

JAERI-M

5 4 2 3

燃料設計のためのジルカロイ腐食図表

1973年10月

藤田 操, 泉 文男, 原山泰雄, 森島淳好

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

JAERI-M 5423

燃料設計のためのジルカロイ腐食図表

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

藤田 操，泉 文男，原山泰雄，

森島 淳好

(1973年9月25日受理)

原子炉燃料設計と安全評価のためジルカロイ-2の腐食に関する図表を作成した。与えられた温度条件に関しジルカロイ-2の腐食増量と遷移時間を図より求めることができる。

JAERI-M 5423

Diagram for Zircaloy-2 Corrosion in Reactor Fuel Design

Misao FUJITA, Fumio IZUMI, Yasuo HARAYAMA
and Atuyoshi MORISHIMA

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

(Received September 25, 1973)

The diagram prepared for reactor fuel design and safety evaluation, are presented, which gives the weight gain and the transition period for zircaloy-2 corrosion in water and steam under a temperature condition.

目 次

1. はじめに	1
2. 遷移時間	1
3. Break Away までの腐食	3
4. Break Away 後の腐食速度	3
5. 時間と腐食増量の関係	3
6. むすび	4
謝 辞	4

References.

Appendix-A ジルカロイの腐食データについて

Appendix-B Metal Loss について

1. はじめに

ジルカロイ-2材は、Break-awayを起す材料として知られている。そして、時間と腐食増量を求めた実験データは、種々の文献に引用されているが調査すると意外にそのデータの数は少く、実験された温度も限られている。(Appendix-A参照)そのため原子炉燃料被覆管の設計あるいは安全評価を行う場合、必要とする温度における時間と腐食増量の関係式、あるいは図表を求めることは困難である。

そこで、各温度における時間と腐食増量、Break-Awayを起す遷移時間(Transition Period)を求める図表を作成した。使用したジルカロイ-2の腐食データは、C. L. Whitmarshによる原子力船Savannah号のジルカロイ材の設計評価の報告書²⁾(ORNL-3281)を主として利用した。これも実際の実験報告ではないが、良く整理されており、ここに整理されたデータ以外のデータはあまりない。ORNL-3281に整理されているジルカロイ-2腐食のデータをTable-1に記載する。

2. 遷移時間

ジルカロイはBreak-Awayを起す前後でCorrosion Rateが変化する。Break-Awayを起す遷移時間(Transition period)は温度の函数であって、温度の逆数、 $10^3/^\circ\text{K}$ あるいは $10^4/^\circ\text{R}$ に対しほぼ直線性をもっている。この関係をFig-1に示す。

Fig-1中のデータ①, ②, ③, ④は、Table-1より抽出したものである。Table-1の温度と遷移時間の関係および、Fig-1を使用して求めた推定遷移時間をTable-2に示す。

Table - 2

$^\circ\text{F} (^\circ\text{R})$	$1/^\circ\text{R} \times 10^4$	$^\circ\text{C} (^\circ\text{K})$	$1/^\circ\text{K} \times 10^3$	day ¹⁾	day ²⁾
600	9.4369	315.7	1.69822	(1) 1150	(560)
680	8.77446	360	1.5794	(2) 112	(128)
750	8.26671	398.8	1.4882	(3) 41	(44)
572	10.69302	300	1.74474	(4) 2000	(1100)

1) REFER. ORNL-3281.

2) REFER. Fig-1

1. はじめに

ジルカロイ-2材は、Break-awayを起す材料として知られている。そして、時間と腐食増量を求めた実験データは、種々の文献に引用されているが調査すると意外にそのデータの数は少く、実験された温度も限られている。(Appendix-A 参照)そのため原子炉燃料被覆管の設計あるいは安全評価を行う場合、必要とする温度における時間と腐食増量の関係式、あるいは図表を求めることは困難である。

そこで、各温度における時間と腐食増量、Break-Awayを起す遷移時間(Transition Period)を求める図表を作成した。使用したジルカロイ-2の腐食データは、C. L. Whitmarshによる原子力船Savannah号のジルカロイ材の設計評価の報告書²⁾(ORNL-3281)を主として利用した。これも実際の実験報告ではないが、良く整理されており、ここに整理されたデータ以外のデータはあまりない。ORNL-3281に整理されているジルカロイ-2腐食のデータをTable-1に記載する。

2. 遷移時間

ジルカロイはBreak-Awayを起す前後でCorrosion Rateが変化する。Break-Awayを起す遷移時間(Transition period)は温度の函数であって、温度の逆数、 $10^3/^\circ\text{K}$ あるいは $10^4/^\circ\text{R}$ に対しほぼ直線性をもっている。この関係をFig-1に示す。

Fig-1中のデータ①, ②, ③, ④は、Table-1より抽出したものである。Table-1の温度と遷移時間の関係および、Fig-1を使用して求めた推定遷移時間をTable-2に示す。

Table - 2

$^\circ\text{F} (^\circ\text{R})$	$1/^\circ\text{R} \times 10^4$	$^\circ\text{C} (^\circ\text{K})$	$1/^\circ\text{K} \times 10^3$	day ¹⁾	day ²⁾
600	9.4369	315.7	1.69822	(1) 1150	(560)
680	8.77446	360	1.5794	(2) 112	(128)
750	8.26671	398.8	1.4882	(3) 41	(44)
572	10.69302	300	1.74474	(4) 2000	(1100)

1) REFER. ORNL-3281.

2) REFER. Fig-1

Table-1 Corrosion of Zircaloy-2 in Water and in Steam
(unit, W:mg/dm², t: days)

JAERI-M 5423

Temperature F (°C)	Pressure psig (Kg/cm ²)	Pretransition Period		Transition Period	Posttransition Period	
		Corrosion	Corrosion Rate	Weight Gain	Corrosion	Corrosion Rate
550 (287.7)	750 (52.78)	$\log W = 0.50 + 0.50 \log t$	$\frac{dW}{dt} = 0.95 t^{-0.70}$	34	$W = 34 = 0.065(t - 1150)$	$\frac{dW}{dt} = 0.065$
600 (315.7)	1553 (109.21)	$\log W = 0.74 + 0.26 \log t$	$\frac{dW}{dt} = 1.4 t^{-0.74}$	34	1150	
680 (360.0)	2705 (190.22)	$\log W = 0.76 + 0.38 \log t$	$\frac{dW}{dt} = 2.2 t^{-0.62}$	34	112	$\frac{dW}{dt} = 0.37$
750 (398.8)	1500 (105.49)	$\log W = 1.10 + 0.52 \log t$	$\frac{dW}{dt} = 4.0 t^{-0.68}$	41	$W = 41 = 1.27(t - 41)$	$\frac{dW}{dt} = 1.27$
600 (315.7)					$W = 0.02 t + 11$	$\frac{dW}{dt} = 0.02$
680 (360.0)					$W = 0.3 t + 15$	$\frac{dW}{dt} = 0.3$
750 (398.8)					$W = 1.4 t + 15$	$\frac{dW}{dt} = 1.4$
572 (300.0)				40	2000	$\frac{dW}{dt} = 0.03$ (Average rate)

3. Break Away までの腐食

Break-Away に至るまでの Weight Gain W は、

$$W = kt^n$$

で表わされる。もし k と n が決定できればすべての W を求めることが可能になる。 n については、ほとんどの場合 $n = 1/2$ であるといわれている。⁹⁾

k について ORNL-3281 のデータから k を求めて見ると Table-3 のようになる。この比例定数 k について整理したものは見当ない。そこで ORNL-3281 のデータ 550 F, 750 F における k の値をもとに他の温度については、これを内外挿することにする。

Table-3

Temp F	°C	log k	k
551	287.7	0.5	3.16
600	315.7	0.75	5.5
680	360	0.76	5.75
750	398.8	1.10	12.6

以上の方法によって求めた k 、及び $n = 1/2$ として Weight Gain-Time の

関係を求めた。この結果を Fig-3 に示す。Fig-5 には、また Table-1 の実験式を点線で図示してある。推定のカーブは適当な安全率を見込んでいると考えられる。

Table-4

°C	dw/dt	
260	0.0043	$W-372=0.0043(T-6800)$
280	0.011	$W-375=0.011(T-2600)$
300	0.028	$W-387=0.028(T-1100)$
320	0.065	$W-385=0.065(T-480)$
340	0.145	$W-395=0.145(T-248)$
360	0.3	$W-405=0.3(T-125)$
380	0.6	$W-435=0.6(T-81)$
400	1.1	$W-44=1.1(T-43)$

4. Break-Away 後の腐食変遷

Break-Away 後の腐食速度は、温度依存性があり、かつ温度の逆数 ($10^3 / ^\circ K$) に対し直線性をもつことが示されている。この関係を Fig-2 に示す。本図は ORNL-3281 によるものである。

5. Weight Gain-Time の関係

Break-Away 前、後における時間と腐食増量の関係図を引くことができる。その結果を Fig-3 に示す。

3. Break Away までの腐食

Break-Away に至るまでの Weight Gain W は、

$$W = kt^n$$

で表わされる。もし k と n が決定できればすべての W を求めることが可能になる。 n については、ほぼ $n = 1/2$ であるといわれている。⁹⁾

k について ORNL-3281 のデータから k を求めて見ると Table-3 のようになる。この比例定数 k について整理したものは見当ない。そこで ORNL-3281 のデータ 550°F, 750°F における k の値をもとに他の温度については、これを内外挿することにする。

以上の方法によって求めた k 、及び $n = 1/2$ として Weight Gain-Time の

関係を求めた。この結果を Fig-3 に示す。Fig-5 には、また Table-1 の実験式を点線で図示してある。推定のカーブは適当な安全率を見込んでいると考えられる。

Table-3

Temp °F	°C	log k	k
551	287.7	0.5	3.16
600	315.7	0.75	5.5
680	360	0.76	5.75
750	398.8	1.10	12.6

Table-4

T	dw/dt	
260	0.0043	$W-3.72=0.0043(T-6800)$
280	0.011	$W-3.75=0.011(T-2600)$
300	0.028	$W-3.87=0.028(T-1100)$
320	0.065	$W-3.85=0.065(T-480)$
340	0.145	$W-3.95=0.145(T-248)$
360	0.3	$W-4.05=0.3(T-125)$
380	0.6	$W-4.35=0.6(T-81)$
400	1.1	$W-4.4=1.1(T-43)$

4. Break-Away 後の腐食変遷

Break-Away 後の腐食速度は、温度依存性があり、かつ温度の逆数 ($10^3 / ^\circ K$) に対し直線性をもつことが示されている。この関係を Fig-2 に示す。本図は ORNL-3281 によるものである。

5. Weight Gain-Time の関係

Break-Away 前、後における時間と腐食増量の関係図を引くことができる。その結果を Fig-3 に示す。

3. Break Away までの腐食

Break-Away に至るまでの Weight Gain W は、

$$W = kt^n$$

で表わされる。もし k と n が決定できればすべての W を求めることが可能になる。 n については、ほぼ $n = 1/2$ であるといわれている。⁹⁾

k について ORNL-3281 のデータから k を求めて見ると Table-3 のようになる。この比列定数 k について整理したものは見当ない。そこで ORNL-3281 のデータ 550°F, 750°F における k の値をもとに他の温度については、これを内外挿することにする。

以上の方法によって求めた k 、及び $n = 1/2$ として Weight Gain-Time の

関係を求めた。この結果を Fig-3 に示す。Fig-5 には、また Table-1 の実験式を点線で図示してある。推定のカーブは適当な安全率を見込んでいると考えられる。

Table-3

Temp °F	°C	log k	k
551	287.7	0.5	3.16
600	315.7	0.75	5.5
680	360	0.76	5.75
750	398.8	1.10	12.6

Table-4

°C	dw/dt	
260	0.0043	$w-37.2=0.0043(T-6800)$
280	0.011	$w-37.5=0.011(T-2600)$
300	0.028	$w-38.7=0.028(T-1100)$
320	0.065	$w-38.5=0.065(T-480)$
340	0.145	$w-39.5=0.145(T-248)$
360	0.3	$w-40.5=0.3(T-125)$
380	0.6	$w-43.5=0.6(T-81)$
400	1.1	$w-44=1.1(T-43)$

4. Break-Away 後の腐食変遷

Break-Away 後の腐食速度は、温度依存性があり、かつ温度の逆数 ($10^3 / ^\circ K$) に対し直線性をもつことが示されている。この関係を Fig-2 に示す。本図は ORNL-3281 によるものである。

5. Weight Gain-Time の関係

Break-Away 前、後における時間と腐食増量の関係図を引くことができる。その結果を Fig-3 に示す。

6. む す び

Weight Gain をパラメータとし時間-温度の関係図を作成した。その結果を Fig-4 に示す。また、Table-1 の実験式から求めた腐食増量 5, 10, 20, 30 の値を Fig-4 の図中に示す。

このプロットでも解るように、Fig-4 は安全側になっていると考える。

また、Fig-4 には Appendix-B に示す方法により Metal Loss の目盛を追加してある。

謝 辞

この資料作成に当り、多くの資料およびデータについて、野村末雄氏、近藤達男氏より多くの御教示を受けた。また本報告書の作成に関して、川崎 了氏、吉田照夫氏から種々の助言を得た。記して謝意を表す。

6. む す び

Weight Gain をパラメータとし時間—温度の関係図を作成した。その結果を Fig-4 に示す。また、Table-1 の実験式から求めた腐食増量 5, 10, 20, 30 の値を Fig-4 の図中に示す。

このプロットでも解るように、Fig-4 は安全側になっていると考える。

また、Fig-4 には Appendix-B に示す方法により Metal Loss の目盛を追加してある。

謝 辞

この資料作成に当り、多くの資料およびデータについて、野村末雄氏、近藤達男氏より多くの御教示を受けた。また本報告書の作成に関して、川崎 了氏、吉田照夫氏から種々の助言を得た。記して謝意を表す。

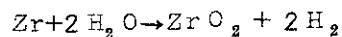
Appendix-A Corrosion Data について

本資料を作成するに当り実験データが必要となり、さがしたが、結局、余り数多くのデータは、ないのではないかとと思われる。

1. ASTM, S. T. P. 314¹⁾ のデータは ORNL-3281 と 600 F のデータを除き一致する。
2. 原子炉研修所テキスト (野村末雄著) のデータも ORNL-3281 と一致する。
3. 原子炉研修所テキスト⁸⁾ (JAERI-memo 3843 近藤達男著) の内容は ORNL-3281 より引用されている。
4. ORNL-3281²⁾ は各文献よりのデータを集めたもので、それらの文献は References の 3, 4, 5 より出ているものと思われる。
5. PNC-ATR-6 は調査の性質上 Break-Away 後のデータである。出典の文献は Reference に示す。
S. B. Dalgaard⁶⁾ によるものと思われるが、内容的には ORNL-3281 のデータと一致する。

Appendix-B Metal Loss

ジルコニウムは



の反応で腐食する。いま、Zr が 9.122 gr 腐食すれば 2×16 (gr) の腐食増量 (Weight Gain) がある。

腐食による Metal Loss 等の概算を見積るため酸化するのは表面からの Metal Loss の厚さまでと仮定して、Metal Loss と腐食増量との関係を求める。Metal Loss の厚さを X_m (cm) とすると腐食増量 (mgr/dm^2) に関係する体積 (V) は

$$V = 10 \times 10 \times X_m \text{ (cm}^3\text{)}$$

であり、重量 (W) は、 ρ (gr/cm^3) を密度として

$$W = 10^2 \rho \cdot X_m \text{ (gr)}$$

である。したがって腐食増量 (W_g)

$$\begin{aligned} W_g &= 2 \times 16 \times 10^2 \rho \cdot X_m / 9.122 \text{ (gr)} \\ &= 2 \times 16 \times 10^5 \rho \cdot X_m / 9.122 \text{ (mgr)} \end{aligned}$$

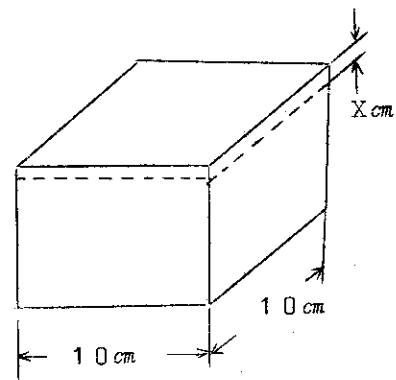
である。Metal Loss (Penetration) の厚さは

$$X_m = \frac{9.122}{2 \times 16} \times 10^{-5} \frac{W_g}{\rho} = 2.851 \times 10^{-5} W_g / \rho$$

である。ジルコニウムの密度を $\rho = 6.55$ とすれば

$$\begin{aligned} X_m &= 4.352 \times 10^{-4} W_g = 0.0004352 W_g \text{ (cm)} \\ &= 0.004352 W_g \text{ (mm)} \end{aligned}$$

である。



References:

1. W. K. Anderson, C. J. Beck, A. R. Kephart and J. S. Theilacker,
"Reactor Structural Materials : Engineering Properties as affected
by Nuclear Reactor Service ", p. 84, 85, 93,
ASTM Special Technical Publication No. 314, (1962)
2. C. L. Whitmarsh, "Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 Properties
Relevant to N. S. Savannah "; ORNL-3281, UC-80-Reactor Technology,
TID-4500(17th ed.) p. 4-16
3. B. Lustman and F. Kerze, "The Metallurgy of Zirconium", McGraw-Hill,
New York, 1955
4. R. J. Allio, "Behavior of Zirconium-Base Alloys and Hafnium in
Long-Lived Cores "; KAPL-2088(May 5, 1960). Classified
5. E. C. W. Perryman, "A Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 Properties
Relating to the Design Stress of CANDU Pressure Tubes,
CRMet-849(September)
6. S. B. Dalgaard, "Corrosion and Hydriding Behavior of Some Zr-25 w/o
Nb Alloys in Water, Steam and Various Gases at High Temperature ";
AECL-1513(May 1962)
7. 動力炉核燃料開発事業団ATR材料専門委員会
" ATR圧力管, カランドリア管材料文献調査報告 "
PNC-ATR-6(syw. 43年11月)
8. 野村末雄, 原子炉材料の腐食と防蝕—原子炉研修所テキスト—
(1962年6月6日)
9. 近藤達男他 "原子炉工学講座—4 燃・材料編" P. 330~376, 培風館(1972)

Transition (Break away) of
Zircaloy-2 in Water and Steam
(ORNL-LR-DWG 56353, Extrapolated)

Rev.1 '71-6-16 Added Data (ORNL-3281, p.6,7)

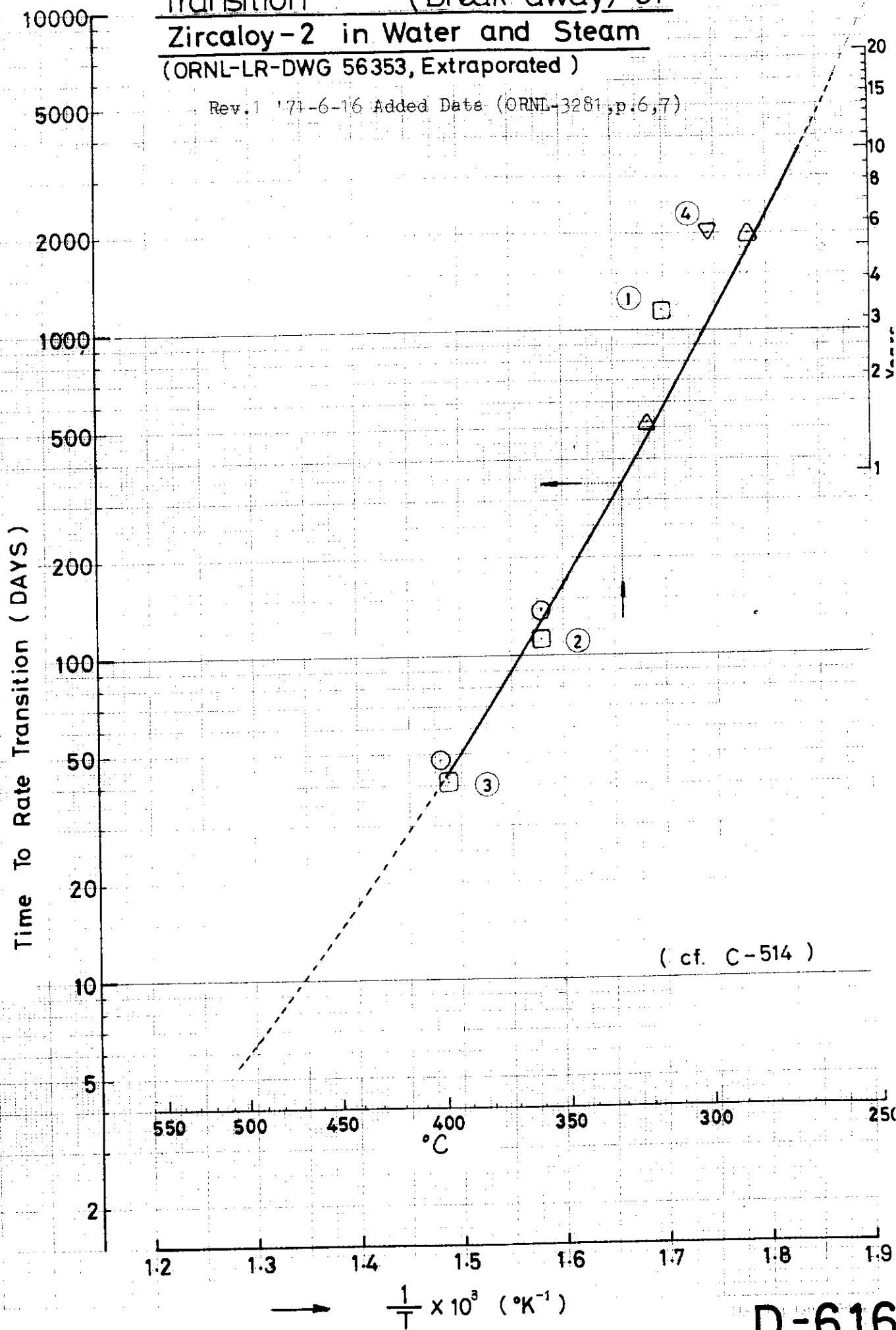
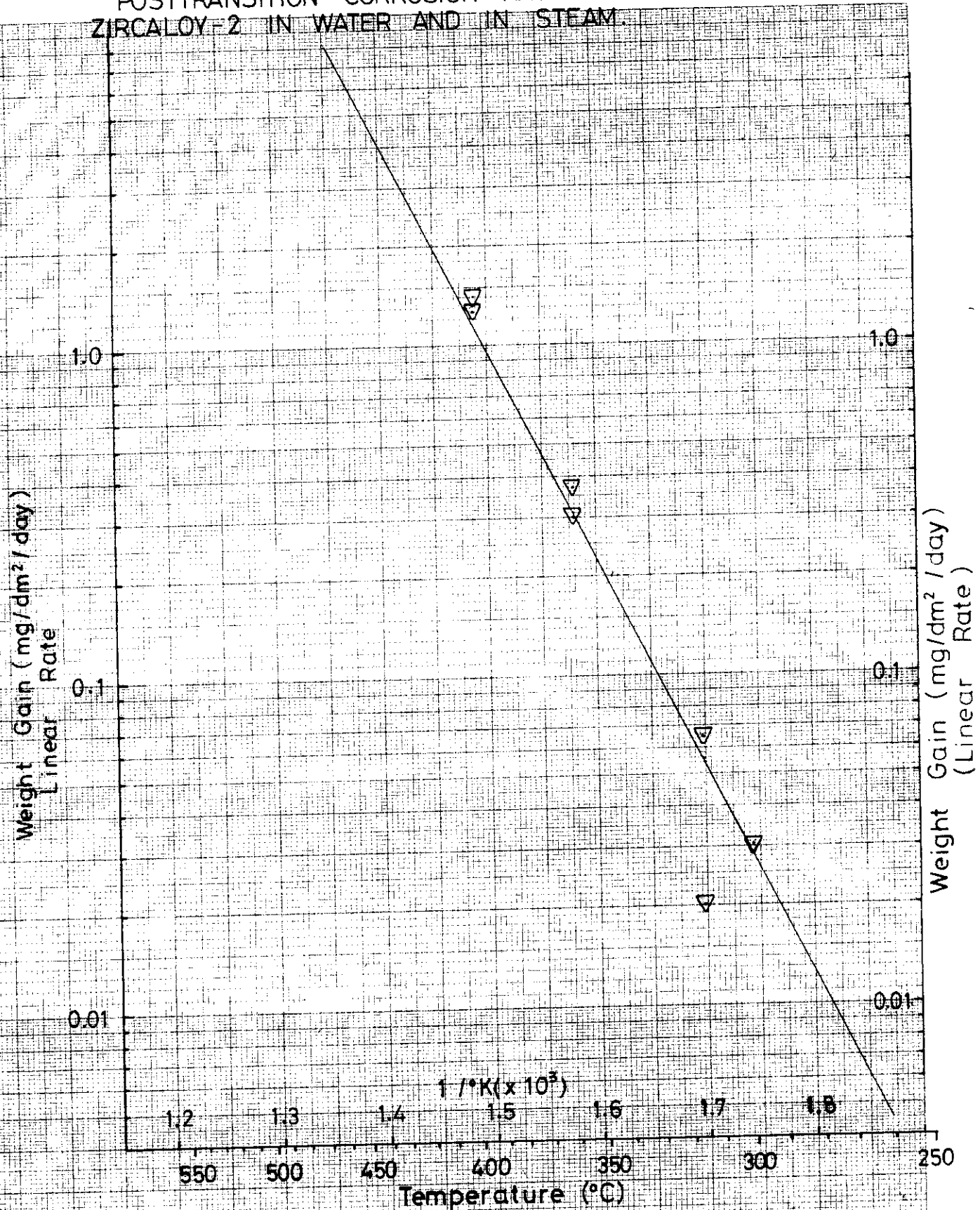


Fig - 1

D-616
Tatsuo KONDO

POSTTRANSITION CORROSION RATE OF ZIRCALOY-2 AND
ZIRCALOY-2 IN WATER AND IN STEAM.



Techman

JIS A 4 180 250%

Fig-2

CORROSION OF ZIRCALLOY-2 IN WATER AND STEAM.

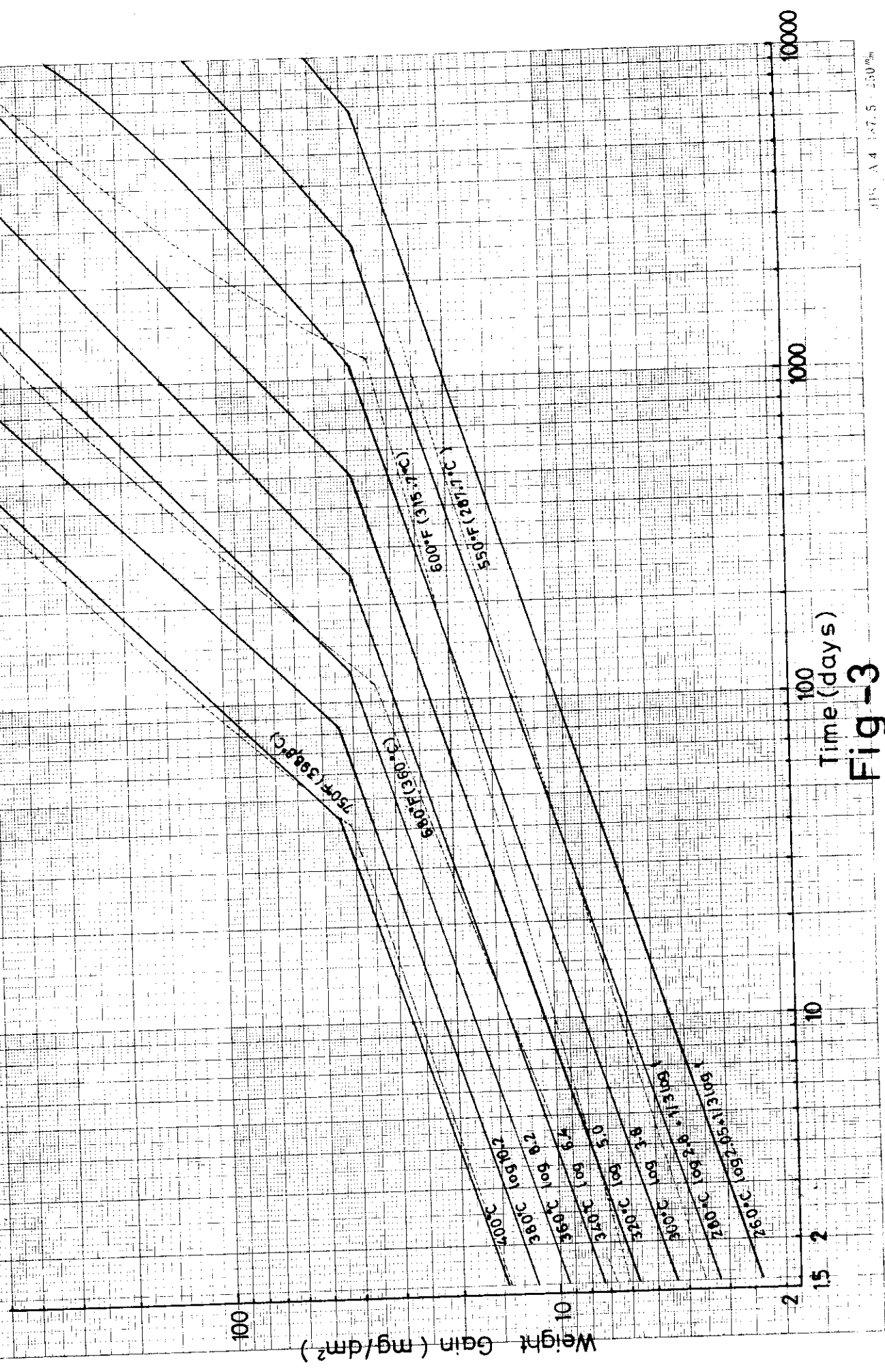


Fig-3

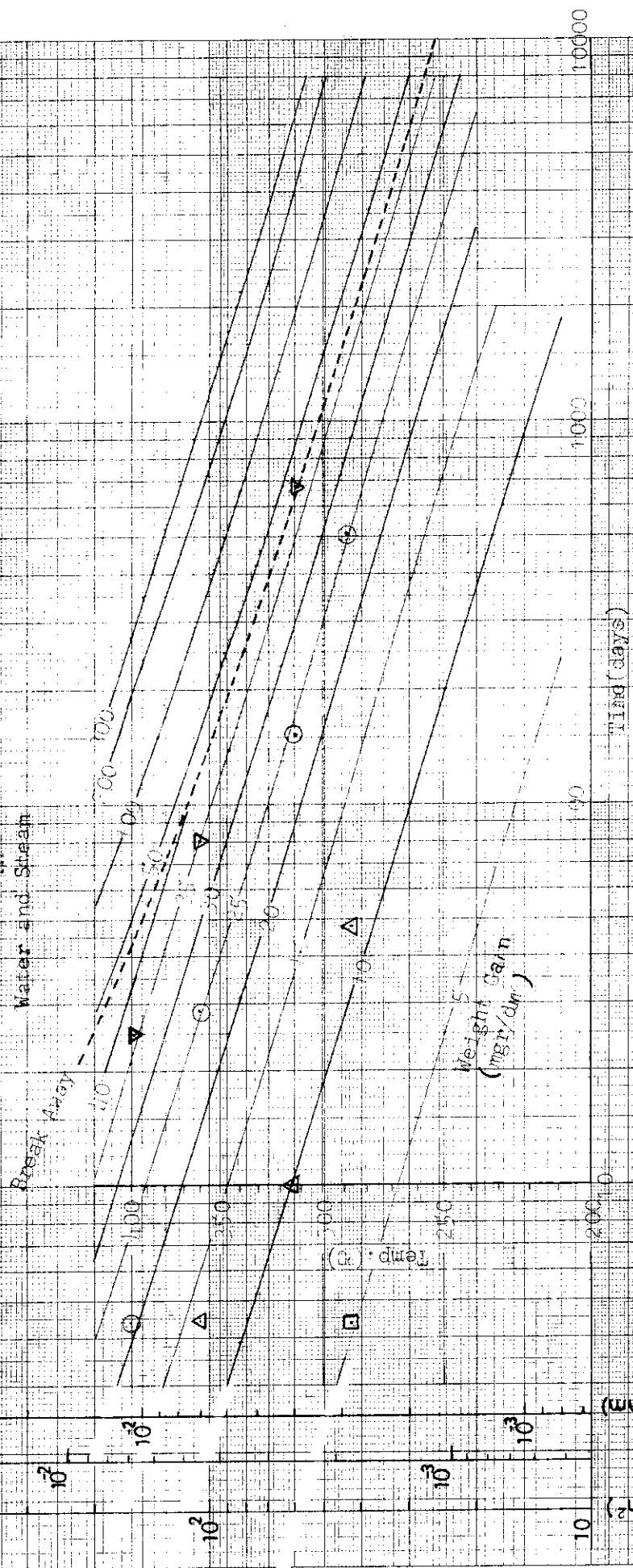
JIS A 4 17.5 150%

1971 (BYM. 40) 5-13 Haryana

References:
CRNL-2787

Design Data

for
Zircaloy-2 Corrosion
in
Water and Steam



- 5 mgr/dm²
- △ 10
- 20
- ▽ 35

Fig-4