

# 共同研究成果報告書

## 燃料被覆管の機械特性及び熱物性に及ぼす 水素吸収・酸化の影響評価

山内 紹裕<sup>1</sup>、垣内 一雄<sup>2</sup>、宇田川 豊<sup>2</sup>、北野 剛司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>原子力規制庁長官官房技術基盤グループ、<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

原子力規制庁  
長官官房技術基盤グループ

令和5年3月



# 燃料被覆管の機械特性及び熱物性に及ぼす 水素吸収・酸化の影響評価

原子力規制庁 長官官房技術基盤グループ  
システム安全研究部門  
山内 紹裕 北野 剛司

日本原子力研究開発機構 安全研究・防災支援部門  
安全研究センター 原子炉安全研究ディビジョン  
垣内 一雄 宇田川 豊

## 要 旨

燃料棒は、燃料体を構成する要素であり、我が国の軽水炉においては主としてジルコニウム合金がその被覆材として使用されている。LOCA 時にジルコニウム合金被覆管と高温水蒸気の酸化反応が進行すると、被覆管の微細組織は、表面側から順に、酸化膜 ( $ZrO_2$ ) 層、酸素安定化  $\alpha$  相 ( $\alpha$ -Zr(O)相) 及び変態  $\beta$  相 (冷却後は prior- $\beta$  相) の複層構造を形成する。また、変態  $\beta$  相中では徐冷期間中に  $\alpha$ -Zr(O)相の析出が進む。この内、 $ZrO_2$  や  $\alpha$ -Zr(O)相は相対的に脆く、それらが生成した場合、被覆管全体の延性が低下する。従って、それら生成物自体の機械特性を調べ、被覆管の機械特性への影響を把握することが、事故時の燃料挙動をモデル化、評価する上で重要かつ必要である。しかし、 $\alpha$ -Zr(O)相等は単体での生成が難しく、引張試験等の従来手法を適用することが困難である。また、それら物質は、単体で存在する場合と被覆管中に存在する場合とで内部の応力状態が異なることが考えられ、それにより見かけの機械特性が異なる可能性がある。そこで、本研究では、微小領域の機械特性を測定できるナノインデンテーション法を、LOCA を模擬した高温酸化処理を施したジルコニウム合金被覆管に適用し、被覆管中に生成した  $\alpha$ -Zr(O)相等の局所的な機械特性を直接測定することを試みた。

予備試験として、LOCA 模擬試験を施していないジルコニウム合金被覆管にナノインデンテーション試験を行ったところ、圧痕周辺にパイルアップ (塑性変形に由来する盛り上がり) が生じたが、その圧痕投影面積への影響の補正について検討し、硬さ、ヤング率ともに従来手法で取得されたジルコニウム合金被覆管の文献値と同等の測定値をナノインデンテーション法により得ることができた。また、500°Cまでの高温においてもジルコニウム

合金被覆管のヤング率を適切に測定することができた。それらの検討を基に、LOCA を模擬した高温酸化処理を施した被覆管試料に対してナノインデンテーション試験を行うことで、針状の $\alpha$ -Zr(O)相及び prior- $\beta$ 相領域を区別して局所の硬さ・ヤング率を直接取得することができた。さらに、ナノインデンテーション試験の結果と試料の延性との関係について検討を加え、荷重-変位曲線から得られる塑性仕事割合が延性を表す指標として有効であることを示唆する結果を得た。

## 目 次

|  |    |
|--|----|
| 1. 序論 .....                                | 1  |
| 1.1 背景 .....                               | 1  |
| 1.2 目的 .....                               | 2  |
| 2. 本論 .....                                | 3  |
| 2.1 ナノインデンテーション法のジルコニウム合金への適用 .....        | 3  |
| 2.1.1 ナノインデンテーション法の概要 .....                | 3  |
| 2.1.2 パイルアップの補正 .....                      | 5  |
| 2.1.3 高温でのヤング率測定 .....                     | 9  |
| 2.2 LOCA 条件で高温酸化した被覆管の機械特性評価 .....         | 10 |
| 2.2.1 供試材の作製 .....                         | 11 |
| 2.2.2 肉厚中央部を対象としたナノインデンテーション試験及びその結果 ..... | 12 |
| 2.2.3 径方向位置による硬さの変化 .....                  | 13 |
| 2.2.4 ナノインデンテーション試験結果による延性評価について .....     | 19 |
| 3. 結論 .....                                | 21 |
| 3.1 成果の要点 .....                            | 21 |
| 3.2 今後の課題等 .....                           | 21 |
| 参考文献一覧 .....                               | 23 |

## 目 次

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 図 1.1  | 燃料棒及び燃料体の概略図   | 2  |
| 図 1.2  | LOCA 急冷後の被覆管半径方向断面金相写真の例                                     | 2  |
| 図 2.1  | ナノインデンテーション法で得られる典型的な荷重変位曲線                                  | 4  |
| 図 2.2  | 試験中の試料変形の模式図   | 4  |
| 図 2.3  | バーコビッチ型圧子による圧痕のジオメトリ   | 5  |
| 図 2.4  | ナノインデンテーション試験によりジルコニウム合金被覆管に生じた圧痕の AFM 写真例                   | 7  |
| 図 2.5  | パイルアップの模式図   | 7  |
| 図 2.6  | ナノインデンテーション試験装置の外観   | 7  |
| 図 2.7  | 荷重変位曲線、圧痕の AFM 写真及び深さプロファイルの例                                | 8  |
| 図 2.8  | パイルアップの補正有無での接触投影面積の比較                                       | 8  |
| 図 2.9  | パイルアップに関する補正の有無による硬さ評価値の比較                                   | 8  |
| 図 2.10 | パイルアップに関する補正の有無によるヤング率評価値の比較                                 | 9  |
| 図 2.11 | 室温及び 300°Cにおける荷重-変位曲線  | 10 |
| 図 2.12 | 高温におけるヤング率測定結果   | 10 |
| 図 2.13 | LOCA 模擬試験の体系概要   | 11 |
| 図 2.14 | LOCA 模擬試験の温度・荷重履歴 <sup>(注)</sup> 及び試験後の被覆管外観                 | 12 |
| 図 2.15 | LOCA 模擬試験後の被覆管に対して実施したナノインデンテーション試験の荷重-変位曲線の例（二次水素化部、400 点分） | 14 |
| 図 2.16 | 破裂開口部の金相写真及び prior-β相領域の硬さ分布                                 | 15 |
| 図 2.17 | 二次水素化部の金相写真及び prior-β相領域の硬さ分布                                | 16 |
| 図 2.18 | 破裂開口部及び二次水素化部の硬さの度数分布  | 17 |
| 図 2.19 | 破裂開口部及び二次水素化部の硬さ及びヤング率の相関                                    | 18 |
| 図 2.20 | 半径方向硬さ分布（開口部）  | 18 |
| 図 2.21 | 荷重-変位曲線を用いた塑性仕事及び弾性仕事の分類                                     | 20 |
| 図 2.22 | 塑性仕事割合の分布  | 21 |

## 略 語 表

|      |                             |          |
|------|-----------------------------|----------|
| AFM  | Atomic Force Microscope     | 原子間力顕微鏡  |
| ECR  | Equivalent Cladding Reacted | 被覆管等価酸化量 |
| BWR  | Boiling Water Reactor       | 沸騰水型原子炉  |
| LOCA | Loss of Coolant Accident    | 冷却材喪失事故  |
| PWR  | Pressurized Water Reactor   | 加圧水型原子炉  |
| RX   | Recrystallized              | 再結晶      |
| SR   | Stress Relieved             | 応力除去     |

## 1. 序論

### 1.1 背景

燃料棒は、燃料体を構成する要素であり（図 1.1）、我が国の軽水炉においては主としてジルコニウム合金がその被覆材として使用されている。冷却材喪失事故（以下「LOCA」という。）は、配管の破断等によって冷却材が炉心から流出する事故であり、原子炉水位の低下に伴い炉心が露出し、燃料被覆管の温度は上昇する。被覆管は水蒸気と反応し、表面において解離した酸素が被覆管の肉厚方向に拡散する。これにより、表面で非常に高く肉厚中央で低い酸素濃度勾配が生じ、酸素濃度が高い表面近傍では酸化物（ $ZrO_2$ ）層と酸素安定化 $\alpha$ 相（ $\alpha$ -Zr(O)）層が生じる。Zr は、約  $800^{\circ}C$ 以上の高温で $\alpha$ 相から $\beta$ 相に相変態するが、酸素はZrの $\alpha$ 安定化元素として働くので、酸素濃度の高い部分（被覆管表面側）は $800^{\circ}C$ 以上においても $\alpha$ 相のままとなる。これが $\alpha$ -Zr(O)相である。一方、酸素濃度の低い部分（被覆管肉厚中央部）は高温で $\beta$ 相に相変態する。非常用炉心冷却系からの注水により炉心水位が回復するにつれ炉心は徐々に冷却され（徐冷過程）、再冠水に至ると被覆管は急冷される。急冷後の被覆管の微細組織は表面側から順に、酸化膜（ $ZrO_2$ ）層、酸素安定化 $\alpha$ 相（ $\alpha$ -Zr(O)相）及びprior- $\beta$ 相の複層構造を形成する（図 1.2）。なお、高温において $\beta$ 相であった領域では、再冠水前の徐冷期間中に $\alpha$ -Zr(O)相の析出が進み<sup>1,2</sup>、冷却後の半径方向断面金相写真においては肉厚中央部の針状組織として観察される（図 1.2）。 $ZrO_2$ や $\alpha$ -Zr(O)相は相対的に脆いため、これらの生成に伴い被覆管全体の延性が低下する。また、被覆管に破裂が生じた場合は、燃料棒内に侵入した水蒸気によって被覆管内表面も酸化する。さらに、燃料棒内の水素分圧が上昇した結果、破裂開口部からやや離れた軸方向位置で局所的な水素吸収が起こり、これによる脆化も重畳する（以下「二次水素化」<sup>(注1)</sup>という。）。

以上で述べたとおり、ジルコニウム合金燃料被覆管は、LOCA時の高温酸化によってその機械特性が低下する。従って、 $\alpha$ -Zr(O)相、prior- $\beta$ 相等の機械特性を調べ、それらの生成に伴う被覆管の機械特性変化を把握することが、事故時の燃料挙動をモデル化、評価する上で重要かつ必要である。しかし、 $\alpha$ -Zr(O)相、prior- $\beta$ 相等は単体での生成が難しく、これらに引張試験等の従来手法を適用することが困難である。そこで、本研究では、微小領域の機械特性を測定できるナノインデンテーション法をジルコニウム合金被覆管に適用し、被覆管中に生成した $\alpha$ -Zr(O)相等の局所的な機械特性を直接測定することを試みた。

なお、本研究は、令和元年度～令和3年度に国立研究開発法人日本原子力研究開発機構との共同研究により実施した。

---

<sup>(注1)</sup> LOCA時に燃料被覆管の破裂開口部から水蒸気が流入すると、燃料被覆管は外面だけでなく内面も水蒸気雰囲気において酸化する。この燃料被覆管内面における酸化反応により生じた水素は燃料棒内に滞留し、燃料棒内部における水素分圧が高まる。その結果、破裂開口中心から少し離れた軸方向位置（20～50 mm）において顕著な水素吸収が起こることが知られており<sup>3</sup>、これを二次水素化と呼ぶ。

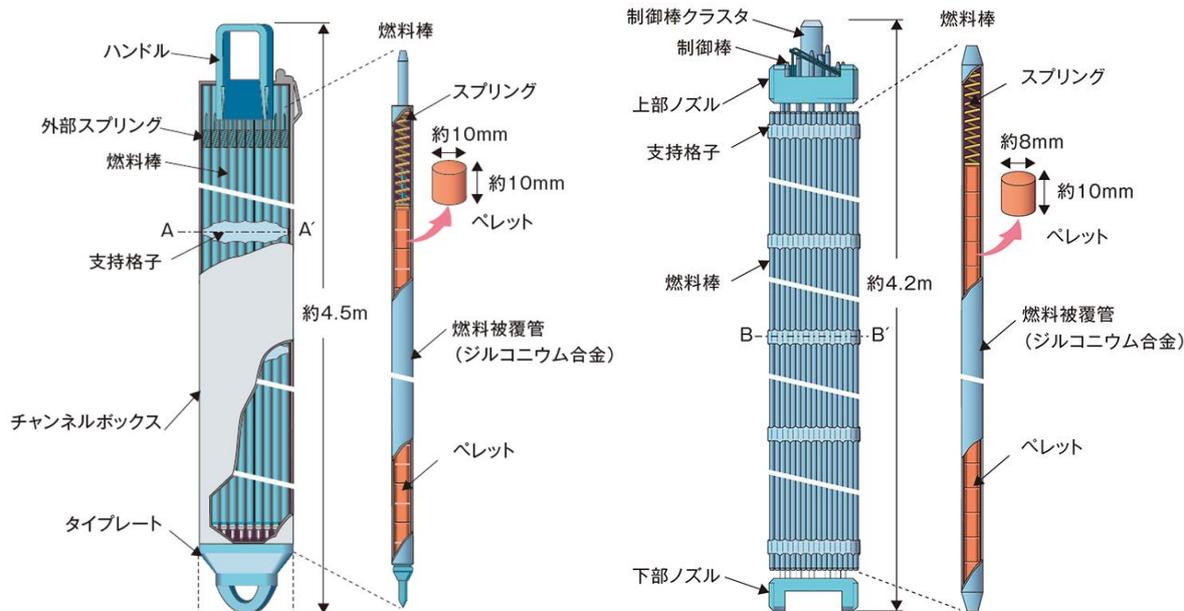


図 1.1 燃料棒及び燃料体の概略図

(左：BWR、右：PWR)

(出典：日本原子力文化財団 原子力・エネルギー図面集)

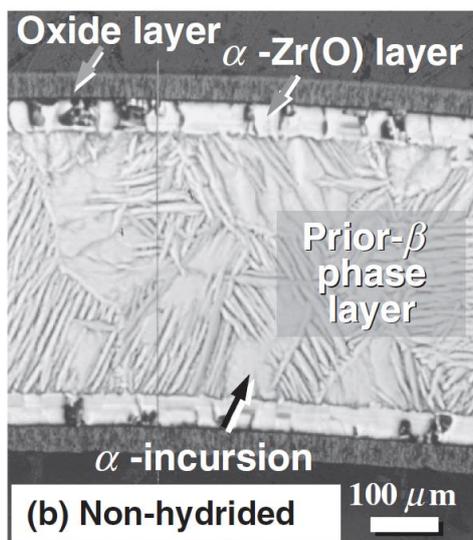


図 1.2 LOCA 急冷後の被覆管半径方向断面金相写真の例

(出典：F. Nagase and T. Fuketa, "Effect of Pre-Hydrating on Thermal Shock Resistance of Zircaloy-4 Cladding under Simulated Loss-of-Coolant Accident Conditions", J. Nucl. Sci. Technol. 2004; 41:723-730<sup>4)</sup>)

## 1.2 目的

燃料被覆管の事故時の安全性に関する知見の拡充に資するため、ナノインデンテーション法をジルコニウム合金被覆管に適用し、機械特性を評価する手法について検討する。ま



$$E = \frac{1 - \nu_{sample}^2}{\frac{2\sqrt{A}}{S\sqrt{\pi}} \times 10^6 - \frac{1 - \nu_{indenter}^2}{E_{indenter}}} \dots\dots\dots (2.2)$$

ただし、 $\nu_{sample}$ 、 $\nu_{indenter}$  はそれぞれ試料、圧子のポアソン比を、 $E_{indenter}$  は圧子のヤング率 (GPa) を、 $A$  は接触投影面積( $\text{nm}^2$ )を表す。なお、接触投影面積  $A$  は、接触深さ  $h_c$  (nm) 及び圧子形状から算出する。ナノインデンテーション法において標準的に用いられるバーコビッチ型圧子<sup>(注2)</sup> の場合 (図 2.3) は下式となる。

$$A = 24.5 h_c^2 \dots\dots\dots (2.3)$$

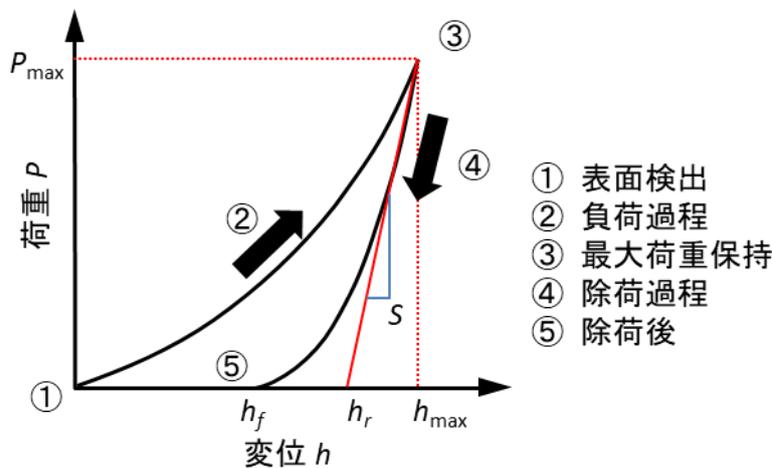


図 2.1 ナノインデンテーション法で得られる典型的な荷重変位曲線

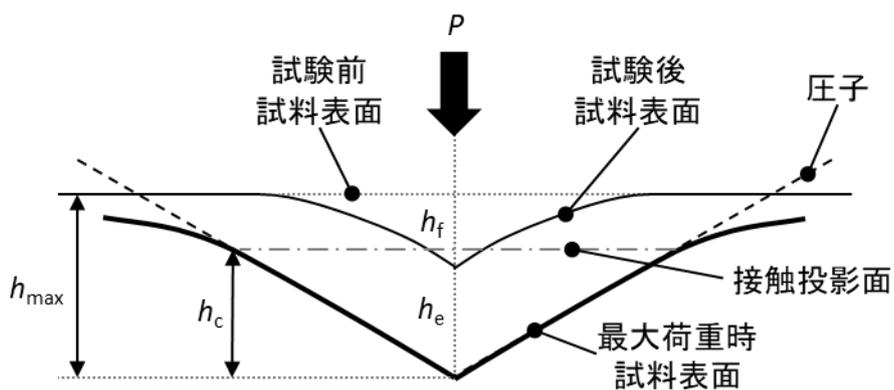


図 2.2 試験中の試料変形の模式図

<sup>(注2)</sup> 正三角錐型の圧子。通常、中心線と側面のなす角が  $65.3^\circ$  である (図 2.3)。

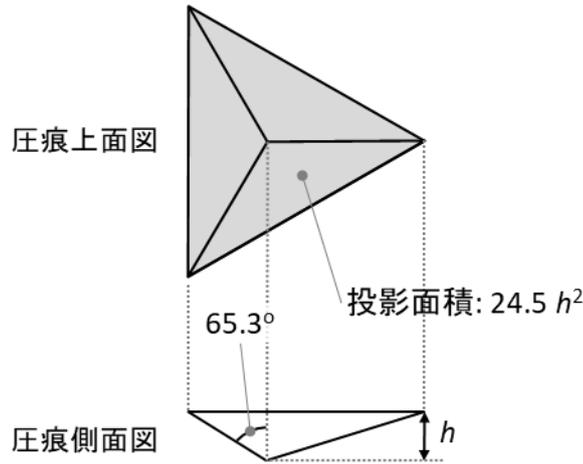


図 2.3 バーコビッチ型圧子による圧痕のジオメトリ

### 2.1.2 パイルアップの補正

本研究において、ジルコニウム合金被覆管にナノインデンテーション試験を実施したところ、塑性変形に由来すると考えられるパイルアップ (pile-up、盛り上がり) が圧痕周辺に生じた (図 2.4)。パイルアップが生じる場合は実効的な接触投影面積が大きくなる (図 2.5)。これを考慮せず、従来の Oliver-Pharr の手法<sup>5</sup>をそのまま適用すると、接触投影面積を実効的な面積より小さく評価することになるため、硬さ及びヤング率が過大評価されてしまう。従って、パイルアップを考慮した補正を行う必要があるが、標準とされる手法はこれまで整備されていない。そこで、本研究では、Kese らの先行研究<sup>6</sup>を参考に、パイルアップの補正についての検討を実施した。

まず、応力除去焼鈍及び再結晶焼鈍処理を施した Zry-4 製被覆管をリング状に切り出したものを供試材 (以下それぞれ「SR 材」及び「RX 材」という。) として、ナノインデンテーション試験を実施した。試料の最終研磨条件は、コロイダルシリカ懸濁液 (Struers 社製 OP-U、粒径 0.04  $\mu\text{m}$ ) により鏡面仕上げとした。試験装置には、Micro Materials 社の Vacuum Ready を用いた。試験装置の外観を図 2.6 に示す。本試験装置では、電磁コイルにより荷重を制御しながら圧子を押し込み、静電容量方式により押し込み変位を計測する。最大荷重は 10、50、100 mN の 3 種類とし、各荷重条件でそれぞれ 10 点ずつ測定を行った。なお、荷重の負荷及び除荷は 20 秒間で行い、また、最大荷重での保持時間は 20 秒とした。試験は被覆管半径方向切断面に対して行い、試験温度は室温とした。試験後は圧痕を原子間力顕微鏡 (以下「AFM」という。) により観察し、圧痕の各頂点からの中線に沿った深さプロファイルを取得した。試験により得られた荷重変位曲線、圧痕の AFM 写真及び深さプロファイルの例 (RX 材、最大荷重 50 mN) を図 2.7 に示す。

次に、パイルアップ部分が半楕円形であると仮定し、パイルアップ部分を含めた接触投影面積  $A_{pu}$  ( $\text{nm}^2$ ) を、圧痕の三角形部分及び半楕円形のパイルアップ部分の面積の和として、下式によって求めた。

$$A_{pu} = 24.5 h_c^2 + \frac{\pi}{4} b(w_1 + w_2 + w_3) \dots \dots \dots (2.4)$$

ここで、 $b$  (nm)及び  $w_i$  (nm)は、それぞれ楕円形部分の長径及び短軸半径を表し（添え字は圧痕の三角形部分の各辺に対応する）、それぞれ、試験後 AFM 観察により測定した。この方法で評価した  $A_{pu}$  及びパイルアップを考慮しない場合の接触投影面積  $A$  を比較したところ（図 2.8）、最小二乗法により荷重によらない一次相関が得られた。そこで、本研究ではこれ以降、 $A_{pu}$  を下式で評価することとした。

$$\begin{aligned} A_{pu} &= 1.196 A + 0.5281 \times 10^6 \\ &= 29.29 h_c^2 + 0.5281 \times 10^6 \dots \dots \dots (2.5) \end{aligned}$$

ここで、 $A_{pu}$  が接触投影面積（すなわち、最大荷重負荷時の投影面積）であることに対して、 $A_{pu}$  の評価に用いた各長径及び短軸半径の長さは、試験後（すなわち、除荷後）の AFM 観察により求めていることに注意を要するが、パイルアップは最大荷重負荷までに生じた塑性変形、すなわち永久変形によって形成されていることから、変形後の長径及び短軸半径は最大荷重負荷時のそれと概ね一致しているものと考えられる。

$A$  及び  $A_{pu}$  により評価した試料の硬さ及びヤング率を図 2.9 及び図 2.10 に示す。 $A$  を用いた評価値は、荷重の増加に伴って減少している。一方で、 $A_{pu}$  を用いた評価値は荷重に依存しておらず、パイルアップの影響を補正できていることがわかる。また、 $A_{pu}$  を用いた評価値は、硬さ、ヤング率ともに概ね文献値<sup>7,8,9</sup>と一致しており、本手法によりジルコニウム合金被覆管の硬さ及びヤング率を評価可能であることがわかった。本研究では、これ以降、ナノインデンテーション試験後にパイルアップが生じた場合は本手法により硬さ及びヤング率を評価した。

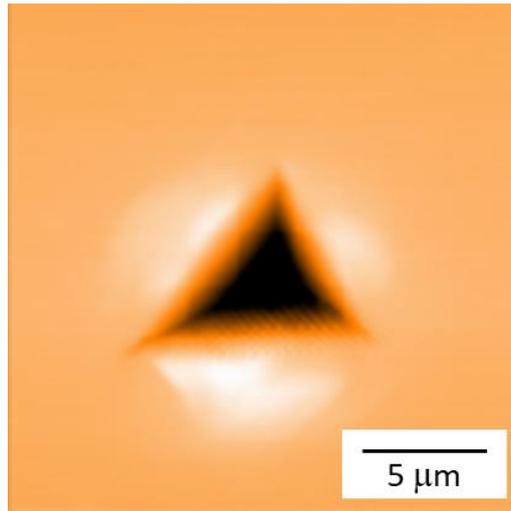


図 2.4 ナノインデンテーション試験によりジルコニウム合金被覆管に生じた圧痕の AFM 写真例

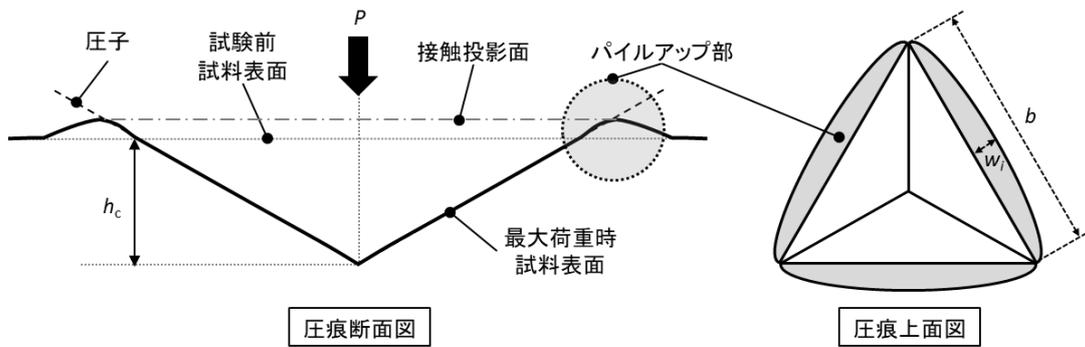


図 2.5 パイルアップの模式図

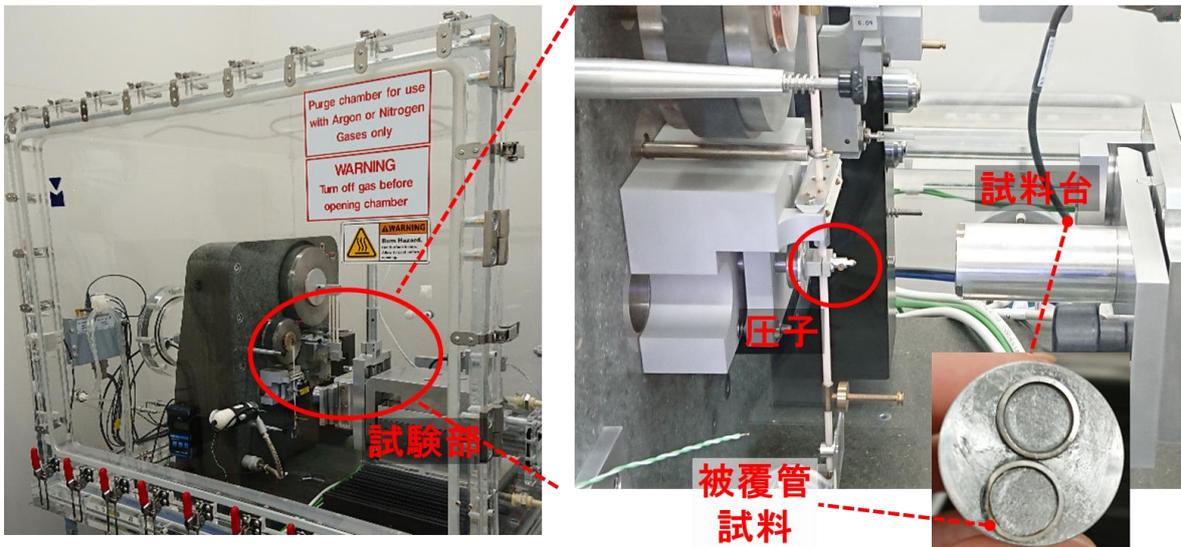


図 2.6 ナノインデンテーション試験装置の外観

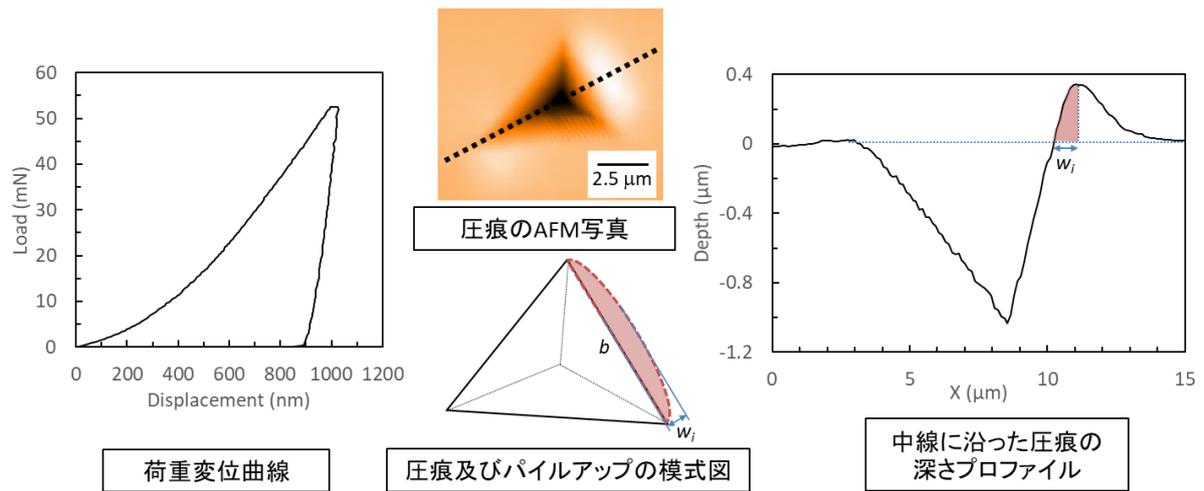


図 2.7 荷重変位曲線、圧痕の AFM 写真及び深さプロファイルの例

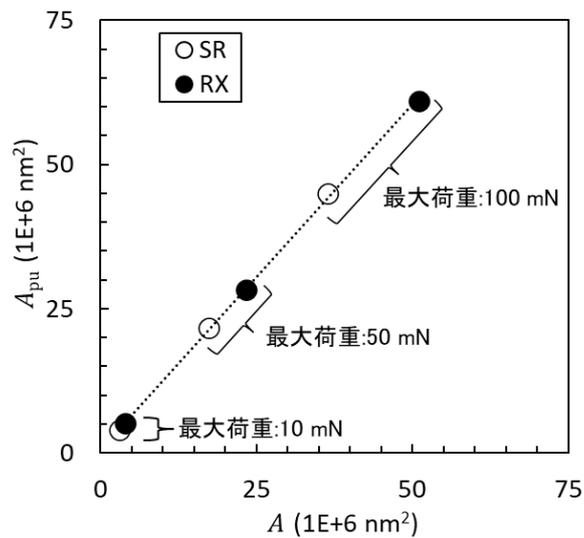


図 2.8 パイルアップの補正有無での接触投影面積の比較

(出典：山内他、「ナノインデンテーション法を用いた燃料被覆管の機械特性評価」、日本原子力学会 2021 年秋の大会予稿集、2021 年 9 月)

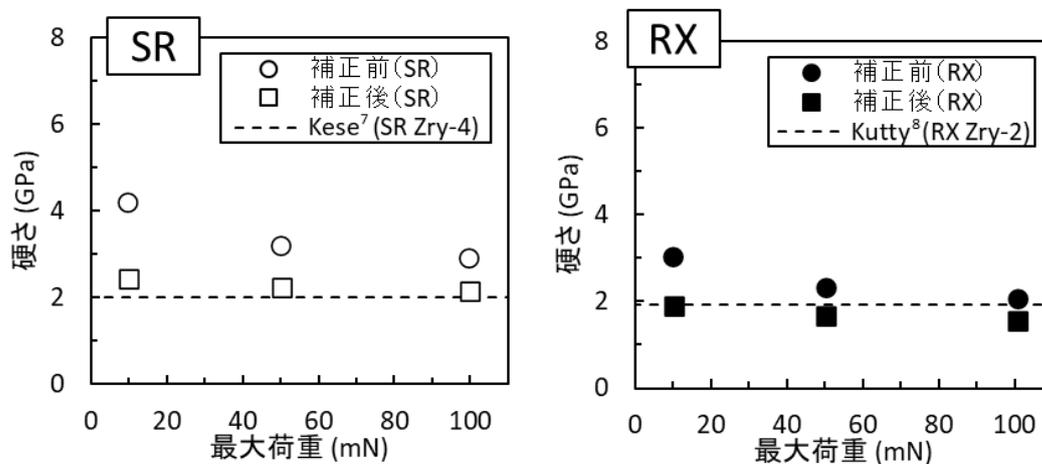


図 2.9 パイルアップに関する補正の有無による硬さ評価値の比較

(Kutty らのデータ<sup>8</sup>は、ビッカース硬さを ISO 14577<sup>10</sup>に従い換算した値である)

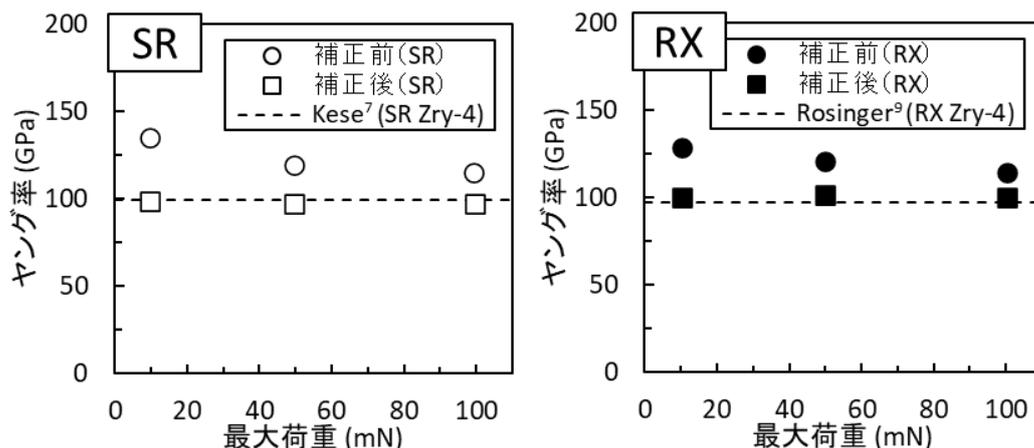


図 2.10 パイルアップに関する補正の有無によるヤング率評価値の比較

### 2.1.3 高温でのヤング率測定

本研究で使用したナノインデンテーション装置は、ヒーターを内蔵した圧子及び試料台を用いることで、高温における測定を行うことができる。本機能を用い、Zry-4 被覆管の 500°C までのヤング率評価について検討した。

供試材には、RX 処理被覆管を使用した。RX 処理材は、製造時に再結晶が進行する温度領域（約 500°C）で最終熱処理されているため、本試験の温度範囲においては、試験中の加熱による焼鈍及びそれによる機械特性の変化は無視できる。なお、試料表面の最終研磨条件は 2.1.2 と同様とした。測定は、室温、100°C、300°C、400°C、500°C の順に N<sub>2</sub> ガスパージ中で行った。最大荷重は 100 mN とし、各温度で 4 回ずつ測定を実施した。

図 2.11 に室温及び 300°C における測定で得られた荷重-変位曲線の例を示す。測定温度が高くなると熱ドリフト<sup>(注3)</sup>の影響が大きくなり、それらは荷重-変位曲線にノイズの形で現れる。このノイズが大きい場合は除荷曲線の解析が不能となってしまうが、本研究では、試料形状を高さ約 1 mm 程度の半リング状とすること、試料の固定を高温においても安定なセメントで行うこと、試験前に十分な熱安定化時間を取ることで、図 2.11 に示すような良好な荷重変位曲線を得ることができた。なお、金属は温度が高くなると軟化するため、図 2.11 においては、同じ最大荷重でも 300°C のデータの方が、最大変位が大きくなっている。

次に、図 2.12 に、本試験で得られたヤング率のデータを文献値<sup>9,11</sup>とともにプロットしたものを示す。500°C までのデータは概ね文献値と一致しており、本検討により、ナノインデンテーション法をジルコニウム合金に適用し、高温においてもヤング率を評価することができた。

(注3) 圧子にかかる力が一定で、かつ材料が時間依存の力学的特性を示さない場合にもかかわらず生じる変位の総称。供試材、圧子の温度差に起因する熱膨張・熱収縮、測定回路中の半導体やセンサーの温度変動に伴う電氣的ノイズ等、複合的な要因により生じる。

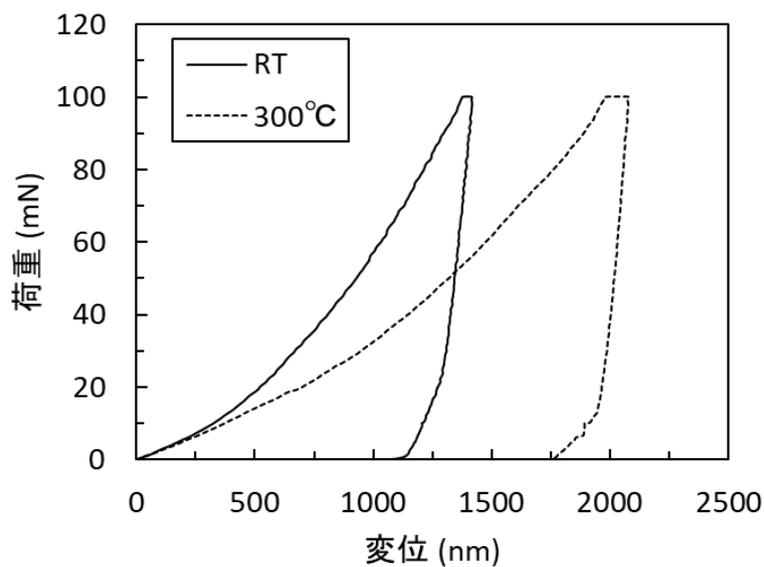


図 2.11 室温及び 300°Cにおける荷重-変位曲線

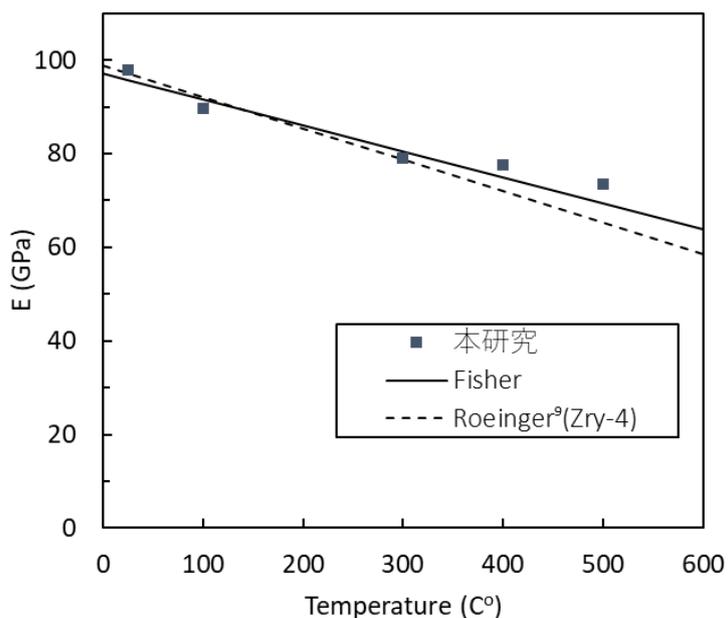


図 2.12 高温におけるヤング率測定結果

## 2.2 LOCA 条件で高温酸化した被覆管の機械特性評価

本項では、LOCA 模擬試験を施した被覆管試料に対して 2.1 で行った検討を基にナノインデンテーション試験を行い、硬さ、ヤング率等を評価した。また、得られた荷重-変位曲線から試料の延性を評価する指標について検討した。

## 2.2.1 供試材の作製

供試材作製のため、LOCA 模擬試験を実施した。本試験の体系の概要を図 2.13 に示す。LOCA 模擬試験では、Zry-4 被覆管に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製模擬燃料ペレットを封入し、Ar ガスで 5 MPa に加圧したものを試験燃料棒とした。これを赤外線イメージ炉により 800℃まで加熱し、被覆管が内圧破裂した後、一度 500℃まで降温した後に水蒸気を導入し、1200℃まで昇温した。1200℃において所定の時間保持した後、700℃まで徐冷し、注水により急冷した。1200℃における保持時間は、水蒸気による高温酸化が ECR (Equivalent Cladding Reacted ; 被覆管等価酸化量) で 20%になるよう設定した。

LOCA 模擬試験の温度履歴及び試験後の外観を図 2.14 に示す。LOCA 模擬試験後の被覆管を①破裂開口部、②破裂開口部から軸方向に上部側約 20 mm の位置、の二箇所についてリング状に切り出し、切断面を機械研磨した後、コロイダルシリカ懸濁液 (Struers 社製 OP-U、粒径 0.04  $\mu\text{m}$ ) により鏡面仕上げとすることでナノインデンテーション試験に供する試験片とした。なお、後述するナノインデンテーション試験後に堀場製作所製 EMGA-930 により試験片全体の水素濃度を測定したところ、位置①は 50 ppm、位置②は 2000 ppm であり、破裂開口部から約 20 mm 離れた位置において顕著な二次水素化が生じていたことが確認された (以下「二次水素化部」という。)

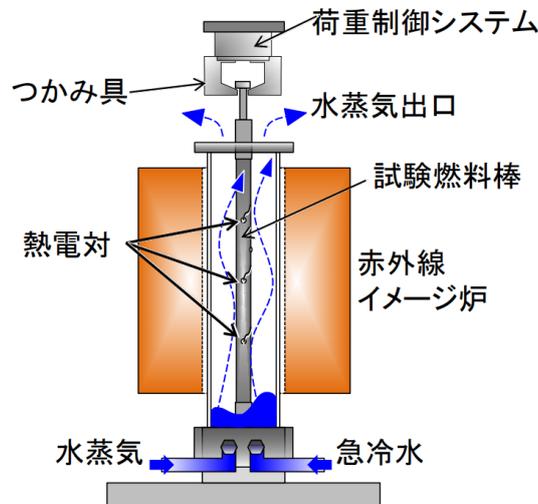


図 2.13 LOCA 模擬試験の体系概要

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「冷却材喪失事故後の燃料被覆管耐破断性評価」、令和元年度安全研究センター報告会)

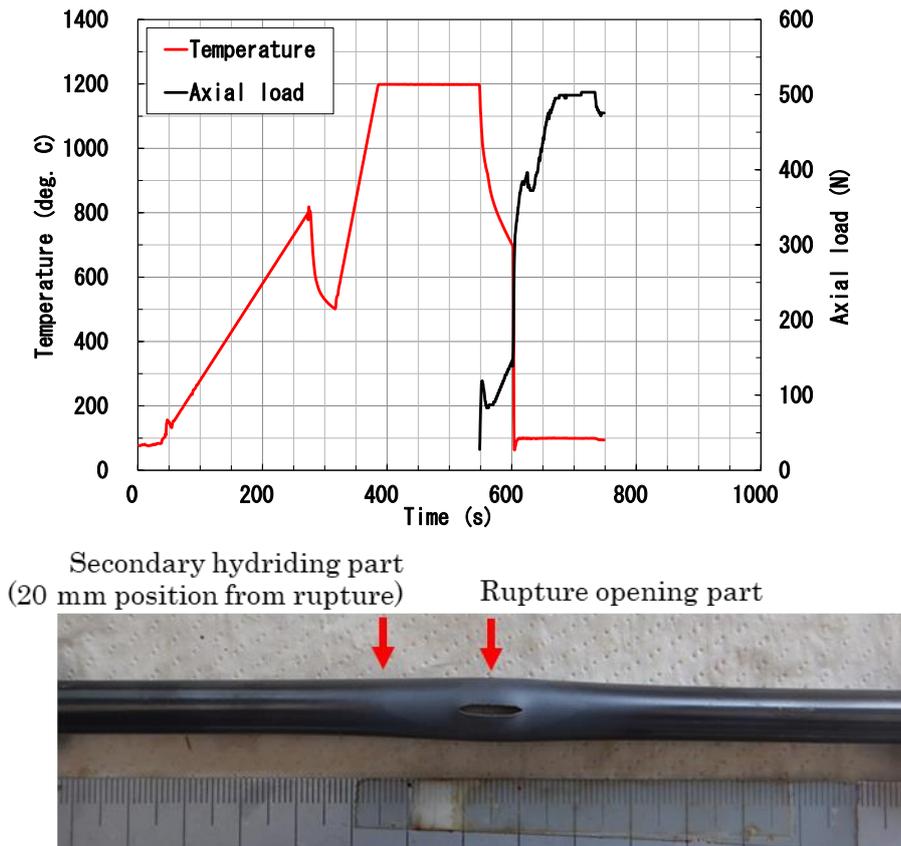


図 2.14 LOCA 模擬試験の温度・荷重履歴<sup>(注4)</sup> 及び試験後の被覆管外観  
 (出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

### 2.2.2 肉厚中央部を対象としたナノインデンテーション試験及びその結果

作製した試験片を用いて、肉厚中央部に対してナノインデンテーション試験を実施した。試験温度は室温、最大荷重は 10 mN とした。また、測定は 5  $\mu\text{m}$  間隔で縦横に 20 点ずつ、合計 400 点を 1 セットとした。得られた押し込み荷重-変位曲線のデータの例 (1 セット 400 点分) を図 2.15 に示す。最大変位は、約 180~260 nm でばらついているが、これは以下に示す被覆管断面における不均一なマイクロ組織とそれに伴う測定点毎の機械特性の差異に起因している。

破裂開口部及び二次水素化部の半径方向断面金相写真、圧痕周辺の金相写真及び測定した硬さの分布を図 2.16 及び図 2.17 に示す。試料の半径方向断面金相写真から、破裂開口部、二次水素化部ともに、被覆管の内外表面には濃い灰色に見える  $\text{ZrO}_2$  層が形成されており、その内側には  $\alpha\text{-Zr(O)}$  相領域、prior- $\beta$  相領域が層構造をなしていることがわかる。また、prior- $\beta$  相中には主に針状の白色に近い組織が観察され (図 2.16 (b)、図 2.17 (b))、これは、1200°C での等温酸化中に  $\beta$  相であった領域において、700°C での徐冷までの間に酸素

(注4) LOCA 模擬試験では、再冠水による冷却時の燃料棒収縮や収縮の際の軸方向拘束に起因する負荷を模擬する目的で燃料棒に軸方向荷重を負荷しており、図中の「Axial load」はその際の荷重の値を示している。

が拡散した結果生成した酸素濃度の高い $\alpha$ -Zr(O)相である<sup>1,2</sup>。圧痕の大きさはひとつあたり 1  $\mu\text{m}$  程度であった。これに対して、圧痕間の距離 (5  $\mu\text{m}$ ) は十分に大きいこと、また、変位は 250 nm 程度であったこと (図 2.15) から、隣接する位置での測定は相互に影響を及ぼしていないと考えられる。圧痕の金相写真とコンター図を比較すると、白色部分 (針状の $\alpha$ -Zr(O)相) とその他領域 (prior- $\beta$ 相) とで硬さの値が有意に異なっており、ナノインデンテーション法により、それらを区別して局所の硬さを取得することができたことがわかる。また、試験片の採取部位を問わず、針状の $\alpha$ -Zr(O)相は prior- $\beta$ 相領域よりも高い硬さを示した。これまでも析出 $\alpha$ -Zr(O)相及び prior- $\beta$ 相の硬さを比較した例はあるが<sup>12</sup>、本研究では、着目した領域の硬さの分布を高い解像度 (100  $\mu\text{m}$  あたり 400 点) で視覚化し (図 2.16 及び図 2.17)、二次水素化部及び破裂開口部とで比較したという点で従来研究とは異なる。

図 2.18 に二次水素化部及び破裂開口部の硬さの度数分布を示す。二次水素化部の硬さは、全体に破裂開口部よりも高い。また、その中でも硬さが比較的小さく 7 GPa 周辺に度数分布の大きい群とそれ以外の 2 つの群からなっている。硬さのコンター図 (図 2.17 (c)) を踏まえると、硬さ約 6~8 GPa の群が prior- $\beta$ 相、硬さ約 9~12 GPa の群が析出 $\alpha$ -Zr(O)相 (白色に近い領域) に対応していると考えられる。累積度数分布より、二次水素化部における prior- $\beta$ 相の占める割合は、約 80%と見積もられる。破裂開口部の硬さの度数分布は連続的に変化しており、二次水素化部と比較してその境界は明瞭ではない。しかし、破裂開口部においても析出 $\alpha$ -Zr(O)相及び prior- $\beta$ 相領域の硬さには明確な差異が認められたこと (図 2.16 (c)) から、二次水素化部と同様、硬さが低い領域が prior- $\beta$ 相、高い領域が析出 $\alpha$ -Zr(O)相に対応していると考えられる。Udagawa ら<sup>12</sup>は、析出 $\alpha$ -Zr(O)相及びの硬さが prior- $\beta$ 相の硬さと比べて高いことを報告しており、本研究で得られた知見は既往の試験結果と矛盾しない。なお、宇田川らは、オージェ電子分光法により析出 $\alpha$ -Zr(O)相の方が prior- $\beta$ 相より酸素濃度が高いことを明らかにしており、これが両者の硬さの違いの原因であると考えられる。

図 2.19 に破裂開口部及び二次水素化部の硬さとヤング率の相関を示す。破裂開口部、二次水素化部ともに、硬さとヤング率の間には正の相関関係が見られた。また、二次水素化部は破裂開口部と比較して全体的にヤング率が高く、従って剛性が高いことが分かる。さらに、二次水素化部の硬さは概ね破裂開口部より高い値を示した。ジルコニウム合金は、酸素濃度の増加に伴い硬さが高くなり<sup>13</sup>、延性が低くなる<sup>14</sup>ことを踏まえると、本結果は、二次水素化部の延性が破裂開口部と比較して低下していることを示唆している。試料の延性評価については後述する。

### 2.2.3 径方向位置による硬さの変化

破裂開口部から採取した試験片については、径方向位置による硬さの変化を調べるため、被覆管外周部の  $\text{ZrO}_2$  酸化膜層、 $\alpha$ -Zr(O)相領域、prior- $\beta$ 相領域を跨いでの硬さ分布を測定し

た。測定は、室温、最大荷重 10 mN、5  $\mu\text{m}$  間隔で行った。結果を図 2.20 に示す。硬さは、 $\text{ZrO}_2$  酸化膜層、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相領域、prior- $\beta$ 相領域の順に高かった。また、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相領域では、外表面側から離れるに従い減少傾向を示した。ジルカロイの硬さは酸素濃度の増加に伴い高くなることが知られており<sup>13</sup>、この $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相領域内の硬さ変化の傾向は、酸素濃度分布と対応していると考えられる。ここで、破裂開口部の prior- $\beta$ 相領域中に析出した針状の $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相の硬さは約 6.5~8 GPa であり (図 2.16 (c))、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相領域の外周側の硬さと概ね一致している。従って、prior- $\beta$ 相領域中の針状 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相の酸素濃度は、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 相領域の外周側と同等であることが示唆される。

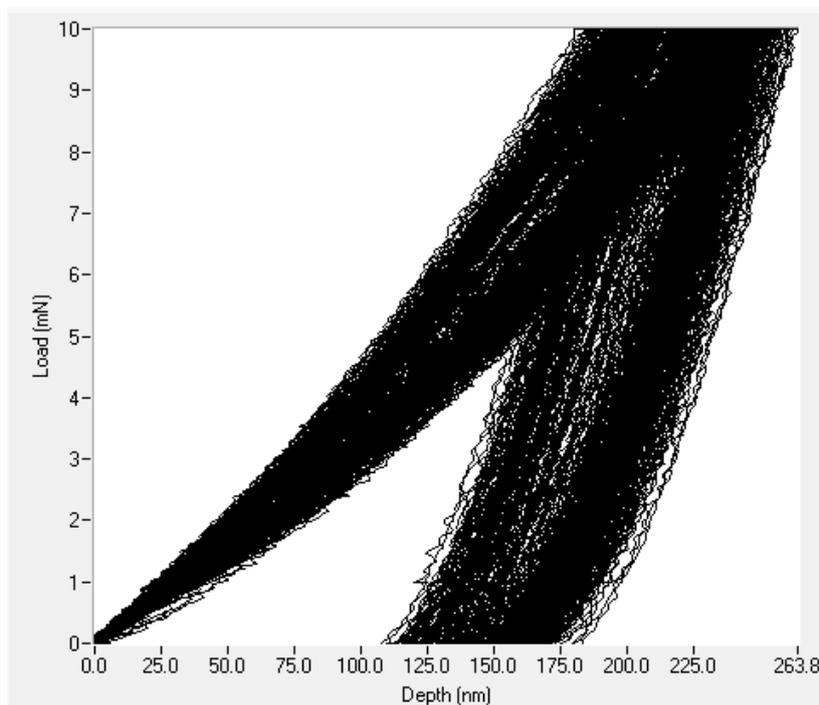
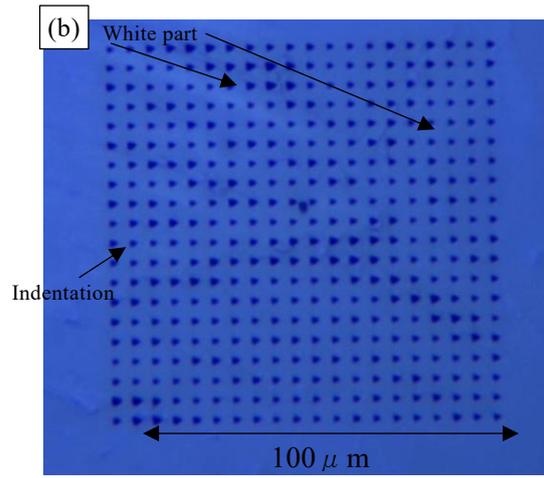
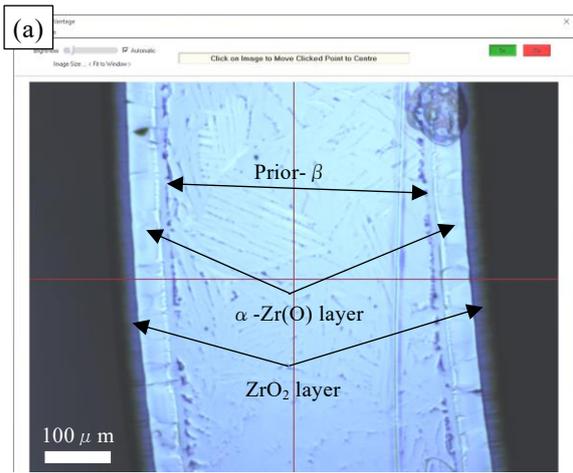


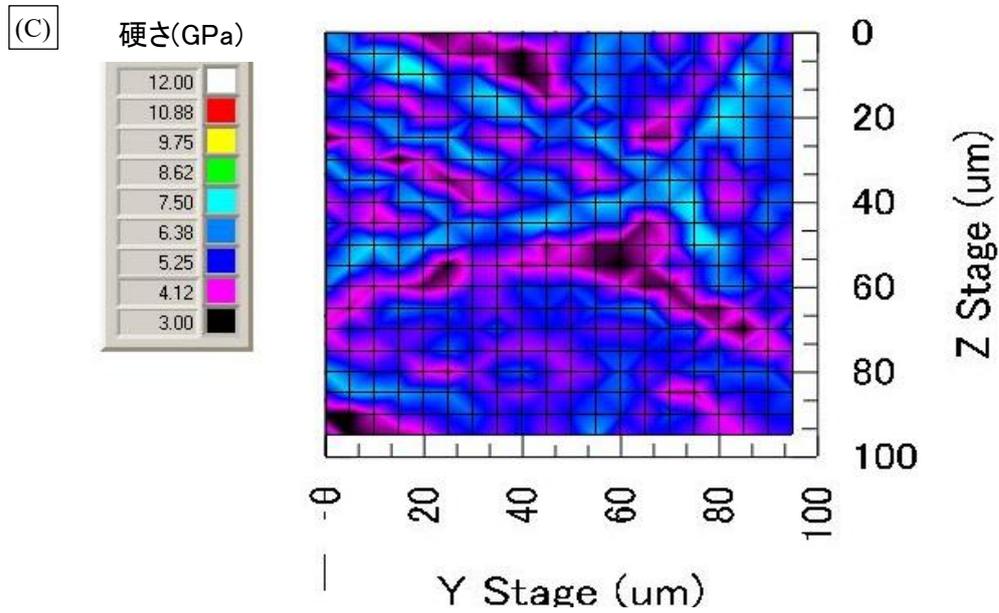
図 2.15 LOCA 模擬試験後の被覆管に対して実施したナノインデンテーション試験の荷重-変位曲線の例 (二次水素化部、400 点分)

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)



Optical micrograph of cladding tube

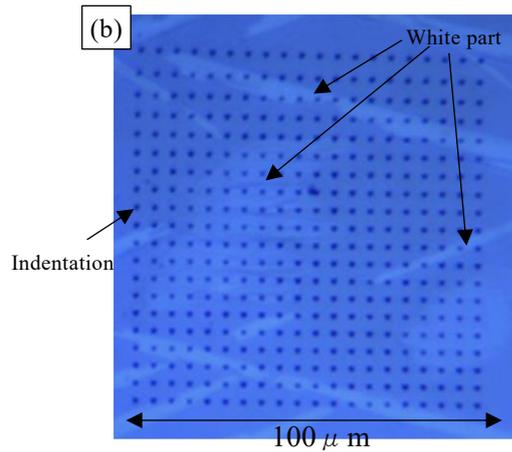
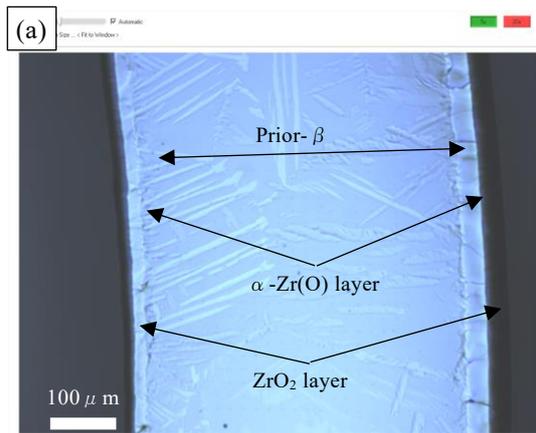
Optical micrograph of indentation



Hardness distribution

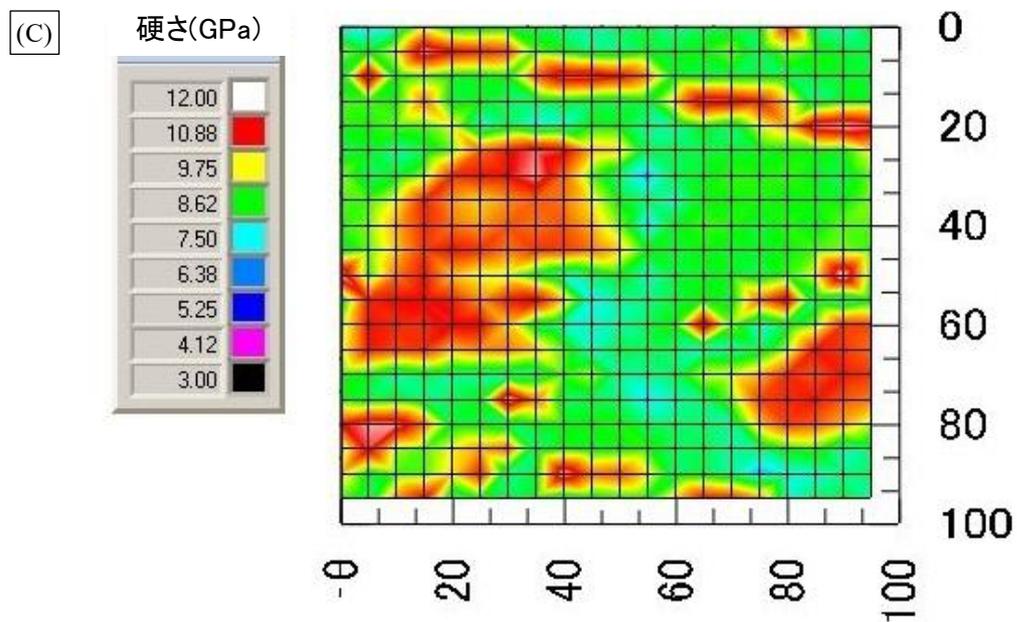
図 2.16 破裂開口部の金相写真及び prior-β相領域の硬さ分布

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)



Optical micrograph of cladding tube

Optical micrograph of indentation



Hardness distribution

図 2.17 二次水素化部の金相写真及び prior-β相領域の硬さ分布

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

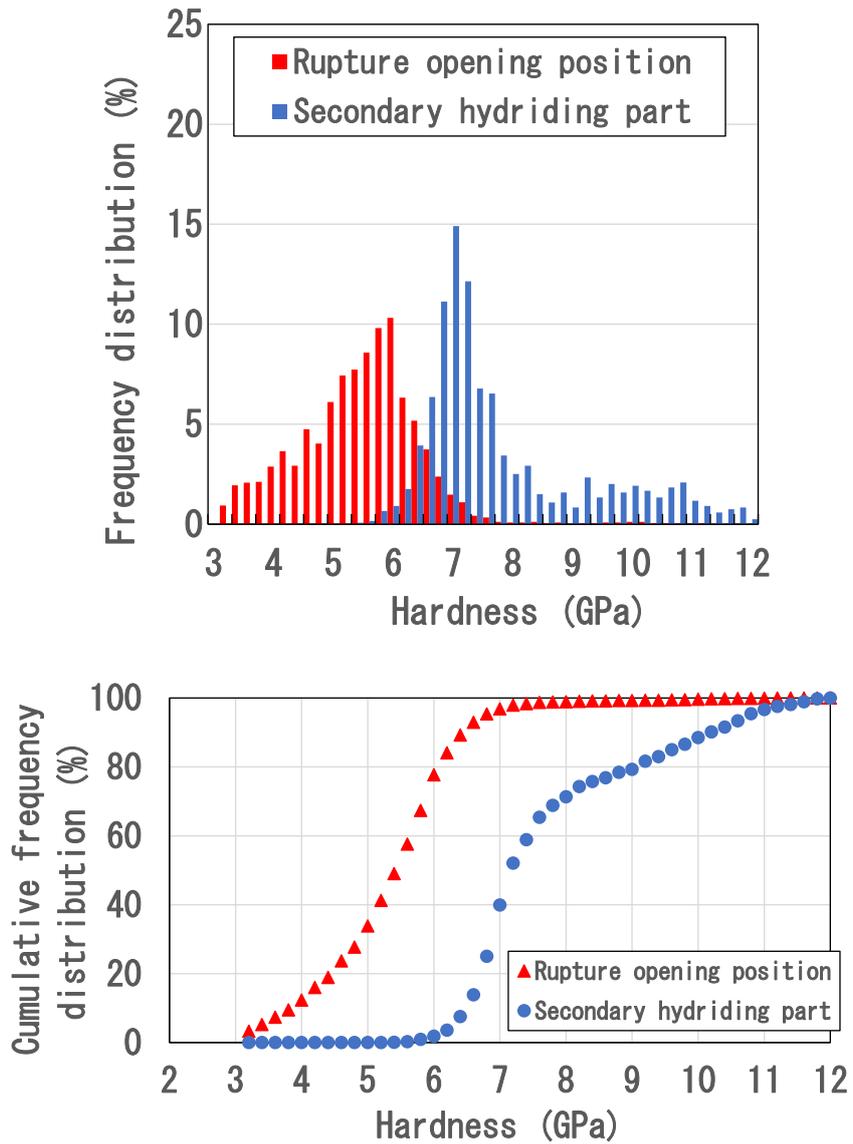


図 2.18 破裂開口部及び二次水素化部の硬さの度数分布

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

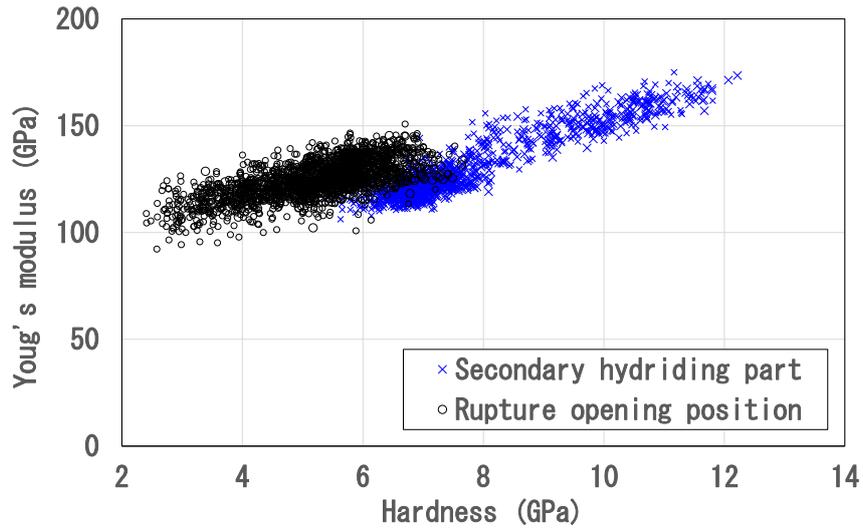


図 2.19 破裂開口部及び二次水素化部の硬さ及びヤング率の相関

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

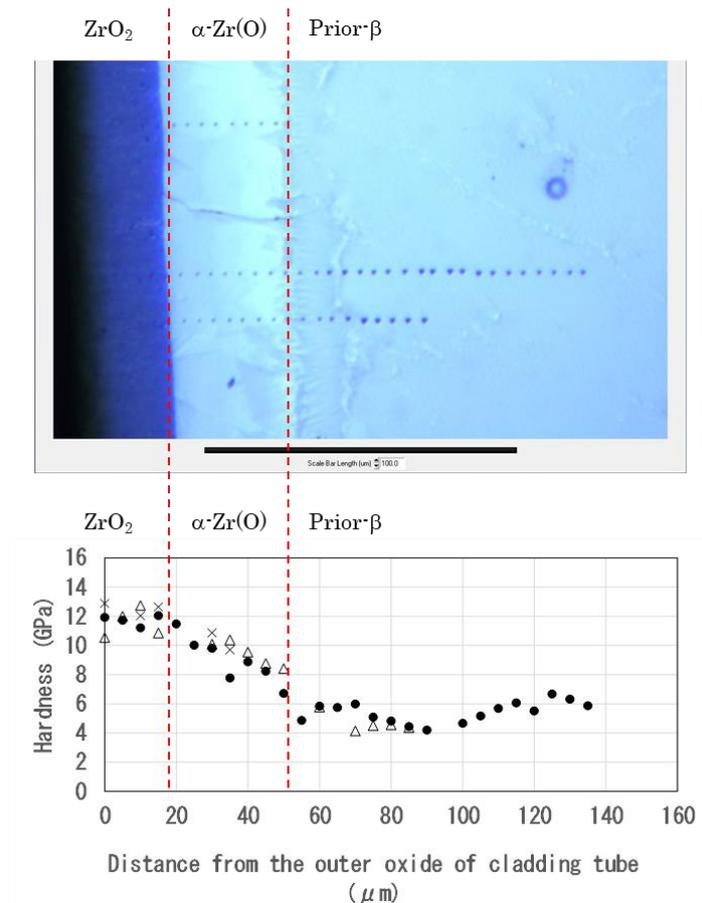


図 2.20 半径方向硬さ分布（開口部）

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

#### 2.2.4 ナノインデンテーション試験結果による延性評価について

Uetsuka らは、LOCA 模擬試験により高温酸化・破裂させた被覆管の各軸方向位置から採取した被覆管試料を用いてリング圧縮試験を行い、高温酸化時の温度が 1000°C 以上かつ二次水素化により被覆管水素濃度が 200~300ppm を超えた場合、当該部位が延性を失うことを報告している<sup>3</sup>。従って、本研究における高温酸化時の温度 (1200°C) 及び試料の水素濃度を踏まえると、破裂開口部付近は延性を保っている一方で、二次水素化部では延性が失われていると考えられる。本項では、これを踏まえ、ナノインデンテーション試験の結果と試料の延性との関係について検討する。

ナノインデンテーション試験では、荷重負荷時には塑性変形及び弾性変形が、除荷時には弾性変形のみが生じると考えられる<sup>5</sup>。ここで、押込み時の荷重-変位曲線が横軸 (変位) となす面積が圧子のした仕事に相当することを踏まえ、除荷時の曲線を境界として全仕事を塑性仕事相当分 (以下「PW」という。) と弾性仕事相当分 (以下「EW」という。) に分類し (図 2.21)、全仕事量に対する塑性仕事量の割合 ( $PW/(PW+EW)$ ) を算出した。塑性仕事割合は、定義から明らかなどおり、ある荷重負荷条件における試料の塑性変形能を表すと考えられるため、これを延性に関する指標として用いることを検討した。図 2.22 に本研究の試験結果から得られた塑性仕事割合の分布を示す。なお、図 2.22 では、便宜上横軸を硬さとしてある。

破裂開口部と二次水素化部を比較すると、破裂開口部の塑性仕事割合は、総じて二次水素化部より高い値を示した。本結果は、破裂開口部の延性が二次水素化部より高いことと対応している。なお、破裂開口部は、硬さの増加に伴い、塑性仕事割合は単調な減少傾向を示した。二次水素化部では、破裂開口部と比較して変化幅が小さいものの同様の傾向を示した。両部位とも、2.2.2 で述べたとおり、硬さの低い領域が prior- $\beta$ 相、硬さが高い領域が析出 $\alpha$ -Zr(O)相に対応していると考えられる。それを踏まえると、各部位の中でも析出 $\alpha$ -Zr(O)相より prior- $\beta$ 相の延性が高いことが示唆され、従来の知見と矛盾しない。

以上で述べたように、塑性仕事割合は、定性的には延性に対応する指標であることが示唆されたが、その定量的な取り扱いには未だ検討の余地があるといえる。例として、塑性仕事割合から延性-脆性遷移を判断することができれば有用であるが、これに対応する塑性仕事割合の値 (また、そのような評価が可能であるかも含めて) が明確ではないため、これについて、本研究で得られたデータから以下のとおり検討した。

図 2.22 には、被覆管外周部の $\alpha$ -Zr(O)相領域から評価した塑性仕事割合の値も合わせて示している。2.2.3 で述べたとおり、本研究における試料の外周部 $\alpha$ -Zr(O)相領域には酸素濃度に幅があることに留意する必要があるが、LOCA によって生じた外周部 $\alpha$ -Zr(O)相は脆化していると考えられている<sup>15</sup>。そのため、本研究で得られたデータでは、塑性仕事割合が約 0.65 以下であれば、延性を失っていることが示唆される。

ここで、二次水素化部に着目すると、析出 $\alpha$ -Zr(O)相の硬さは 9~12 GPa 程度であるから (2.2.2)、図 2.22 より、塑性仕事割合は 0.65 程度であることがわかる。これは、外周部

$\alpha$ -Zr(O)相領域と同程度の塑性仕事割合の値であり、二次水素化部中の析出 $\alpha$ -Zr(O)相も脆性を示すことが示唆される。また、二次水素化部中の prior- $\beta$ 相の硬さは 6~8GPa 程度であることから (2.2.2)、図 2.22 より、塑性仕事割合は 0.65~0.7 程度であることがわかる。従って、二次水素化部中の prior- $\beta$ 相も少なくとも一部は脆性を示すことが示唆される。以上を踏まえると、本試験で用いた試料の二次水素化部は、全体としては脆性にふるまうことが推測される。これは、前述した Uetsuka らのマクロ試験<sup>3</sup>において、1000°C以上での高温酸化後に水素濃度 200~300 ppm を超える部位 (本研究では二次水素化部が該当) が脆性を示したことと一致しており、塑性仕事割合が延性/脆性を判断する指標として有効であることが示唆された。

次に、破裂開口部に着目する。本項冒頭で述べたとおり、Uetsuka ら<sup>3</sup>の報告<sup>3</sup>を踏まえると、本研究で用いた試料の破裂開口部はマクロには延性を保っていたと考えられる。すなわち、破裂開口部の肉厚中央部は、大部分が延性を保っていたと推測される。ここで、破裂開口部の塑性仕事割合が 0.65~0.85 程度である (図 2.22) こと、また、少なくとも塑性仕事割合 0.65 程度であれば脆性を示すと判断されることを踏まえると、脆性-延性遷移に対応する塑性仕事割合は 0.65~0.85 の範囲に存在すると考えられる。なお、前述のとおり、ジルコニウム合金の延性は酸素濃度の増加とともに低下することが知られているが、Stern らは、延性-脆性遷移のしきいとなる酸素濃度が約 0.5 wt%であることを報告している<sup>14</sup>。従って、今後、しきい値を含む複数の異なる酸素濃度を持つジルコニウム合金試料の塑性仕事割合を調べることで、ジルコニウム合金の延性-脆性遷移に対応する塑性仕事割合の値を精緻化できることが期待される。

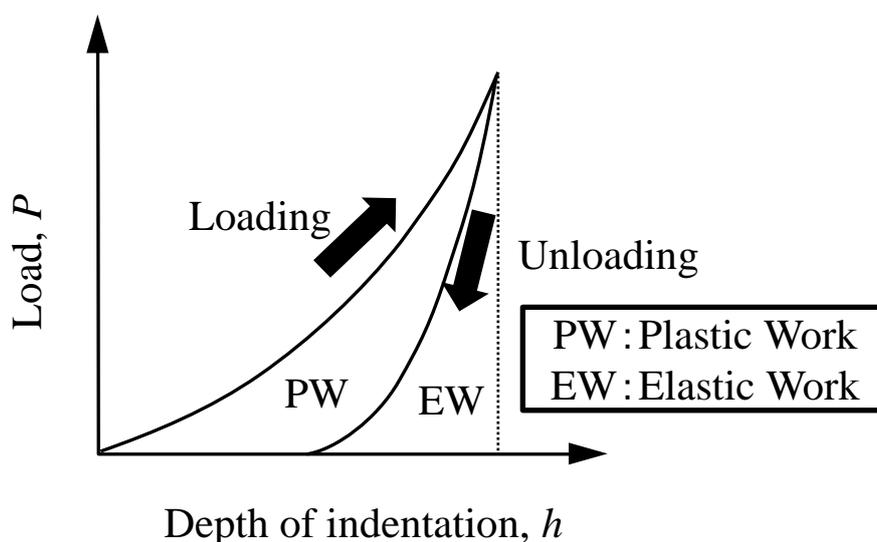


図 2.21 荷重-変位曲線を用いた塑性仕事及び弾性仕事の分類

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

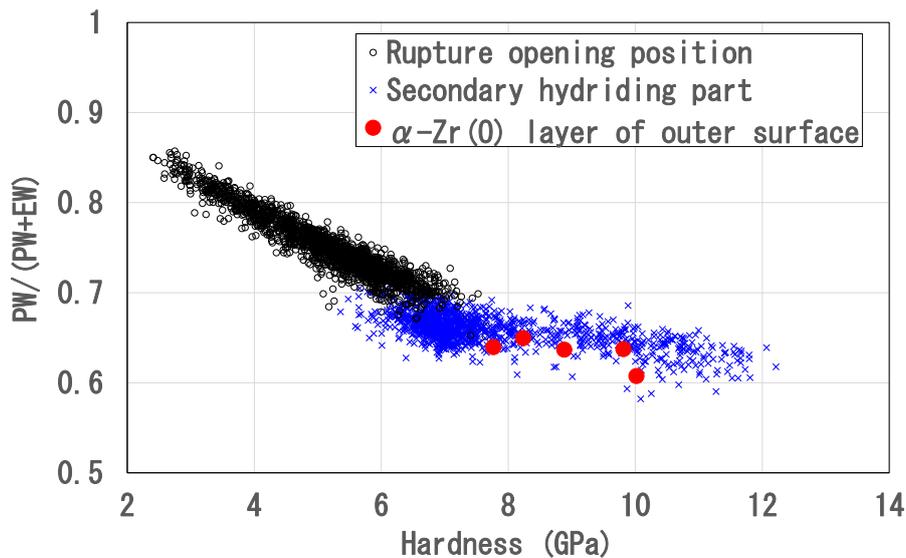


図 2.22 塑性仕事割合の分布

(出典：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、「ナノインデンテーション法による LOCA 模擬試験後ジルカロイ被覆管の機械特性評価」、JAEA-Research 2022-001)

### 3. 結論

#### 3.1 成果の要点

ジルコニウム合金被覆管にナノインデンテーション試験を行ったところ圧痕周辺にパイラップが生じたが、その影響の補正について検討し、硬さ、ヤング率ともに従来手法で取得された文献値と同等の測定値をナノインデンテーション法により得ることができた。また、500℃までの高温においてもジルコニウム合金被覆管のヤング率を適切に測定することができた。

それら検討を基に、LOCA模擬試験を施した被覆管試料に対してナノインデンテーション試験を行うことで、針状の $\alpha$ -Zr(O)相及びprior- $\beta$ 相領域を区別して局所の硬さ・ヤング率を直接取得することができた。さらに、ナノインデンテーション試験の結果と試料の延性との関係について検討を加え、荷重-変位曲線から得られる塑性仕事割合が延性を表す指標として有効であることを示唆する結果を得た。

また、以上の技術的知見を取得する課程で実施した実験及びデータ考察を通じて本共同研究に携わる職員の専門性を向上し、技術基盤維持に貢献することができた。

#### 3.2 今後の課題等

本研究の成果により、ナノインデンテーション法をジルコニウム合金被覆管に適用し機械特性を測定できるようになったが、系統的な条件での試験は実施していない。今後、試験温度、水素濃度、酸化量、prior- $\beta$ 相厚さ等をパラメータとして試験を実施することで、ヤング率、硬さ、塑性仕事割合等のそれらパラメータへの依存性を調べるのが重要である。また、取得したデータと、既往研究により蓄積された被覆管の LOCA 模擬試

験や強度試験等データとの相関を調べることで、微細組織の機械特性変化が破裂や破断等マクロな力学挙動に及ぼす影響を評価するとともに、部位毎の延性低下の度合いを示す指標等の形で解析コード・モデルへ反映することも重要であろう。

## 参考文献一覧

- 1 H. M. Chung and T. F. Kassner, "Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in light-water reactors: summary report", NUREG/CR-1344 (1980)
- 2 F. Nagase and Uetsuka, "Behavior of pre-hydrided Zircaloy-4 cladding under simulated LOCA conditions", J. Nucl. Sci. Technol. 2005; 42:209-218
- 3 H. Uetsuka, T. Furuta, and S. Kawasaki, "Zircaloy-4 Cladding Embrittlement due to Inner Surface Oxidation under Simulated Loss-of-Coolant Condition," J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 18, No. 9, pp. 705–717 (1981)
- 4 F. Nagase and T. Fuketa, "Effect of Pre-Hydriding on Thermal Shock Resistance of Zircaloy-4 Cladding under Simulated Loss-of-Coolant Accident Conditions", J. Nucl. Sci. Technol. 2004; 41:723-730
- 5 W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J. Mater. Res., 7-6 (1992) 1564-1583
- 6 K. Kese and Z. C. Li, "Semi-ellipse method for accounting for the pile-up contact area during nanoindentation with the Berkovich indenter", Scr. Mater., 55 (2006) 699-702
- 7 S. Suman et al., "Investigation of elevated-temperature mechanical properties of dhydride precipitate in Zircaloy-4 fuel cladding tubes using nanoindentation", J. Alloys. Compd. 2017; 726; 107-113
- 8 T.R.G. Kutty et al., "Studies on hot hardness of Zr and its alloys for nuclear reactors", J. Nucl. Mater. 1999; 265; 91-99
- 9 H.E.Rosinger and D.O.Northwood, "The elastic properties of zirconium alloy fuel cladding and pressure tubing materials", J. Nucl. Mater. 1979; 79; 170-179
- 10 ISO 14577-1:2015, "Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method"
- 11 Fisher E.F. and Renken C.J., "Single-crystal elastic moduli and the hcp-bcc transformation in Ti, Zr, and Hf", Phys. Rev. pp.A482-A494 (1954)
- 12 Y. Udagawa et al., "Effect of Cooling History on Cladding Ductility under LOCA Conditions", J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 43, No. 8, pp. 844–850 (2006)
- 13 M.E.Sauby et al., "Recovery behavior of cold-worked and quenched Zircaloy with varying oxygen content", J. Nucl. Mater. 50 (1974) 175-182.
- 14 A. Stern et al., "Investigations of the Microstructure and Mechanical Properties of Prior- $\beta$  Structure as a Function of the Oxygen Content in Two Zirconium Alloys", J. ASTM. Int. 5 (2008).
- 15 D. O. Hobson and P. L. Rittenhouse, "Embrittlement of Zircaloy clad fuel rods by steam during LOCA transients", ORNL-4758 (1972)