーク状に板状水素化物ができると、 $\gamma$ 相でも $\delta$ 相でも脆化の原因となる。
- ・冷却速度が小さくなったり水素濃度が大きくなると、粒界水素化物の割合が大きくなる。

が挙げられる。

### 4. 水素化物の機械的性質への影響

一般的に水素化物はジルコニウム合金の強度を増加させる。(ただし、非常に純粋なジルコニウムを固溶温度から急冷した場合等、例外もある。) 強度の上昇は分散硬化によるものであり、水素濃度 400 ppm 程度で最大引張強さを示し、その後脆化のために再び減少する (Fig. 2)。

水素による強度の上昇より、むしろ水素による脆化の方が大きな問題であり関心が持た

れる。板状の水素化物はランダムに並ぶこともあるが、方向性を持って並ぶこともある（Fig. 3）。しかも、水素化物が応力に垂直に並んだ場合は材料の延性に大きな影響を与える（Fig. 4）。温度の上昇に伴い水素の影響は小さくなる。Fig. 5 に示すように、水素濃度 200 ppm 以下の試料では、試験温度 200 °C 以上で延性に与える水素の影響はなくなつた。

水素化物の大きさも機械的性質に影響を与える。水素濃度が同じとき、単位水素化物の大きさが大きいほど、材料の水素脆化の程度は大きい。Fig. 6において、生じる水素化物の大きさは、急冷では小さく炉冷では大きくなることから、水素化物の大きさの効果が確かめられる。変形速度を上げた場合も、水素化物の効果がより顕著になる（Fig. 7）。

以上をまとめると、脆化の程度を大きくする因子として、①温度が 200 °C 以下であること（水素濃度 < 200 ppm として）、②水素濃度が高いこと、③単位水素化物が大きいこと、④応力軸に対して垂直に水素化物が並ぶことが、示された。

## 5. 水素誘起遅れ破壊 (HIDC)

HIDC は CANDU 炉の Zr-2.5Nb 壓力管で見られた破壊現象であり、水素吸収と応力の組み合わせにより徐々に進行する。HIDC が起こるためにには、基本的に応力に対して水素化物が垂直に向くことと低温（炉停止）時に溶解度を越える水素が存在することが必要である。これによって発生したクラックが、応力によるクラック先端への水素の拡散、水素の析出と水素化物の破壊、延性の比較的高いマトリックス中でのクラックの停止という現象を繰り返しながら進展する。水素化物の韌性、クラック先端への水素原子の流れ、クラックの伝播速度に関する詳しい研究が行われている。例えば、冷間加工 Zr-2.5Nb 中のクラック伝播はアレニウス依存性を示すこと（Fig. 8）が判明している。

クラック先端へ析出する析出物は、 $\gamma$ -水素化物とする研究もあれば  $\delta$  水素化物とする研究もある。また、クラックの進行は、水素化物 /  $\alpha$ -Zr 界面ではなく水素化物中であることが示されている。

Zr-2.5Nb 合金製圧力管の場合、クラッキングの感受性を減少させる方法として以下の点が挙げられる。

- ・ 残留応力を減らす。
- ・ 酸素濃度コントロールを厳しくする。（900 ~ 1300 ppm）
- ・ クラック開始可能点を減少させる。例えば、内面を滑らかにするために管内面を酸洗う。
- ・ （停止中も）炉は高温に保ち、水素を溶解させておく。
- ・ 炉を停止させるときは、できるだけ早い冷却速度とする（実現は疑問）。
- ・ 300 °C における最高引張強度を  $507.0 \text{ MN m}^{-2}$  を越えないようにする。
- ・ 最高電気抵抗を  $54.7 \Omega \text{ cm}^{-1}$  を越えてはならない。
- ・ 管製造による欠陥を 0.127 mm 以下とする。

## 6. まとめ

- (1) 水素の固溶限は(原子力分野で用いられているような合金中の)微量元素や微細構造の差にはほとんど影響されない。
- (2) ジルコニウムの水素化物の性質、特に、 $\gamma$ -水素化物については良く調べられているが、生成条件や安定条件は研究の余地がある。
- (3) 冷却速度を増加させたり水素濃度を増加させると、 $\gamma$ -水素化物/ $\delta$ -水素化物比は増加する。
- (4) 水素化物間の距離は、ジルコニウム合金の機械的性質に影響を与える。
- (5)  $\alpha$ -Zrマトリックスで水素化物が形成される時にできる転位はメモリ効果を作り出し、その位置で再び水素化物が析出する。
- (6) 水素化物の再配位は、応力と温度に敏感であるが、応力の作用する時間には鈍感である。
- (7) 水素化物形成やクラックの速度は、 $\alpha$ 相に働く応力に影響される水素の拡散速度に依存する。
- (8) ジルコニウム水素化物は150°C以上でも延性を示さないが、 $\alpha$ -Zrマトリックスの延性が上昇する。
- (9) 水素化物の割れは水素化物内で起こり、水素化物/ $\alpha$ -Zrマトリックス界面では起きない。
- (10) Zr-2.5Nbでは、2段階のクラック成長速度が観察された。一定応力の下でのクラック速度の温度依存性はアレニウスの関係で示され、見かけの活性化エネルギーは42 kJ/molであった。
- (11) Zr-2.5Nb合金は高強度であるためにZry-2よりも遅れ破壊に対する感受性が高い。

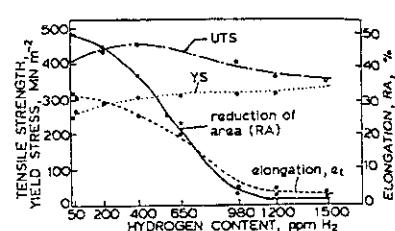


Fig. 1 Effect of hydrogen content on tensile properties of Zircaloy-4 (Ref. 109)

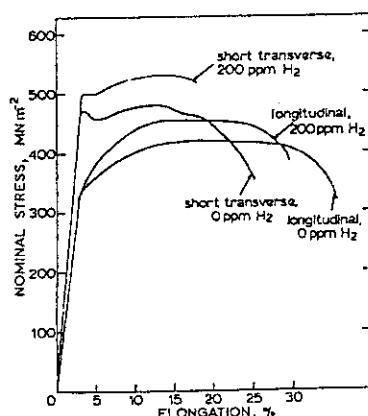


Fig. 3 Typical load-elongation curves for annealed Zircaloy-2 tested at room temperature.  
Normals to hydride platelets were in short-transverse direction

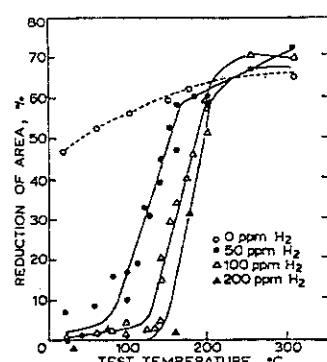
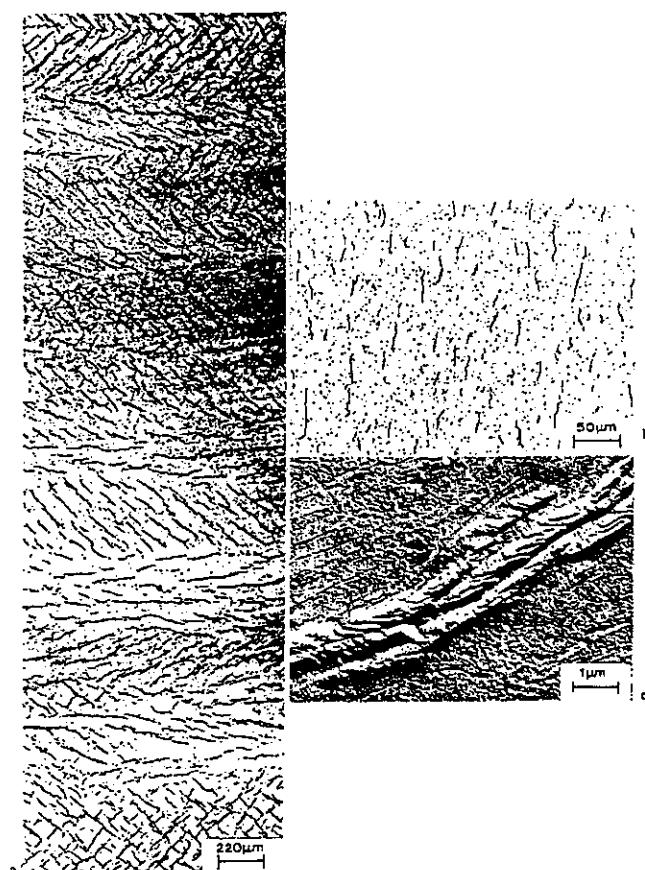


Fig. 4 Reduction of area as function of test temperature and hydrogen concentration for cold-worked short-transverse tensile-test specimens<sup>72</sup>



a hydride orientation observed on transverse section through wall of pressure tube, viewed in optical microscopy; b hydrides viewed in optical microscopy, example of highly oriented platelets; c composite structure of hydrides in transverse section; replica TEM

Fig. 2 Form of hydride platelets in quenched and aged Zr-2.5Nb (Ref. 110)

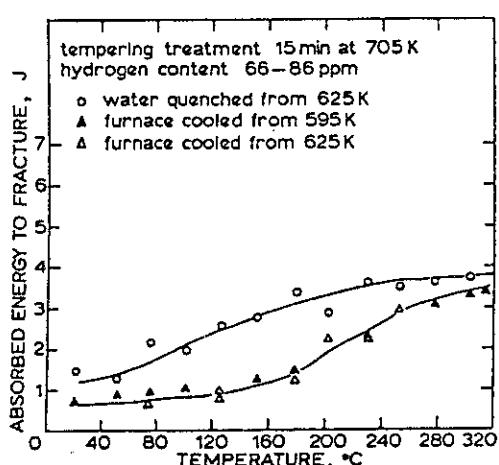


Fig. 5 Impact properties of unirradiated tempered 25.5% cold-worked Zircaloy-2 subsize specimens<sup>113</sup>

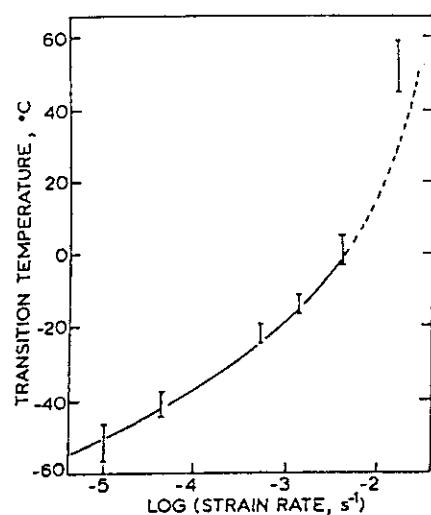


Fig. 6 Effect of strain rate on fracture transition temperature in bend specimens; hydrogen concentration in specimens 100 ppm (Ref. 77)

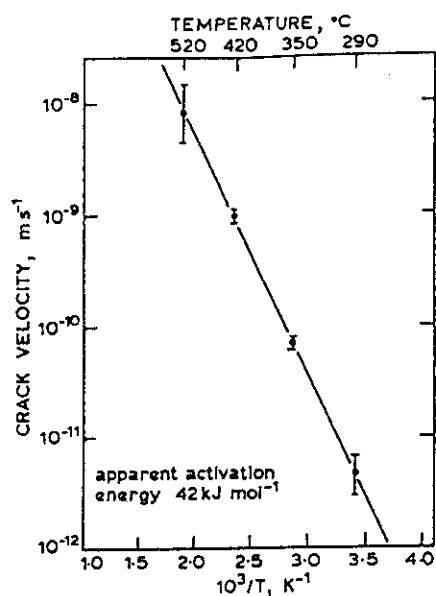


Fig. 7 Effect of temperature on crack velocity in cold-worked Zr-2.5Nb (Ref. 130)

## 題目：高照射量まで照射したジルカロイ-4の機械的性質に対する照射と水素化の影響

(Effects of irradiation and hydriding on the mechanical properties of Zircaloy-4 at high fluences)

著者：Anand M. Garde

雑誌名："Zirconium in the nuclear industry," ASTM STP 1023 (1989)p.548

概略

水素を吸収した照射ジルカロイ-4に対する引張試験とバースト試験を行った。変形温度は298~673K、照射量は $7 \sim 12 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$  ( $> 0.821 \text{ MeV}$ )、水素濃度50~400ppmであった。低い照射量と水素濃度でも顕著な伸びの減少が見られた。伸びは全般的に小さいが、破面観察では延性的であることが示された。高温で変形させた試料で局所的な変形帯が見られた。主に573~623Kの間で不均一な変形帯が見られたが、このことは高照射ジルカロイ中で転位のチャンネリングが見られたという文献の観察結果と一致する。照射焼き鈍し硬化は、573~623Kの間で見られた。水素化物のへき面(habit plane)と約600Kで生じる転位チャンネルの方位が基底面に近いことから、固溶度を越えた水素を含み高い照射量まで照射したジルカロイでは転位チャンネル内で水素化物が破壊するようだ。照射したジルカロイの約600Kにおける変形に関して、転位チャンネル内で水素化物が破壊することから始まる破壊メカニズムを提唱する。このメカニズムは、最近の照射したジルカロイの機械的性質に関する文献データと矛盾のないものである。合金開発は照射量が多くなった場合でも延性を保つものを目指すべきである。

## 1. 実験方法

試料はジルカロイ-4製の燃料被覆管と案内管であり、初期水素濃度は15ppm以下であった。被覆管は冷間加工+応力除去処理、案内管は再結晶処理を施した。基軸密度分布は管の半径と接線方向を含む面に集中しており、密度ピークは半径方向から接線方向に向かって $\pm 30$ 度にある。集合体の照射は、Fort CalhounとCalvert Cliffs Unit 1で行われた。照射されたジルカロイ-4に対して、機械的試験、水素化物の方位を決める金相試験、水素分析、SEMによる破面観察を行った。

バースト試験は、試料長20cm、588K、ひずみ速度 $0.004 \text{ cm/cm} \cdot \text{min}$ で行い、均一塑性径方向ひずみや被覆管内面における応力を求めた。試料から燃料を取り出さず、そのままシリコン油を用いて加圧した。燃料を取り出した被覆管を引張試験に用いたが、その試料長は12.5cm(ゲージ長さは5cm)、試験温度は室温、473, 573, 673K、クロスヘッド速度は0.2%ひずみまで $0.0126 \text{ cm/min}$ 、それ以降 $0.126 \text{ cm/min}$ であった。案内管からはゲージ長2.5cmの引張試験片と1.26cm幅のリング引張試験片を切り出し、引張試験は被覆管の場合と同じクロスヘッド速度、リング引張試験の場合は $0.126 \text{ cm/min}$ で行った。

## 2. 実験結果

### 2. 1 バースト試験 (588 K) の結果

6サイクル照射した燃料棒のいろいろな位置から採取した試料に対するバースト試験の結果をTable 1にまとめた。水素濃度は200～400 ppmと考えられる。非照射材に比べて、周方向応力は増加し周方向伸びは減少している。全伸びも1～4%と低い値である。

8試験のうち6試験では破損部の開口幅は非常に狭く2 mm以下であり、軸方向にはペレット数個分である約2～15 cmの破損が起こった。KJE051燃料棒から採取した試料では、軸方向で14個分に相当する破損が起こった。破損部の開口幅が狭いのは、照射硬化とその水素濃度から妥当な結果であろう。また、軸方向に長いのは、延性が小さいことと一致している。残り2つの試験では開口部の幅が4 mm以上あり、破損部の被覆管外径はわずかに増加した。

同じ炉で4あるいは5サイクル照射した被覆管のバースト試験結果をTable 2に示す。水素濃度は4サイクルの場合約100 ppm、5サイクルの場合約150～200 ppmと推測される。Table 1とTable 2から、 $<10^{22} \text{n/cm}^2$ では均一伸びは>1%であり全伸びは>4%であるが、 $>10^{22} \text{n/cm}^2$ では両伸びともかなり減少することがわかる。

### 2. 2 被覆管引張試験

6サイクル照射した被覆管に対する引張試験の結果をTable 3に示す。水素濃度は300～400 ppm、照射量は約 $1.17 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$ である。室温では延性は限られており、均一伸びが0.15%、全伸びは1.1%である。また、降伏応力(YS)や引張応力(UTS)は大きくなっているが、破面近傍でネッキングは見られなかった。破面は引張軸に対して垂直であった。試験温度が上昇するにつれて、延性は増加し破面近傍でネッキングを示す傾向が増加した。473 Kでは引張軸に対して破面は垂直であるが、573及び673 Kでは引張軸に対して約45度の角度で非均一な変形帯が観察され、そのひとつから破損がおきた。

### 2. 3 案内管材料の機械的性質

案内管の機械的性質の測定結果をTable 4に示した。室温では、リング引張試験片は引張試験片より大きな引張強さと低い伸びを示した。前者では引張応力は圧延方向に垂直に（横手方向）、後者では平行に働く。573 Kでは両試験の結果は同等であった。試験温度が上昇するにつれて延性は増加した。2つのタイプの全ての試験片で変形帯が観察された。加えて、673 Kで変形させた試料では、約7 mmのゲージ長にわたってネッキングが見られた。673 Kで変形させた試料を除く全ての試料で破面は引張軸に対して約45度の角度を持っていた。破面のSEM観察により案内管材料では、伸びの絶対値は小さい( $<673 \text{ K}$ では<4%)が、破壊は主に延性破壊であることがわかった。破面表面はディンプルで覆われている。

### 3. 実験結果の総括

Fig. 1 に異なる照射量と水素濃度を持ったジルカロイの延性の温度依存性を示す。低い照射量、低い水素濃度のデータは文献より引用した。照射量と水素濃度が増加すれば、延性を保った変形は高温領域に限られる。照射量が多く変形温度が 623 K 以下では延性は低いが、約 573 ~ 623 K と 500 K 以下では破損のメカニズムが異なるようだ。

500 K 以下で変形させた場合、破損は均一変形を制限する垂直応力のために、破面は引張軸に対して垂直である。573 ~ 623 K の変形では、破損は局所的なせん断（不均一な変形）帯の生成によって起こり、破面は引張軸に対して約 45 度である。

照射したジルカロイの降伏応力と引張応力の温度依存性を Fig. 2 に示した。温度の上昇とともに応力は徐々に減少したが、573 ~ 623 K の間で被覆管と案内管で強度が上がるのが観察され、これは照射焼き鈍し硬化を示すものである。

照射したジルカロイの伸びの温度依存性を Fig. 3 に示す。案内管の均一及び全伸びは、573 K で最小値を示した。これも照射焼き鈍し硬化の現れであろう。

Fig. 4 に 573 ~ 588 K で試験した照射ジルカロイの伸びの照射量依存性を示した。 $> 10^{22} \text{n/cm}^2$  では、均一伸びと全伸びはそれぞれ 1% と 4% 以下である。

Fig. 5 に PWR 内で生じたジルカロイ-4 の酸化膜厚さと水素吸収率の関係を示した。18% という吸収割合が高燃焼度データにおける妥当な上限であり、これは酸化膜厚さに依存しないようだ。

### 4. 考察

#### 4.1 1573 から 623 K における照射焼き鈍し硬化 (RAH)

照射焼き鈍し硬化は、酸素格子間原子と転位や照射欠陥との相互作用によると考えられる。このような相互作用に関して、①相互作用では格子間原子ができたり照射誘起析出が起こること、②非照射ジルカロイにおける 600 ~ 650 K 近傍での動的ひずみ時効によって起こる降伏点発生、降伏応力プラトー、伸びの減少も、転位と酸素原子の相互作用であること、③照射したジルカロイでは、RAH 効果が見られる温度で酸素原子は欠陥と相互作用を起こすこと、がこれまでに報告されている。

変形温度が約 673 K を超える時は、照射ジルカロイ-4 における RAH の効果の大きさは減り、転位のチャンネリングによる軟化メカニズムが支配的になる。このような高温では酸素の拡散速度が大きいため、欠陥と酸素の複合体は転位の動きに対する抵抗とはならない。転位のチャンネリングが支配的になる温度を上げるために、RAH 効果を高温まで引き延ばさなければならない。そのためには、Nb といった合金元素を加えることで酸素原子と照射欠陥の複合体の安定性を増加させる。Nb は酸素と結びつき照射によって生じた欠陥の焼き鈍しを抑制すると考えられており、Zr-Nb はジルカロイよりも照射損傷の焼き鈍しに対して耐性があるとも言われる。ただし、Zr-Nb 合金に関しては、RAH が有効な温度範囲での照射量の多い材料の機械的試験のデータを得る必要がある。

酸素濃度が増加すれば、ジルカロイ中の RAH の程度が大きくなるチャンネルの形成は少なくなるだろう。酸素濃度の増加により RAH の効果が増し塑性不安定性の現れが遅れ

るが、高酸素濃度は材料の延性に有害な均一塑性変形に関する流れ応力レベルも増加する。

#### 4. 2 約600Kでの転位チャンネリング

高い照射量を受けたジルカロイでは欠陥の密度が大きいために変形応力が大きく、約600Kでは照射焼き鈍し効果の程度は小さい。このように応力が大きい場合は、一つの転位が動いたときにすべり面上で欠陥が消滅し、この面上で転位が次々と移動することになる。これが転位チャンネルと呼ばれるものである。ジルカロイの延性低下は、チャンネリングの形成そのもので起こるのではなく、水素吸収のない場合は $1.2 \times 10^{21} n/cm^2$ の照射によっても均一伸びや全伸びの低下は妥当なものであることをMorizeらは実験的に示した。従って、本研究で見られた低い伸びは、高水素濃度(300~400 ppm)によるものようだ。この温度で変形されかなりの水素化物を含むジルカロイでは、一旦チャンネルが形成されると、チャンネル内で度重なるすべりが起こる前にチャンネル内で水素化物が破損する。ジルカロイ中の水素化物のへき面は(1017)であり基底面に近いことからこの説明で良いように思われる。水素化物のへき面と転位チャンネリングの形成面が近い方位であることから、水素化物は小さなひずみで転位チャンネル内で破壊を開始し伝播させるであろう。しかし、この温度で破壊の開始点となるためには、相当量の水素化物、すなわちこの温度でも溶解度を超える水素量がなければならない。転位チャンネリングと局所的な変形帯を形成するために照射量として $10^{22} n/cm^2$ 以上、593Kでの溶解度を越える水素濃度>80 ppmが必要である。また、水素濃度だけではなくその析出方位にも依存し、半径方向の析出が多ければ溶解度を少し越えただけで転位チャンネル内で水素化物の破損が開始する。Table 5中でも $>10^{22} n/cm^2$ で水素の濃度が溶解度を越える場合は低いひずみで破損していることがわかる。

#### 4. 3 燃焼度伸張に対する被覆管延性低下の影響

燃焼度を伸ばした場合の被覆管の健全性を調べるために、実際被覆管が経験する荷重条件と機械試験の条件を比較評価する必要がある。引張試験やバースト試験は曲げ試験よりも荷重的には厳しい条件である。炉内及び取り出し後の荷重条件は、曲げ荷重に近い。曲げ試験では応力勾配や逆方向応力が存在するために、転位のチャンネリングが起これにくく、引張試験やバースト試験に比べて、より高い延性を示す結果になる。高い燃焼度まで燃焼させた被覆管に関するデータを収集するだけでなく、曲げ試験も行う必要もある。

照射したジルカロイの延性を高めるために、以下のことを提案する。

- (a)耐食性を高め水素発生を減らす材料を開発する。
- (b)水素吸収の少ない合金を開発する。水素濃度が低ければ、転位チャンネル内の破損開始や伝播を送らせることができる。
- (c)ジルカロイや新合金の高水素濃度の効果やRAHの評価を進める。合金元素濃度が高ければ、転位チャンネリング開始温度を高められる。添加元素は酸素-欠陥複合体をより高温まで安定させる必要がある。そうすれば、RAHの起こる温度範囲を上昇させ、転位チャンネリング開始温度を上げられる。

(d) 照射したジルカロイの加工硬化特性を上げる方法を考える。それができれば、転位のチャンネリングが始まったときでも最初のチャンネルのすべり面に加工硬化がおき、初期の破損が防げる。次々とチャンネルができることで破損までの巨視的な変形量が増える。

ちなみに、ニオブ(<1%)の添加により、水素吸収の低減、酸素-照射欠陥複合体の安定化、照射損傷焼き鈍しに対する耐性改善、照射材での加工硬化の促進がおこる。

## 5. 主な結論

- (1) 水素(>100 ppm)を添加し照射したジルカロイ-4(照射量> $10^{22} \text{n/cm}^2$  (E>0.821 MeV))の650 K以下の延性は小さい。均一塑性伸びは1%以下、全伸びは4%以下であった。照射損傷と水素吸収は、脆性低下に対して相乗効果を持つ。
- (2) 650 K以下では試験片の全体的な伸びは小さいが破面観察の結果は延性を示した。
- (3) 573~673 Kで照射量の多いジルカロイ-4を変形させた場合、不均一な変形帶が観察され、破損は転位チャンネリングによるものであった。水素濃度が高いために、転位チャンネル内で破壊が始まると伝播していったのである。
- (4) 573~623 Kで照射焼き鈍し硬化が見られた。この硬化は酸素原子と照射欠陥の結合による。
- (5) 照射したジルカロイ-4での水素吸収は、約18%の吸収に抑えられ酸化膜の厚さには無関係のようだ。

TABLE 1—*Burst properties of cladding irradiated in Fort Calhoun for six cycles and tested at 588 K (600 F).*

Rod Number	Local Hydrogen Concentration, ppm	Burst Specimen Location, m (in.) <sup>a</sup>	Local Burnup, GWd/MTU	Rod Average <sup>b</sup> Fluence, n/cm <sup>2</sup> , E > 0.821 MeV	Ultimate <sup>c</sup> Hoop Stress, MPa (ksi)	Plastic Circumferential Strain, %	
						Uniform <sup>d</sup>	Total
KJD075	...	2.24 to 2.44 (88 to 96)	58.8 avg	11.6 × 10 <sup>21</sup>	843 (122)	0.10	2.70
KJD075	...	2.62 to 2.82 (103 to 111)	57.2 avg	11.6	823 (119)	0.10	1.20
KJE051	...	1.91 to 2.11 (75 to 83)	61.7-62.5	11.7	865 (126)	0.10	4.20
KJE051	330	2.62 to 2.82 (103 to 111)	61.7 avg	11.7	828 (120)	0.05	—
KJE089	...	1.78 to 1.98 (70 to 78)	59.5 avg	11.6	815 (118)	0.05	—
KJE089	400	2.62 to 2.82 (103 to 111)	54.7-59.5	11.6	793 (115)	0.05	2.15
KJD008	...	1.35 to 1.55 (53 to 61)	56.1 avg	11.2	848 (123)	0.10	4.05
KJD008	...	2.62 to 2.82 (103 to 111)	56.1 avg	11.2	704 (102)	0.05 <sup>e</sup>	1.85 <sup>f</sup>
Unirradiated	15	...	0	0	414 to 483 (60 to 70) nominal	...	15.00 to 20.00 nominal

<sup>a</sup> Measured from bottom of rod.<sup>b</sup> Fluence normalized for total rod length.<sup>c</sup> Wall thickness corrected for metal loss caused by in-reactor corrosion.<sup>d</sup> Calculated from the maximum pressure value.<sup>e</sup> Measurement unattainable because a piece was missing from the metallographic mount of the burst cross section.<sup>f</sup> Data questionable because the specimen fractured at the bottom end fitting.TABLE 2—*Burst properties of cladding irradiated in Fort Calhoun for four and five cycles and tested at 588 K (600 F).*

Rod Number	Burst Specimen Location, m (in.) <sup>a</sup>	Local Burnup, GWd/MTU	Rod Average <sup>b</sup> Fluence, n/cm <sup>2</sup> , E > 0.821 MeV	Hoop Stress, <sup>c</sup> MPa(ksi)		Plastic Circumferential Strain, %	
				0.2% Yield	Ultimate <sup>d</sup>	Uniform <sup>d</sup>	Total
KKM098	1.91 to 2.11 (75 to 83)	41.6	6.9 × 10 <sup>21</sup>	775 (112)	811 (118)	1.1	6.9
KKM098	2.40 to 2.60 (94 to 102)	41.6	6.9	747 (108)	796 (116)	1.2	5.6
KJE076	1.91 to 2.11 (75 to 83)	53.2	9.1	676 (98)	823 (119)	1.8	4.5
KJE076	2.35 to 2.55 (93 to 101)	52.3	9.1	770 (112)	816 (118)	1.4	4.7

<sup>a</sup> Measured from bottom of rod.<sup>b</sup> Fluence normalized for total rod length.<sup>c</sup> Wall thickness corrected for metal loss caused by in-reactor corrosion at the burst location.<sup>d</sup> Calculated from the maximum pressure point on the P - ΔV curve for the specimen.TABLE 3—*Tensile properties of cladding irradiated for six cycles in Fort Calhoun.*

Section Elevation, Measured From Rod Bottom, m (in.)	Local Burnup, GWd/MTU	Test Temperature, K (F)	Yield Stress, <sup>a</sup> MPa (ksi)	UTS, <sup>b</sup> MPa (ksi)	Uniform Plastic Elongation, <sup>c</sup> %	Total Plastic Elongation, <sup>c</sup> %	Reduction in Area, <sup>d</sup> %	
KJE089	2.39 to 2.51 (94 to 99)	59.0	298 (77)	879 (127) <sup>e</sup>	879 (127) <sup>e</sup>	0.15	1.1	~1.0
KJD008	2.29 to 2.41 (90 to 95)	57.6	473 (392)	661 (96)	811 (118)	0.70	5.2	>8.7
KJD015	2.41 to 2.54 (95 to 100)	57.6	573 (572)	677 (98)	763 (111)	0.80	9.1	>14.8
KJE051	2.39 to 2.51 (94 to 99)	63.3	673 (752)	519 (75)	636 (92)	0.75	6.2	>15.3
...	...	unirradiated	298 (77)	448 to 517 (65 to 75) nominal	620 to 689 (90 to 100) nominal	...	20.0 to 30.0 nominal	...
...	...	unirradiated	673 (752)	241 to 310 (35 to 45) nominal	354 to 414 (50 to 60) nominal	...	27.0 to 37.0 nominal	...

<sup>a</sup> Stress calculations based on the undeformed specimen area corrected for oxide layer.<sup>b</sup> Based on the plastic extension at the maximum load and the extensometer gage length of 5 cm.<sup>c</sup> Based on the combined length within gage marks of two fractured pieces of specimen and the length of unsupported region of the undeformed specimen.<sup>d</sup> Estimated from the measurement of external diameter at fracture and assuming no wall thickness reduction. Since some wall thickness reduction did occur, the actual reduction in area will be greater than the estimated values.<sup>e</sup> Maximum load occurred at a plastic strain of 0.15%, therefore both the yield stress and ultimate tensile strength were calculated from the load at 0.15% plastic strain.

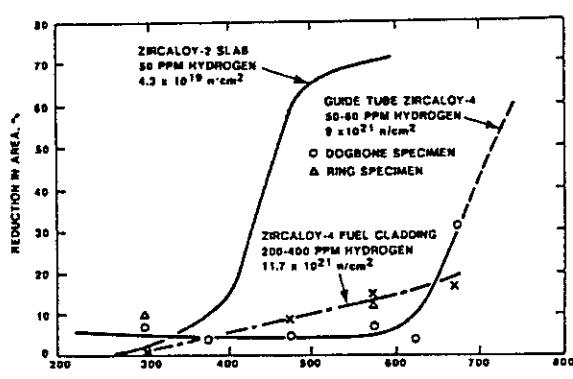


FIG. 1—Reduction in area for fractured specimens as a function of deformation temperature.

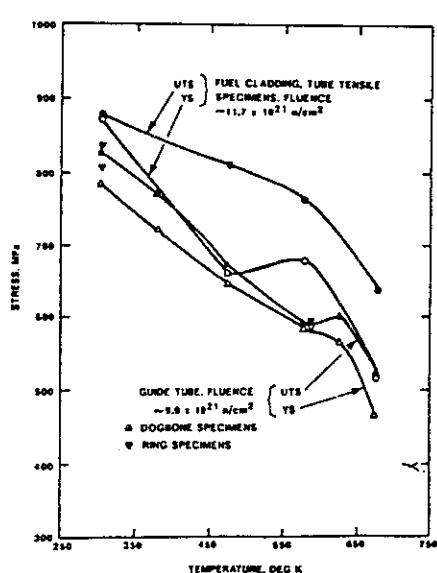


FIG. 2—Temperature dependence of the yield stress and ultimate tensile strength of irradiated Zircaloy-4.

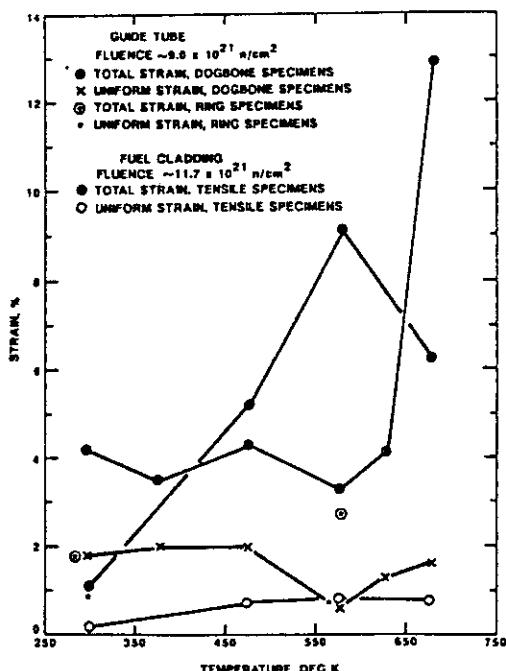


FIG. 3—Temperature dependence of uniform and total strain of irradiated Zircaloy-4.

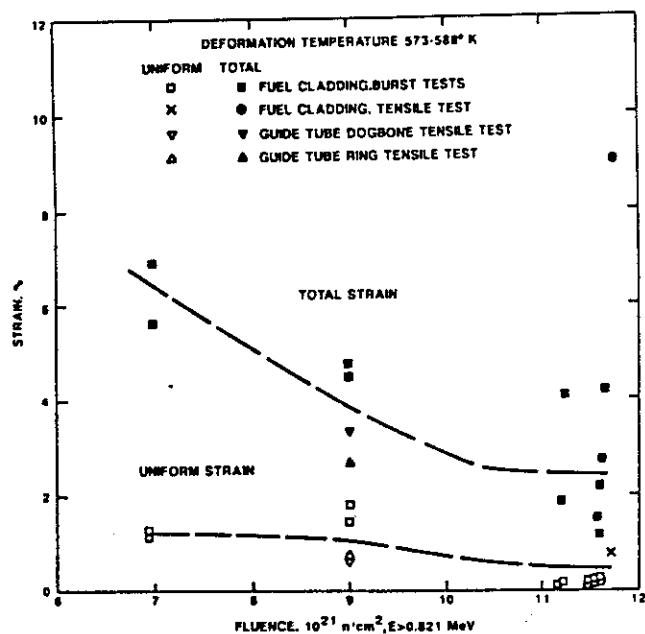


FIG. 4.—Fluence dependence of uniform and total strain of Zircaloy-4 deformed in the temperature interval 573 to 588 K.

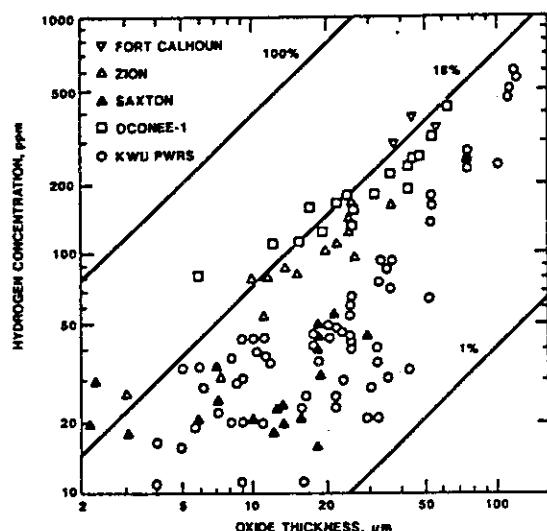


FIG. 5.—Hydrogen uptake as a function of oxide thickness for Zircaloy-4 cladding irradiated in PWRs.

## 題名：ジルカロイ-2被覆管の照射後リング引張特性に及ぼす予水素化の影響

(Effect of Pre-Hydriding on Post-Irradiation Ring-Tensile Properties of Zircaloy-2 Cladding Tube)

著者：M.Uchida & M.Ichikawa

雑誌名：J.Nucl.Sci.Tech. 13[10](1976)585-590

## 概要

Zry被覆管は、軽水炉で使用中に機械的性質がかなり変化することが知られているが、実際の照射条件下における中性子照射と水素の複合効果を調べた研究はあまりないため、著者はこれに関する一定の結論を引出することをねらいとして照射試験を実施した。

Zry-2被覆管に200 ppmまで予め水素を吸収させ、HBWRの燃料被覆管として照射した。照射後のリング引張試験の結果、室温では、水素が照射による伸びの減少および肉厚減少の減少を促進することを示している。一方、引張強さへの水素の影響は観察されていない。300 °Cの試験では、伸びへの影響は無視できるものであった。破断後リング試験片の金相観察を含む試験結果の評価から、照射時の水素の熱的拡散による水素化物の再配向が、水素による脆化の促進に少なくとも部分的な役割を果たしていると結論付けられる。

## 1. 実験条件

供試材は12.68 ID×0.9 t (mm) のZry-2被覆管（応力除去焼鈍材）である。水素吸収は10 vol% LiOH溶液中、300 °C、オートクレーブ中で行った。その後、450 °Cで2時間均一化処理をした。得られた水素量は2レベル（99～139 ppmと201～247 ppm）である。また、別のオートクレーブ処理（400 °C水蒸気中、12 hr）により、水素量約25 ppmの試料も作製した。

この被覆管を用いた燃料棒を、ハルデン炉（HBWR）で燃料棒平均線出力196～508 W/cmで、燃焼度1,200～13,000 MWD/T UO<sub>2</sub>まで照射した。被覆管表面温度は400 W/cmの時、内面318 °C／外面254 °Cであった。

リング試験片の幅は5 mmである。リング引張試験は、クロスヘッド速度を5 mm/minとし、室温と300 °Cで行った。

## 2. 実験結果

リング引張試験で、引張強さ(UTS)と伸び(UTS～破断まで)を測定した。Fig. 1に速中性子照射量(>0.8 MeV)の関数としての強度と伸びを示す。燃料棒平均燃焼度10,000 MWD/t UO<sub>2</sub>は $4.7 \times 10^{20} n/cm^2$ の管照射に対応すると仮定して照射量を推定した。水素に起因する唯一の特長として、200 ppmの予備水素吸収管で極端な低伸びが観測された（照射管は室温で試験）。

Fig. 2に予備水素吸収管の伸び(室温)と照射量の関係を示す。水素量(200 ppm)に

照射が加わった場合、伸びはほぼゼロであり、ネッキングすることなしに破断に至った。しかし、UTSには影響は見られなかった。

Table 1 に室温での引張試験後の肉厚減少（写真判定）を示す。高水素量で高照射量の場合、非常に小さい値を示すことがわかる。また、Photo 1 には室温での引張試験で得られた3つの典型的な横断面を示す。予備水素吸収管試料では、水素化析出物の外面集積発生しており、厚く水素化物が集積した端部のプロファイルは、内部と比べてはるかにシャープであった。破断端近傍の気孔は照射試験片の幾つかで顕著であったが、脆性・延性との関連性は見られなかった。300°Cでの引張試験を行った若干の試験片に対する金相試験では、破断端は水素化物の外面集積にも拘わらず滑らかであった。

### 3. 論議

- 今回の実験は、照射前の予備水素吸収により高燃焼度燃料被覆管を模擬し、その挙動を調べるのが目的である。それには、照射温度に依存するが、Zryの機械的性質の中性子照射による変化が  $10^{20} n/cm^2$  のオーダの照射量で飽和に近づく傾向になければならない。実際に、本実験での強度と伸びの両者は、 $10^{20} n/cm^2$  のオーダの早期に照射量と共に飽和を示した。

- もうひとつのポイントは、被覆管の水素量と分布である。商業用軽水炉燃料被覆管の最大水素量は水分破損の場合を除き、約 200 ppm と考えられる。現状では、照射後で最大 300 ppm が EOL 状態を模擬するのに十分な量である。初期に均一分散していた水素化物は、照射と共に外面へ移動して行くが、古いモデルが予測していたように外面に沿って厚い水素化物層を形成することは決してない。しかし、本実験の水素化物分布は高燃焼度燃料の場合、例えば外面から徐々に水素を吸収した Shippingport 廉の長期照射の場合とそう異なってはいない。

- 本実験の主な知見は、Zry-2被覆管が水素化と照射の複合効果として室温で極端に脆くなり得ることであった。両効果が独立に延性を損なうと考えても不思議ではないが、延性がこれだけ減少した例はない。Cowan & Langbord の場合には、データは複合効果の存在に否定的であった。

- このような結果の相違は、リング引張試験を用いたためでもある。リング引張試験法では、予備水素吸収し、且つ照射した管の長手方向引張試験の場合よりも大きな延性低下を生ずるとする証拠があり、今回の実験でも同様な証拠がある。脆化挙動を示す試験片で破損点が引張治具の 2 コンポーネント間の中間面から偏っていたことは注目すべきである。降伏が起こった後と考えられるが、引張治具の端部によりリングの一部に曲げ力が加わったことを示すと解釈される。即ち、脆化試験片中にクラックを誘発するように、追加応力がリングの外縁部に加わったことを意味している。

- また、燃料ペレットの存在は、被覆管中に温度勾配とそれによって起こる水素化物の外面集積をもたらす。リング外面近傍の厚い水素化物析出層が、先に述べたリング引張試験の特性を助長するのは非常にありそうなことである。延性低下に寄与し得る別の要因は、今回の実験で採用した 5 mm/min というかなり早いクロスヘッド速度である。

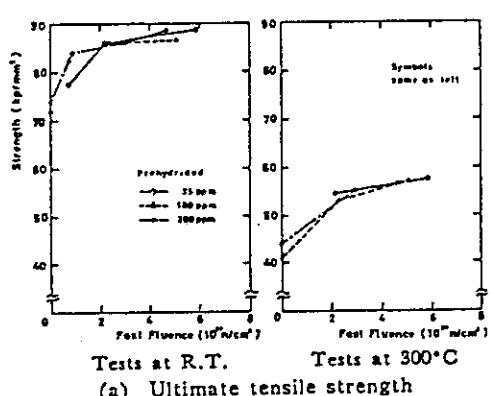
・照射伸びへの水素の顕著な影響は、今回実験の室温試験においてのみ観察された。実験的見地からは、被覆管は炉中では室温で大きな応力が働くとは思えないでの、この脆化する温度領域がどこまで続くかが問題である。この温度依存性の問題は、詳細が未研究で残されている。

#### 4. 結論

- (1) 照射前にZry-2被覆管を水素化させると、室温でのリング引張時の伸びと肉厚減少が1%以下の低い値にまで低減することがわかった。
- (2) 中性子照射脆化に及ぼす水素の付加的な影響に対して、照射中の水素の被覆管外面部への熱的拡散と、リング外縁部の性質を強調するリング引張試験法の特性が、少なくとも何らかの影響を与えていると解釈される。
- (3) 300°Cの試験では、水素の影響は無視できるものであった。

Table 1 Reduction of wall thickness after tensile testing at room temperature

Pre-irradiation H-content (ppm)	Non-irradiated	Reduction in wall thickness (%)		
		Fast fluence		
		$\sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$	$\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$	$\sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$
25	17	16	18, 11	12, 20
100	16, 13, 18, 21	21, 3	9, 13	10, 1, 21, 3
200	16, 11		13, 9	1, 2



(a) Ultimate tensile strength

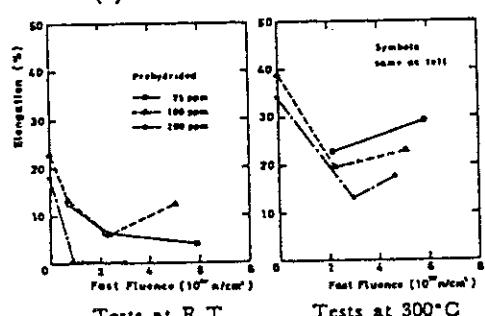


Fig. 1 Two quantities as a function of fast neutron fluence (Tube-K)

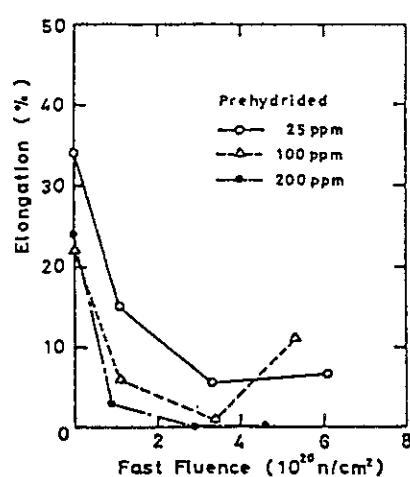


Fig. 2 Elongation at room temperature as a function of fast neutron fluence (Tube-S)

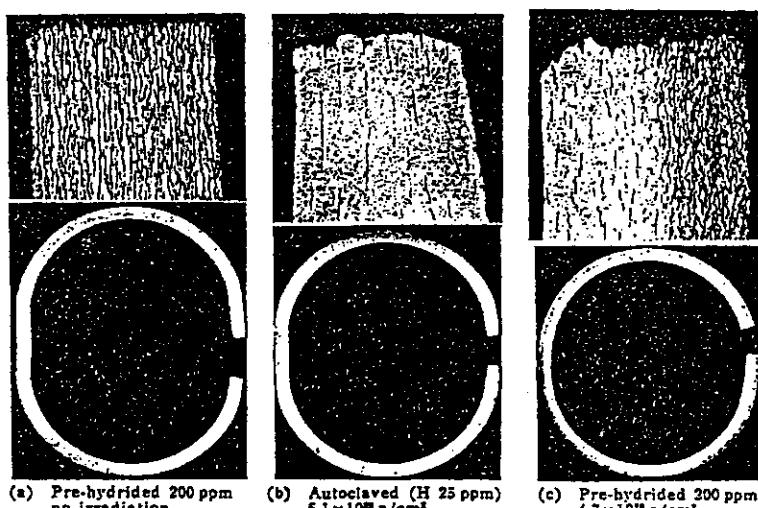


Photo. 1 Macro- and micro-photographs of typical transverse sections of ring-specimens after testing at room-temperature

## 題名：ジルコニウム合金薄板の機械的性質と変形挙動に及ぼす588K照射の影響

(Effect of Irradiation at 588K on Mechanical Properties and Deformation  
Behavior of Zirconium Alloy Strip)

著者：P. Morize, J. Baicry & J. P. Mardon

出典：“Zirconium in the nuclear industry,” ASTM-STP939 (1987) 101-119

## 概要

AFA (Advanced Fuel Assembly、改良燃料集合体)用グリッドの開発のために行なわれた照射試験で、応力除去、 $\alpha$ 焼き鈍し、 $\beta$ 焼入Zry-4及び $\alpha$ 焼き鈍しZr-3Sn-1Moの機械的特性、照射成長及び応力緩和の測定を行った。Zr合金の機械的特性は、約 $5 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$ で限界値（伸びの場合、最小値）に達した $\beta$ 焼入Zry-4の場合を除き、 $5 \times 10^{24} \text{ nm}^{-2}$ で限界値になった。588Kでの均一伸びは約 $5 \times 10^{24} \text{ nm}^{-2}$ で最小値を示したが、応力除去Zry-4は、それ以上の照射量で、最も顕著な伸びの増加傾向を示した。焼き鈍したZry-4の長手方向成長及び応力除去Zry-4の長手横方向成長は、 $\epsilon = A(\phi t)^n$ の式（応力除去Zry-4の場合 $n = 0.67$ 、焼き鈍しZry-4の場合 $n = 0.4$ ）で表される。しかし、成長が密度変化と関連しているかどうかは疑わしい。Zr基材料の応力緩和は、Zry-4とインコネル718の中間の挙動を示すZr-1Nbを除き、 $4 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$ でほぼなくなる。

基本のグリッド・セルについての試験は、 $2 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$ を越すと、Zry-4原型セルのスプリングにより働く荷重が完全に緩和されることを示した。AFA用セルの約 $5 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$ 照射後の残留荷重はインコネル718で観察された値に匹敵している。

## 1.はじめに

中性子吸収や冷却水の放射化を考慮すると、AFA用の基本グリッド・セル (Fig. 1) として、インコネル製スプリングを用いたZry-4グリッドが有効であると考えられる。そこで、グリッドを作るのに使われるいくつかの材料について、照射による応力の緩和や成長について基本的なデータを取得する。調べた項目は以下の通りである。

- ・基本グリッドセルの照射誘起応力緩和
- ・各種グリッド・スプリング材料の照射誘起応力緩和
- ・グリッド材料の機械的性質と照射成長

また、調べた材料は、Zry-4（応力除去、 $\alpha$ 焼き鈍し、 $\beta$ 焼き入れ等）、Zr-3Sn-1Mo、インコネル718等である。

## 2.照射条件

照射は、SILOE炉においてNaKカプセルを用い588K(315°C)で行った。基本グリッドセルは、照射成長測定用のZr合金試験片と同様に、約 $1.7 \times 10^{18} \text{ nm}^{-2}/\text{s}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) の中性子束下で照射した。また、照射誘起応力緩和測定用の試験片は、約 $2 \times 10^{18} \text{ nm}^{-2}/\text{s}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) の中性子束下で同温度で照射した。

### 3. 基本グリッド・セルの照射誘起応力緩和

実験では、スプリングと反対側のディンプル面の距離 ( $d$ ) (Fig. 1 参照) の変化、及びスプリングによりPWR被覆管に働く荷重 ( $F$ ) の変化を測定した。照射前及び各照射中断後、(1)変位ゲージ、(2)応力ゲージ、及び(3)スプリングの動きを妨げないようにセル内の補正角棒(比較シャフト)をディッシュに入れ替えるための機械装置を組み合わせた、Fig. 2 に示す特殊装置を用いて測定が行なわれた。角棒の側面の寸法は照射中セルに挿入される被覆管の外径と同じである。測定は、照射前に力  $F_0$  と距離  $d_0$  について、次に各照射中断時に力  $F_1, F_2 \dots$  と距離  $d_1, d_2 \dots$  について行なわれる。 $F_n/F_0$  と  $d_n/d_0$  は等しく、初期荷重の未緩和割合の値を示す。

#### 3.1 基本グリッド・セル

基本グリッド・セルには3つのタイプがある。

- ① 0.3 mm厚のインコネル718時効材から製作；標準のPWR燃料集合体用グリッドから電気浸食で切り出され、比較材として使用。
- ② 50%冷間加工後490°Cで2h応力除去した(CWSR) 0.4 mm厚のZry-4から製作。
- ③ 50%冷間加工後応力除去(セルA, BとP, C2とC4)または再結晶させた(セルC3とC5) Zry-4製ストラップと、溶接止めした各種の形のインコネル718スプリングとの混合体；ストラップは0.4または0.6 mm厚で、スプリングは~0.3 mm厚。AF用グリッドはセルA、B及びPより成っている。

#### 3.2 結果

Table 1に各種照射セルの未緩和応力比を示す。スプリングとその支持体で形成されている集合体は、被覆管に働く応力の減少を明らかに反映している。照射量が  $2.0 \times 10^{24} \text{ nm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) に達するとすぐ、各種セルの未緩和応力は初期応力の0.25以下に下がる。

C型混合グリッドで初期に得られた不具合の結果は、他の混合セル(A, BとP)用スプリング設計の修正につながっている。これらセルの挙動がインコネル718時効材の比較セル(Fig. 3)の場合に非常に類似していることは注目に値する。測定結果は、ディンプル形状が試験中変化せずに維持されていることを示した。

### 4. 各種グリッド・スプリング

#### 4.1 実験方法

0.5 mm厚×3 mm巾×45 mm長さの薄板を使用した。Fig. 4に示したような、薄板に一定のたわみを与えるように注意深く機械加工した装置で3点曲げを与える。照射中支持体に働くたわみと等しいたわみを薄板に与えるために、照射前に働かせる荷重を  $F_0$ 、また各照射

期間に同じ拘みに達するのに必要な荷重を  $F_1$ 、 $F_2$ 、…、そして応力のかかっていない薄板の照射前後の残留たわみ同様に  $f_0$ 、 $f_1$ 、 $f_2$ 、…、支持体により働くたわみを  $f_s$  とすると、 $F_n/F_0$  と  $f_n-f_0/f_s-f_0$  の値は等しく、未緩和荷重の割合を表している。

#### 4.2 材料

##### ・Zr基合金

(a) 热処理の異なる Zry-4 (応力除去、 $\alpha$ 域再結晶処理、 $\beta$ 焼入した)

酸素濃度は 0.07 ~ 0.27 wt%

(b) Zr-1Nb-0.12O

(c) Zr-3Sn-1Mo

##### ・参照材料：インコネル718時効材

##### ・その他：異なる組成の非オーステナイト系ステンレス鋼

Table 2 に材料リストを示す。

#### 4.3 結果

負荷した応力の範囲で、(応力)緩和速度が応力レベルに依存していないことがCausey らにより確認されている。そこで、ここでは異なる応力で得られた結果を平均した。得られたすべての結果を Table 3 と Fig. 5 に示す。次のことが明らかになった。

- ①全タイプの Zry に働く荷重の緩和は非常に速い。 $\beta$ 焼入の場合でさえ、この合金の緩和速度を僅かに修正するに過ぎない。同じく高い酸素添加 (0.27 wt%) は緩和速度に無視し得るインパクトしか与えない。
- ②他の Zr 基合金の中では Zr-3Sn-1Mo は 0.27 wt% 酸素を含む Zry とほぼ同等に挙動する。
- ③しかし、1 wt% Nb では、荷重緩和速度は Zry とインコネルの間の値となる。
- ④Fig. 5 では、Causey らにより得られた鋼の応力緩和値を今回得られた AISI430 の場合と比較した。この鋼の結果は非常に注目すべきものであり、インコネルの場合の約 1/3 の緩和速度である。

荷重の変化は次式で表される。

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-C \times E \times \phi t)$$

ここで、C は  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  vs 照射量カーブの傾斜であり、インコネル718の場合  $C = 0.28 \times 10^{-3}$ 、また、Zry-4の場合、 $C = 1.85 \times 10^{-3}$  である。 $\phi t$  の単位は  $\text{nm}^{-2}$ 、E の単位は MPa である。

#### 5. グリッド材料の機械的性質と照射成長

この試験目的は、AFA用混合グリッド製造のために選択された材料（例えば、50%冷間加工し、733Kで24h応力除去した Zry-4）の照射成長を特徴化することと、その挙動を同じ材料に異なる熱処理 ( $\alpha$ 域での再結晶または $\beta$ 焼入) を施した場合と比べることである。

とである。

### 5.1 実験方法

試験片には通常の角柱試験片と引張試験片を使用し、密度測定及び引張特性と微小硬度の測定を実施した。接点間距離は照射前と各照射期間の終わりに光学機械装置で測定した。5回測定の平均を求め、ばらつきは±0.013%より小さい（標準偏差0.66%）。

### 5.2 材料

50%冷間加工したZry-4板材（1.5wt%Sn, 0.21wt%Fe, 0.11wt%Crと0.12wt%O<sub>2</sub>）から、応力除去処理（733Kで24h）、再結晶処理（923Kで3h）あるいは液体窒素で冷やした高速流Heによるβ焼入（1323Kで5min）した試料を作製した。

Fig. 6は長手方向と横手方向の試料の微細構造を示している。特性は常温と588Kの引張試験、及び20°Cでの硬度測定（VHN=100）で調べられたが、測定結果をTables 4～6に示す。

密度は照射前にトルエン浸漬法で測定した。応力除去Zry-4の平均値（26試片）はd=6.5457±0.0001kg/m<sup>3</sup>、またα域再結晶Zry-4の平均値（25試片）はd=6.5469±0.0001kg/m<sup>3</sup>であった。

また、結晶組織の極点図を作製し、各材料について異方性係数を計算した（Fig. 7）。

### 5.3 結果

#### ・機械的性質

Tables 4と5に、室温と588Kでの各照射段階後に25mm長さについて測定した機械的特性の平均値を示した。予想通り、応力除去Zry-4の降伏応力と引張応力の最終増加分の85から90%は照射の初期（5×10<sup>24</sup>nm<sup>-2</sup>）に増加している。

α域再結晶Zry-4の場合には、同条件下での増加は75%にとどまるが、1×10<sup>25</sup>nm<sup>-2</sup>の照射量に達するとすぐ応力除去Zry-4の場合と同じ機械的特性となる。

β焼入Zry-4の照射による硬化はより遅く、1×10<sup>26</sup>nm<sup>-2</sup>の照射量に達した後でもその機械的特性はα域再結晶Zry-4の場合より劣ったままである。

延性（均一伸び）は照射初期に急激に低下する。5×10<sup>24</sup>nm<sup>-2</sup>を越えると、圧延方向に僅かに増加する（588Kより室温でより大きい）。板の横手方向では非常に低い値のままである。

β焼入Zry-4はこの特長を示さない。常温での均一伸びは照射量に関係なく約2.5%で588Kでは約0.5%である。

#### ・微小硬度

微小硬度の結果をTable 6に示す。各値は10回の測定の平均であり、照射による微小硬度の変化は上に示した機械的特性の結果と同じである。

#### ・成長

Table 7に連続する照射段階での試験片長さ変化の平均値である。圧延方向に平行に切り出した応力除去Zry-4試験片と再結晶Zry-4試験片のみが照射下で大幅に伸びることに注意を要する。他の試験片（板の横手方向に平行に切り出した再結晶Zry-4、 $\beta$ 焼入Zry-4）の長さ変化は非常に小さく不正確であり、顕著な変化とは考えられない。

これらの結果は次式により表される。

$$\Delta L / L_0 = A (\phi t)^n$$

ここで、 $\phi t$ =照射量、 $10^{24} \text{ nm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )

$A$ と $n$ =与えられた冶金学的状態での定数

応力除去Zry-4の場合 (Figs. 8と9) :

$$n = 0.67, A = 1.61 \times 10^4 \text{ (圧延方向)}$$

$$A = 1.24 \times 10^{-4} \text{ (横方向)}$$

$\alpha$ 域再結晶Zry-4の場合 (Fig. 10) :

$$n = 0.4, A = 1.945 \times 10^{-4} \text{ (圧延方向)}$$

照射した再結晶試験片を873Kで12h加熱すると、照射による長さ増加は完全に消滅する。しかし、照射した応力除去Zry-4試験片では、673K、24hの加熱でも長さは変化しない。

#### ・密度

試験片の密度は照射中僅かに減少し、同時にその質量が増加して色は灰色となったが、これは試験片がNaKにより酸化されたことを示している。照射後、試験片を軽く酸洗したところ、試験片の密度は増加したが照射前の密度より低いままであった。酸洗により試験片が輝いたので、表面に残っている酸化物の密度は理論密度に等しいと推定し、照射Zry-4の実際の密度の計算をした。この計算の結果は、(1) 応力除去Zry-4の密度は照射中変化しないこと、(2) 再結晶Zry-4の密度の変化は0.01%を越えないことを示している。

## 6. 結論

- ①照射下で行なわれた実験の結果は、標準のインコネル718グリッドの場合と全く同等な応力緩和挙動を示すようなインコネル718製スプリング付のZry-4グリッドを設計することが可能であることを示している。
- ②また、照射成長から生ずる不利点を解消するには、 $\alpha$ 域で再結晶させた板から横方向にストラップ採取するか、あるいは $\beta$ 焼入したZry-4板材を用いることが必要である。
- ③しかし、成長が密度変化を伴うか否かを明確に示すことは出来なかった。Kearns及びHolt-Ibrahimの異方性係数を用いて、成長を結晶組織及び微細構造と関連づける試みは、応力除去域あるいは $\alpha$ 域再結晶したZry-4の場合には成功しなかった。

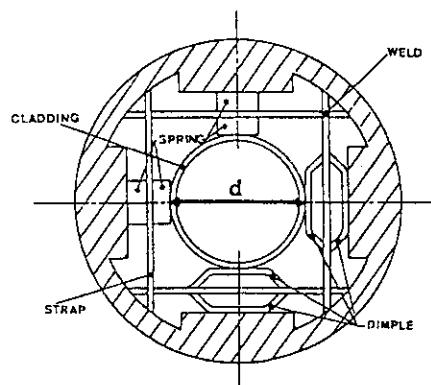


FIG. 1—Schematic of an elementary grid cell.

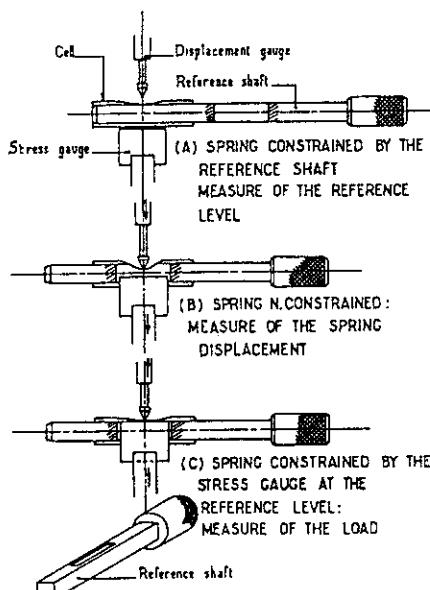


FIG. 2—Schematic of the measurement device for spring relaxation.

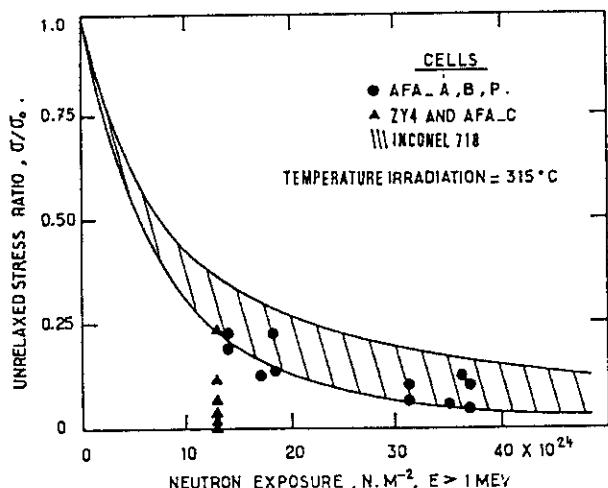


FIG. 3—Unrelaxed stress ratio of different cells as a function of neutron exposure.

TABLE I—Unrelaxed stress ratio of different irradiated cells.

Cells	Fluence, n m⁻²	Unrelaxed Stress Ratio ( $\sigma/\sigma_0$ )				
		0	$15 \times 10^{24}$	$25 \times 10^{24}$	$35 \times 10^{24}$	$45 \times 10^{24}$
Inconel 2	I(556)*†	0.35(66)	...	...	0.03(55)	...
	I(490)	0.20(100)	0.14 (56)	...	0.05(61)	...
Inconel 5	I(470)	0.20(127)	0.2 (123)	...	0.14(81)	...
	I(440)	0.20(124)	0.11 (59)	...	0.03(49)	...
All Zircaloy cells	I(355)	NM*	...	...	...	...
	I(333)	NM	...	...	...	...
AFA Cell C2	I(594)	0.12 (86)	...	...	...	...
	I(449)	0.07 (38)	...	...	...	...
AFA Cell C3	I(493)	NM	...	...	...	...
	I(427)	NM	...	...	...	...
AFA Cell C4	I(493)	0.02	...	...	...	...
	I(435)	NM	...	...	...	...
AFA Cell C5	I(435)	0.24(103)	...	...	...	...
	I(297)	0.04 (10)	...	...	...	...
AFA Cell A3	I(651)	0.23(201)	0.11(163)	...	...	0.08(106)
	I(652)	0.20(159)	0.07 (79)	...	...	0.04 (35)
AFA Cell B3	I(710)	0.14(146)	...	0.12(106)	...	...
	I(690)	0.14(142)	...	0.05 (55)	...	...
AFA Cell P5	I(666)	0.23(199)	...	0.13(111)	...	...
AFA Cell P7	I(750)	0.13(111)	...	0.06 (42)	...	...

\*Numbers in parentheses indicate bending of the beam by the sheathing tube, in  $\mu\text{m}$ .

†NM = the spring exerted no measurable stress on the reference shaft.

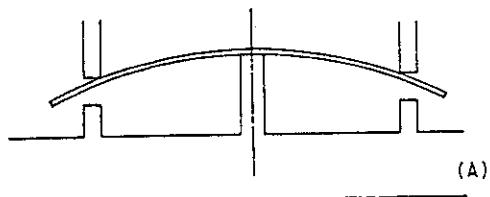


FIG. 4—Specimen holder. (a) Schematic. (b) Holder containing four beams.

TABLE 2—Initial mechanical properties of the bent beam materials.

Material	Heat Treatment, °C	Test Temperature, °C	Yield Strength N/mm <sup>2</sup>	Ultimate Tensile Strength, N/mm <sup>2</sup>	Uniform Elongation, %	Total Elongation %	Maximum Applied Stresses (N/mm <sup>2</sup> ) under Irradiation
Inconel 718	1025 + aged	20	1000	1210	14	16.7	{ 170-230-450
		315	905	1120	11.5	13.7	
Zircaloy-4 (0.07 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	20	275	365	16	34	{ 80
		315	115	180	25	41	
Zircaloy-4 (0.11 wt% O <sub>2</sub> )	CWSR	20	485	530	4.5	11.5	{ 310
		315	310	325	1.5	8	
	620 (annealed)	20	350	420	13	23.5	{ 115
		315	135	185	22.5	36	
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> )	CWSR	20	535	615	7	18.5	{ 120-230-340
		315	360	415	3.5	13.5	
	620 (annealed)	20	375	450	15	33	{ 135
		315	140	215	24.5	37	
Zircaloy-4 (1.7 wt% Sn, 0.15 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	20	460	516	12.5	27.5	{ 70-135
		315	167	221	25	39	
	$\beta$ -quenched	20	...	...	...	...	{ 75-130-175
		315	...	...	...	...	
Zircaloy-4 (0.27 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	20	606	643	12	19.5	{ 135-175
		315	225	279	15	35	
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> ) + 850° anneal + 50% CW	CWSR	20	510	555	5.5	17	{ 135-175
	620 (annealed)	315	300	315	1.5	9	
		20	383	444	12	32.5	{ 115
	850 (annealed)	315	113	167	9	25	
		20	320	404	13.5	27.5	{ 70
		315	100	175	9.5	16.5	
Zr-1Nb-0.12O	750 (annealed)	20	340	457	17	30	{ 70-135
		315	160	250	22.5	31.5	
Zr-3Sn-1Mo	750 (annealed)	20	480	544	11.5	22	{ 135-175-220
		315	270	317	15.5	23	

TABLE 3—Unrelaxed stress ratio of different irradiated bent beam materials.

Material	Heat Treatment, °C	Unrelaxed Stress Ratio ( $\sigma/\sigma_0$ ) at					
		Fluence ( $10^{24} \text{ n m}^{-2}$ ) of					
		3.3	7.5	11	17	26	37
Inconel 718	1025 + aged	0.63	...	0.40	0.35	...	0.20
Zircaloy-4 (0.07 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	...	...	...	0.03	...	...
Zircaloy-4 (0.11 wt% O <sub>2</sub> )	CWSR	0.25-0.3	...	0.10	0.03	...	...
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	...	...	0.03	...	...	...
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> )	CWSR	...	...	0.02	...	...	...
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	...	...	0.06	...	...	...
Zircaloy-4 (1.7 wt% Sn, 0.15 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	0.30	0.17	0.04	...	...	...
Zircaloy-4 (0.27 wt% O <sub>2</sub> )	$\beta$ -quenched	...	...	...	0.03	...	...
Zircaloy-4 (0.27 wt% O <sub>2</sub> )	620 (annealed)	0.30	...	0.14	...	...	...
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> ) + 850° anneal + 50% CW	CWSR	...	...	0.09	...	...	...
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> ) (0.12 wt% O <sub>2</sub> ) + 850° anneal + 50% CW	620 (annealed)	...	...	0.09	...	...	...
Zircaloy-4 (0.12 wt% O <sub>2</sub> ) (0.12 wt% O <sub>2</sub> ) + 850° anneal + 50% CW	850 (annealed)	...	...	0.13	...	...	...
Zr-1Nb-0.12O	750 (annealed)	0.30	...	0.30	...	0.13	0.04
Zr-3Sn-1Mo	750 (annealed)	0.35	...	0.14	...	...	0.03

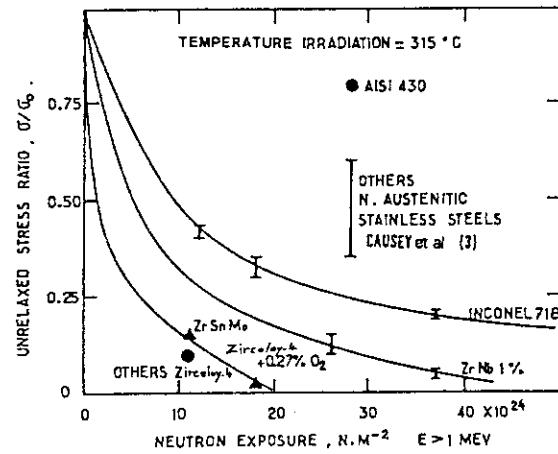


FIG. 5—Unrelaxed stress ratio of different bent beam materials as a function of neutron exposure.

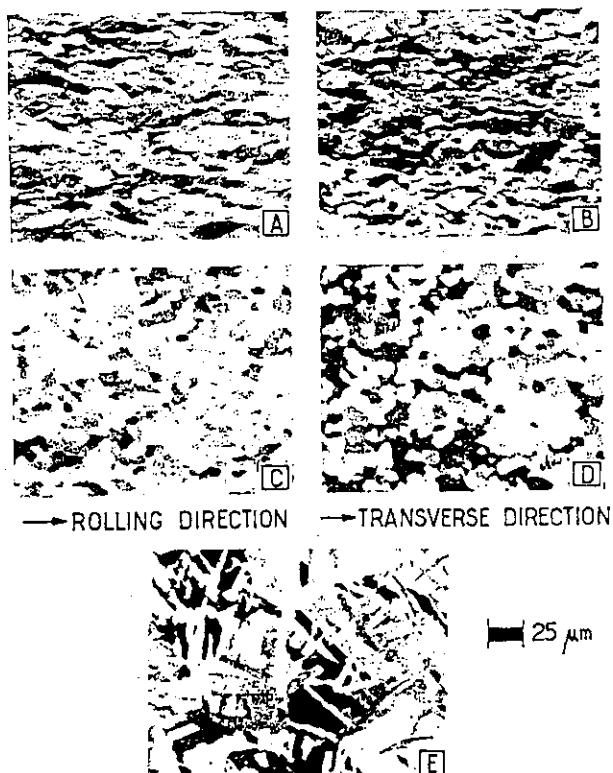


FIG. 6—Microstructure of Zircaloy-4 growth specimens. (a,b) Cold-worked and stress-relieved. (c,d)  $\alpha$ -annealed. (e)  $\beta$ -quenched.

TABLE 4—Irradiated Zircaloy-4 strip tensile properties at 20°C.

Fluence, $n m^{-2}$ ( $E > 1$ MeV)	Rolling Direction				Transverse Direction			
	Yield Strength, $N mm^{-2}$	Ultimate Tensile Strength, $N mm^{-2}$	Uniform Elongation, %	Total Elongation, %	Yield Strength, $N mm^{-2}$	Ultimate Tensile Strength, $N mm^{-2}$	Uniform Elongation, %	Total Elongation, %
	CWSR				CWSR			
0	540	590	4.5	17	550	575	3.5	14
$5 \times 10^4$	750	750	0.7	6	760	780	0.3	3.6
10	750	750	2	7.5	775	780	0.45	4.5
15	765	775	2	7	780	785	0.4	2.7
35-40	720	750	2	6.5	725	730	0.4	4
50-60	740	770	2.2	7.4	772	775	0.4	4.4
90-110	775	805	1.8	6.4	795	800	0.5	4.1
650°C Annealed								
0	385	470	12	30	395	440	10	32
$5 \times 10^4$	720	720	0.2	3	735	735	0.2	2.8
10	745	745	0.3	4	745	745	0.2	3
15	760	760	0.5	4.8	760	760	0.3	4.5
35-40	740	745	0.7	4.5	755	755	0.35	3.5
50-60	770	775	0.65	4.4	... 800	802	0.45	4.0
90-110	790	807	1.1	5	800	802	0.45	4.0
1050°C $\beta$ -Quenched								
0	380	480	13	19	370	480	12	17
$5 \times 10^4$	590	640	2.2	6	615	650	1.8	6
35-40	610	690	2.6	6.2	640	680	2	3.8
50-60	657	760	2.2	6.4	715	757	1.4	3.7
90-110	630	715	3.1	5.4	687	740	2	6.1

TABLE 5—Irradiated Zircaloy-4 strip tensile properties at 315°C.

Fluence, $n m^{-2}$ ( $E > 1$ MeV)	Rolling Direction				Transverse Direction			
	Yield Strength, $N mm^{-2}$	Ultimate Tensile Strength, $N mm^{-2}$	Uniform Elongation, %	Total Elongation, %	Yield Strength, $N mm^{-2}$	Ultimate Tensile Strength, $N mm^{-2}$	Uniform Elongation, %	Total Elongation, %
	CWSR				CWSR			
0	328	359	2.7	12	336	351	1.4	9.3
$5 \times 10^4$	501	505	0.35	8.3	510	511	0.35	6.2
10	509	512	0.8	9.2	500	502	0.4	6
15	528	534	0.8	9.3	540	540	0.4	8
35-40	524	568	1.5	9	... 536	537	0.5	... 6.7
50-60	510	530	1.4	9	536	537	0.5	6.7
90-110	558	572	1.4	8.5	569	573	0.55	7.2
650°C Annealed								
0	146	206	20	35	154	190	17	36
$5 \times 10^4$	474	476	0.15	5	472	472	0.1	4.6
10	505	507	0.3	5.8	502	502	0.15	4.6
15	522	522	0.35	5.2	529	529	0.2	5.6
35-40	544	544	0.5	6.1	506	507	0.3	5.7
50-60	550	553	0.7	6.3	559	569	0.1	5.1
90-110	570	578	0.6	5.3	580	580	0.3	5.5
1050°C $\beta$ -Quenched								
0	161	231	12.5	16.5	154	231	12	15.5
$5 \times 10^4$	375	376	0.3	3.6	380	380	0.3	3.8
50-60	526	531	0.5	3.6	533	537	0.5	3.6

TABLE 6—Microhardness of irradiated Zircaloy-4 strips (VHN = 100).

Fluence, n m <sup>-2</sup>	CWSR		650°C Annealed		1050°C $\beta$ -quenched	
	Strip Surface	Long and Transverse Sections	Strip Surface	Long and Transverse Sections	Strip Surface	Long and Transverse Sections
Unirradiated	241	203	211	167	...	...
$5 \times 10^4$	279	241	271	234	...	...
10	...	...	276	237	...	...
15	281	268	283	254	...	...
60	301	272	303	277	273	285
100	312	281	322	278	296	292

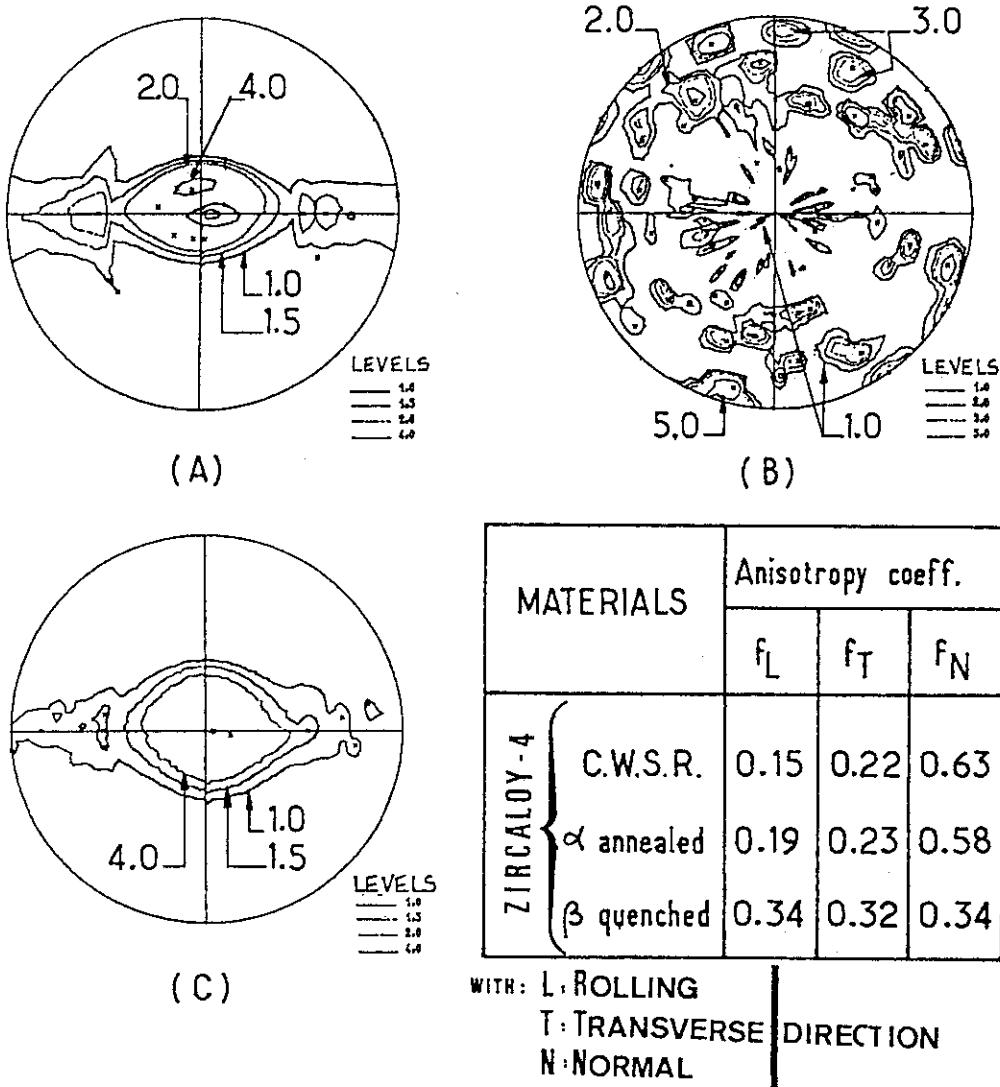
FIG. 7—Direct poles figures (0002) and anisotropy of Zircaloy-4 strips. (a) Cold-worked and stress-relieved. (b)  $\beta$ -quenched. (c)  $\alpha$ -annealed.

TABLE 7—Irradiation growth of Zircaloy-4.

Fluence n m <sup>-2</sup>	Irradiation Growth ( $\Delta L/L$ )					
	CWSR*		$\alpha$ -Annealed		$\beta$ -Quenched	
	RD†	TD†	RD	TD	RD	TD
$4 \times 10^4$	$3.6 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$0.4 \times 10^{-4}$	...	...
5.5	3.9	3.5	4	0	0	$1 \times 10^{-4}$
8	4.8	4.5	3	**	...	...
10	6.8	6.6	5.2	1	...	...
12	5.9	7.7	...	...	...	...
14	11.5	8	5.5	3.3	...	...
16	10.5	8	...	...	...	...
27	14.2	13	5.7	4.7	...	...
35	15.4	13.2	7.2	5	$0.6 \times 10^{-4}$	2.4
45	17.5	13.5	9	8	...	...
50	23.1	16.7	...	...	...	...
60	21.8	16.7	11.3	0.9	4	0.3
75	40.6	34	12.3	3	...	...
85	35	30	15	...	...	...
95	32.2	24	14.1	2	...	...
105-110	35.1	26.7	14.8	...	2	7

\*Cold-worked and stress-relieved.

†Rolling direction.

‡Transverse direction.

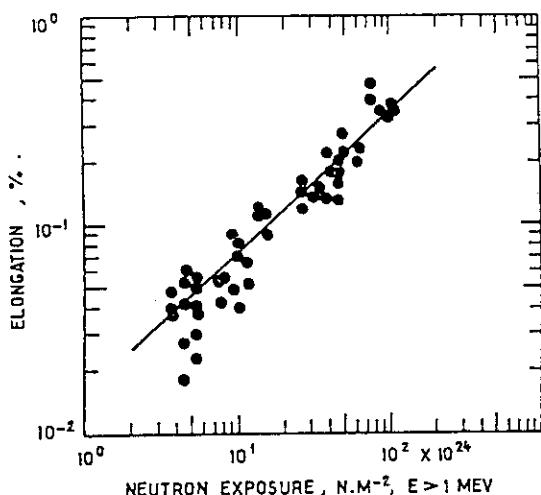


FIG. 8—Irradiation growth in the rolling direction of cold-worked and stress-relieved Zircaloy-4 specimens (temperature irradiation = 588 K).

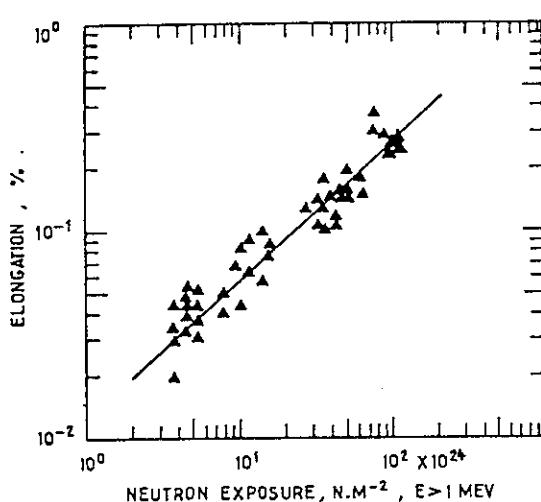


FIG. 9—Irradiation growth in the transverse direction of cold-worked and stress-relieved Zircaloy-4 specimens (temperature irradiation = 588 K).

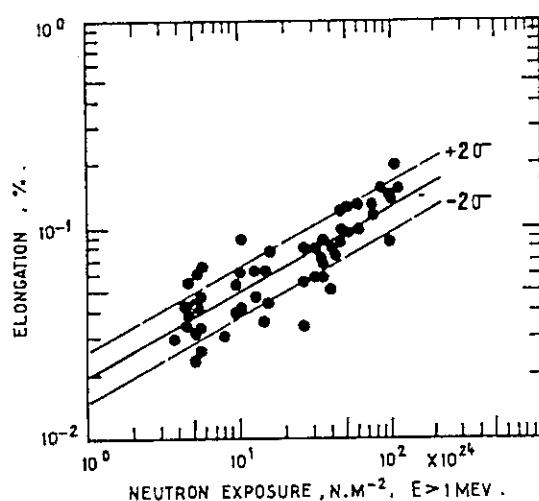


FIG. 10—Irradiation growth in the rolling direction of  $\alpha$ -annealed Zircaloy-4 specimens (temperature irradiation = 588 K).