

ナノインデンテーション硬さ試験と微細組織観察を用いた Zr 中への δ 水素化物発生に伴う硬化量評価

The hardening amount evaluation with δ hydrides generation in Zr by using the nano-indentation hardness test and microstructure observation

福井大学	東郷 広一	Kouichi TOUGOU	Non-member
	鬼塚 貴志	Takashi ONITSUKA	Member
	福元 謙一	Ken-ichi FUKUMOTO	Member
	宇埜 正美	Masayoshi UNO	Non-member
大阪大学	牟田 浩明	Hiroaki MUTA	Non-member

In order to investigate that the hardening with δ hydrides generation in Zr was influenced by the relationship between the slip plane of dislocation and the habit plane of δ hydride, the EBSD analysis, the nano-indentation hardness test and the *in-situ* TEM observation during tensile test were performed. In the case when the δ hydrides of crystal orientation relationship (habit plane) of $(0001)_\alpha$ plane// $\{111\}_\delta$ plane and $\langle 2-1-10 \rangle_\alpha$ direction// $\langle 110 \rangle_\delta$ direction were precipitated in the Zr sample, the hardening of crystal grains mainly occurred by the $(0001)_\alpha$ plane slips of dislocations. The difference of hardening amount with the difference of crystal orientation of crystal grain was influenced by the interaction area (sheared area) between dislocation and δ hydride. It was suggested that the orientation of long axis direction of δ hydride influences the embrittlement and failure more than the interaction between dislocation and δ hydride by the difference of hardness values of the crystal grain and δ hydride.

Keywords: *In-situ* TEM observation during tensile test, EBSD analysis, Nano-indentation hardness test, δ hydride, Slip plane of dislocation

1. 緒言

軽水炉の高経年化に伴い、燃料被覆管（以下、被覆管）のジルカロイには、冷却水との腐食反応により水素化物が形成され、脆化や硬化、遅れ破壊などの問題が生じる。ジルカロイ中には、原子炉環境下では主に δ 水素化物が析出し [1]、被覆管の破壊に繋がる半径方向への析出を抑制するために、被覆管内部の結晶構造は δ 水素化物の主な析出面である $(0001)_\alpha$ 面が、円周方向に並ぶ構造を有する [2]。一方で被覆管の円周方向に δ 水素化物が析出した場合の結晶方位関係（晶癖面）は、主に $(0001)_\alpha$ 面// $\{111\}_\delta$ 面、 $\langle 2-1-10 \rangle_\alpha$ 方向// $\langle 110 \rangle_\delta$ 方向の関係性を有する [3]。

材料の破壊は塑性変形しないこと（脆化）に起因し、材料の硬化に伴い破壊が起こりやすくなる。また硬化は原子のズレである転位が照射欠陥や析出物などに接触し、余分なエネルギーが必要となることから起こる。一方で近年、計算機シミュレーション研究により、Zr における結晶粒や水素化物の結晶面の違いが、脆化に影響することが推測されている [4]。

そこで本研究では、脆化や破壊に繋がる硬化と転位の

連絡先: 東郷広一、〒910-8507 福井県福井市文京
3-9-1、福井大学工学部、E-mail: tougou@u-fukui.ac.jp

すべり面（結晶面）に着目し、Zr 中の δ 水素化物の晶癖面（発生面）を円周方向に平行な $(0001)_\alpha$ 面に析出させた場合の結晶方位の違いに伴う硬化量の違いを調べ、硬さ値の観点から脆化・破壊に対する基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究では転位のすべり面を調べるため、透過型電子顕微鏡（TEM）内引張『その場』観察を用いた。また δ 水素化物発生に伴う硬化量を調べるため、ナノインデンテーション硬さ試験を行った。Zr の圧延材から試料を切り出し、 $700^\circ\text{C} \times 18\text{h}$ の条件にて真空焼鈍処理した。またその後、ナノインデンテーション硬さ試験用の試料には 350°C にて約 720 wt.ppm の水素導入を行った。

2.2 TEM 内引張『その場』観察、EBSD 分析、ナノインデンテーション硬さ試験

本研究では、TEM 内引張『その場』観察を 200kV、室温の条件にて行った。また試料内の結晶粒の結晶方位を調べるため、電子線後方散乱回折（EBSD）分析を 30kV、

室温の条件にて行った。

TEM 内引張『その場』観察により引張軸の結晶方位指数を割り出し、EBSD 分析により引張軸と一致する結晶方位を持つ結晶粒の抽出を行った。その後、EBSD 分析により抽出した結晶粒における硬化量をナノインデンテーション硬さ試験を用い、押し込み深さ:0.5 μm 、0.1 μm 、室温の条件で調べた。

3. 実験結果

TEM 内引張『その場』観察では、電子線の入射方向を $\{2-1-10\}_\alpha$ 面に統一し、圧延方向（円周方向）に平行な $\langle 01-10 \rangle_\alpha$ 方向から様々な角度に引っ張ったところ、 $\{1-100\}_\alpha$ 面すべり、 $\{10-11\}_\alpha$ 面すべり、 $(0001)_\alpha$ 面すべりが複合的に観察された（いずれも $\langle 2-1-10 \rangle_\alpha$ 成分）。 $\langle 01-10 \rangle_\alpha$ 方向から約 50° 未満では主に $\{1-100\}_\alpha$ 面すべりが観察され、約 50° 以上では主に $(0001)_\alpha$ 面すべり、 $\{10-11\}_\alpha$ 面すべりが観察された。また EBSD 分析から試料中に発生した δ 水素化物の結晶方位が、 $(0001)_\alpha$ 面// $\{111\}_\delta$ 面、 $\langle 2-1-10 \rangle_\alpha$ 方向// $\langle 110 \rangle_\delta$ 方向の関係であることを確認した。

TEM 内引張『その場』観察における引張軸（結晶方位）を元に、ナノインデンテーション硬さ試験を行ったところ、 δ 水素化物発生に伴う結晶粒の硬化は、転位が主に $(0001)_\alpha$ 面すべりを起こした引張軸に対応する結晶粒にて認められた（図 1 参照）。また水素材にて δ 水素化物と結晶粒の硬さの関係を調べたところ、 δ 水素化物の硬さ値は結晶粒の硬さ値よりも大きい値を示した。

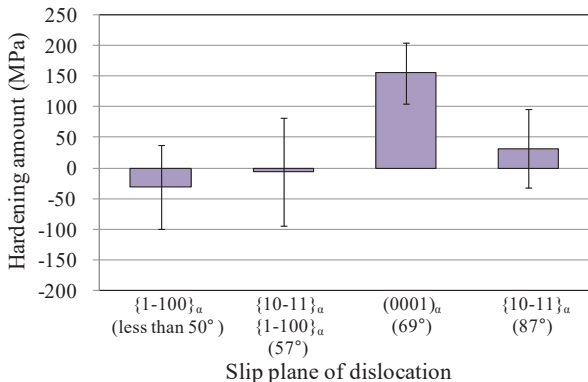


図 1 転位のすべり面と硬化量の関係

4. 考察

4.1 転位- δ 水素化物の接触領域と硬化の関係

図 2(a)には δ 水素化物が $(0001)_\alpha$ 面上に析出し、 $(0001)_\alpha$ 面すべりが生じたときの転位と δ 水素化物の相互作用の模式図を示す。また図 2(b), (c)には δ 水素化物が $(0001)_\alpha$ 面上に析出し、 $\{1-100\}_\alpha$ 面すべり、 $\{10-11\}_\alpha$ 面すべりが生じた

ときの模式図を示す。 $(0001)_\alpha$ 面すべりの場合は転位のすべり面と δ 水素化物の晶癖面の関係が一致しており、 $\{1-100\}_\alpha$ 面すべり、 $\{10-11\}_\alpha$ 面すべりに比べて転位と δ 水素化物の接触領域（せん断領域）が大きい。従って、 $(0001)_\alpha$ 面すべりを起こしたときに、結晶粒の硬化が起きたと考えられる。

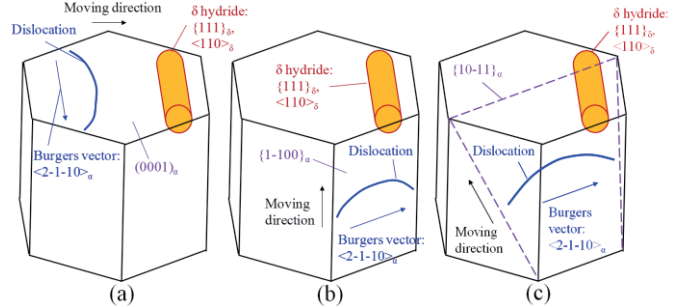


図 2 転位と δ 水素化物の相互作用

4.2 脆化と破壊に対する δ 水素化物の配向性の影響

先行研究[5]では、被覆管のき裂は δ 水素化物同士の間隔が減少するに伴い、起こりやすくなると報告されている。また δ 水素化物の硬さ値は、水素材の結晶粒の硬さ値よりも大きい値を示した。従って、結晶粒内の転位と δ 水素化物の相互作用（結晶粒の結晶方位の違い）による硬化の影響よりも、 δ 水素化物の長軸方向の配向性が脆化や破壊に大きな影響を及ぼすと考えられる。

5. 結論

本研究にて、以下の結論を得た。

1. δ 水素化物発生に伴う硬化は、転位が δ 水素化物に接触する領域（せん断領域）に影響を受けると考えられる。
2. Zr 中への δ 水素化物発生に伴う脆化と破壊は、結晶粒内の転位と δ 水素化物の相互作用（結晶粒の結晶方位の違い）による硬化の影響よりも、 δ 水素化物の配向性（長軸方向）に影響を受けると考えられる。

参考文献

- [1] N.A.P. Kiran Kumar et al, J. Nucl. Mater., 403 (2010) 101-107.
- [2] 社団法人日本金属学会, 原子力材料, P194-196.
- [3] K. Une et al, J. Nucl. Mater., 357 (2006) 147-155.
- [4] Y. Udagawa et al, Acta Mater., 58 (2010) 3927-3938.
- [5] H.C. Chu et al, J. Nucl. Mater., 362 (2007) 93-103.