

JAERI-M

6181

冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ  
被覆管と水蒸気との反応

1975年7月

川崎 了・古田 照夫・橋本 政男

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

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、お申しこしく下さい。

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.

冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ被覆管と水蒸気との反応

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

川崎 了，古田照夫，橋本政男

( 1975年6月24日受理 )

水冷却炉の冷却材喪失事故における燃料被覆管と水蒸気との反応挙動を解明するため，ジルカロイ管の水蒸気による酸化速度と，酸化による靱性の変化を測定した。

ジルカロイの水蒸気による酸化量は反応時間の平方根に比例し，反応の活性化エネルギーは  $40,500 \text{ cal/mol}$  であった。

水蒸気との反応により酸化した試料について扁平試験による靱性を測定した。靱性は酸化量の増加と共に低下するが，脆化挙動は水蒸気との反応温度によって異なる。同一酸化量の試料を比較すると，低温で反応させた試料は，高温反応材よりも  $\beta$  相中への  $\alpha$  相の侵入が多いにもかかわらず靱性の低下は少ない。

Zircaloy-Steam Reaction under a Simulated  
Loss-of-Coolant Accident

Saturu KAWASAKI, Teruo FURUTA and Masao HASHIMOTO

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

( Received June 24, 1975 )

Under a simulated loss-of-coolant condition, the reaction between zircaloy and steam and the embrittlement of the zircaloy oxidized by this reaction have been studied.

The parabolic rate constant,  $k_p$ , in the zircaloy-steam reaction is represented as

$$k_p = 3.24 \times 10^6 \exp\left(-\frac{40500}{RT}\right) \quad (\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sec})$$

Ring compression test was made on the steam-reacted zircaloy tubes, and following results were obtained:

Embrittlement of the steam-reacted zircaloy tube increases with oxidation at each oxidation temperature. For a given quantity of the oxidation, the incursion of  $\alpha$ -phase into  $\beta$ -phase is more remarkable in the specimens reacted at low temperatures than those at high temperatures. The embrittlement, however, is larger in the specimens oxidized at high temperatures than those at low temperatures.

目 次 な し

## 1 緒 言

軽水炉の冷却機喪失事故（LOCA）に於けるジルカロイ被覆管の挙動については既に各国から多数の研究結果が報告され、LOCA時の安全解析指針もいくつかの国で決められている。それにもかかわらずこの分野の研究が進められているのは下記の理由に依るものと考えられる。

- (1) 安全性研究特有の性格のために、他の分野以上に追試によるデータの信頼性確認が必要なこと。
- (2) 安全解析に使用されているデータは安全側の評価を与えることが確認されていても、安全余裕度の定量的な評価が出来ないものが多いこと。
- (3) 或る試験項目では多くの実験結果が報告されているのにもかかわらず、統一した結論が引き出せない程実験結果の一致が悪いこと。
- (4) 一部の試験項目では公表されたデータが非常に少ないこと。（公表されていないデータが多い）

LOCAに於けるジルカロイ被覆管の挙動の研究テーマの採り上げ方には二つの方法が有る。即ち「試験条件をLOCAの条件に合せて安全解析に使用するデータを求めることを主目的とする方法」と「LOCA時の現象を正確に把握するため、機構の解明をも含めた試験を行う方法」である。

本試験は前者の性格が強い一連の実験計画の一部をなすものであり、この試験に引続いて模擬燃料棒（単体）の水蒸気中加熱試験が計画されている。

## 2 実験方法

用いた材料は外径10.7mm、内径9.3mmのPWR用ジルカロイ-4管で組成をTable1に示す。管より長さ15mmに切り出された試料をアセトンで洗浄後秤量し、試験に用いた。

水蒸気との反応試験にはFig1および2に模式的に示される二種類の装置を夫々の特長に応じて用いた。Fig1に示されるものは高周波誘導方式で試料を加熱反応させるもので、1気圧以上の水蒸気圧雰囲気を作れ、又昇温プログラムを組むことが出来るが、水蒸気流量調節に難点がある。Fig2の装置はカンタル線による外熱式であり、操作と水蒸気流量調節が容易であると言う利点があるが、あまり高温での試験が出来ないことと、温度プログラムを組めないと言う欠点がある。本報告中の水蒸気反応試験はFig2の装置の場合は勿論、Fig1に示す装置の場合も1気圧の水蒸気中で行った。

反応後試料を大気中で放冷し、再び秤量して重量増加から反応量を求めた。

水蒸気反応試料の靱性は扁平試験で求めた。扁平試験の応力-歪曲線の代表例をFig3に示す。靱性は応力が最大値の80%に落ちる迄のクロスヘッドの移動距離で表した。扁平試験にはインストロン引張り圧縮試験機を用い、歪速度は50 cm/min、雰囲気は大気である。

組織観察は試料を機械研磨後HF:HNO<sub>3</sub>:グリセリン=2:1:6体積比の混合液で腐食して行った。一部の試料については島津製作所製SM型X線マイクロアナライザーで酸素分布測定も行った。硬度は試料の機械研磨後ビッカース硬度計を用いて測定した。

### 3 実験結果

ジルカロイ-水蒸気の反応速度定数を求めるに先立って反応量に及ぼす水蒸気流量及び反応量-反応時間の関係を求めた。Fig 4に1000℃, 10minの反応量に及ぼす水蒸気流量の影響を, Fig 5に1000℃に於ける反応量-反応時間の関係を示す。Fig 4では水蒸気流速が約150 cm/secの処で反応量に若干の増加があるようにも見えるが, これはむしろ実験誤差と考え, 反応速度は水蒸気流速に依存しないと見るべきであろう。水蒸気反応量はFig 5に見られるように, 反応時間の平方根にほぼ比例して増加している。

Fig 5の結果から

$$W^2 = k_p \times t \quad \text{但し, } W: \text{反応Zr量}$$

$$k_p: \text{反応速度定数}$$

$$t: \text{反応時間}$$

の関係が成立するが, 900~1200℃の範囲で求めた $k_p$ をFig 6に示す。なお図中には, 現在各国でLOCAの安全解析に用いられているBaker-Just<sup>(1)</sup>の値と, 国産材料について同様な試験を行った本間等<sup>(2)</sup>の実験結果も併載した。但し本間等は水蒸気との反応量を重量増加ではなく, 生成酸化層厚さから求めている。

本試験では

$$k_p = 3.24 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{40500}{RT}\right) \text{ (mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sec)}$$

であり, この値は900℃を越えるとBaker-Justの値より小さく, 本間等の値よりは測定全領域に対して小さい。反応の活性化エネルギーは本間等の値と略等しく, Baker-Justの値より約5 kcal/mol小さい。

900~1250℃の水蒸気雰囲気中で10min保持した試料の靱性をFig 7に示す。図中の15%及17%酸化の点線は日本及び米国でのLOCAに於いて被覆管に許容された最大酸化反応量である。100℃の扁平試験では酸化量の増加と共に靱性は低下していくが, 15%の酸化でも靱性が少し残っている。又300℃の試験では100℃の場合より靱性がかなり大きく, 約15%の酸化でもかなり靱性がある。なお変位5.2mmの測定値はこの点で変形を止めたことを意味し, この点で破壊したのではない。

Fig 8はFig 7の試料の肉厚中心部の硬度を示したものであるが, この場合は横軸を処理温度で整理している。硬度は処理温度の上昇と共に増加しているが, この上昇は酸素の侵入と冷却開始温度の相異に依るものと考えられるので, 比較のために真空中で同一時間(10min)加熱後, 大気中で冷却した場合と, 空気中で10min加熱後同様に冷却した場合の硬度も記載した。

水蒸気酸化した試料中の酸素の分布のX線マイクロアナライザーによる測定結果をFig 9に示す。

ジルカロイを水蒸気中で酸化させると表面から $ZrO_2$ , 酸素含有量の高い金属層( $\alpha$ 相), 酸素含有量の低い金属層( $\beta$ 相)の3相が出来るが, 反応温度によって夫々の層の厚さ及び性質が異なり, そのため被覆管の靱性も変わってくると考えられている。Fig 10は靱性と酸化量と

Table 1 Chemical composition of Zircaloy - 4

Element	Sn	Fe	Cr	Fe+Cr +Ni	Al	B	Cd	Co	Cu	Hf	Mn	Si
Content (w/o)	1.46	0.22	0.10	0.32	0.0063	0.00005	0.00005	0.0005	0.0010	0.0083	0.0010	0.0030
Element	Ti	W	U	Pb	Cl	Mg	Ca	C	O	H	N	Zr
Content (w/o)	0.0010	0.0010	0.00035	0.0010	0.0020	0.0005	0.0005	0.0080	0.1280	0.0020	0.0018	Bal.

の関係を反応温度毎に示したものであり、Figs 11~13はこれらの反応材の組織を示している。反応量が $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 附近では $1100^\circ\text{C}$ 附近で処理したものが $1000^\circ\text{C}$ 処理材よりも靱性が高いが、反応量の増加と共に急激に靱性が低下する。 $1000^\circ\text{C}$ で反応させた試料の靱性の反応量による変化は少い。 $1200^\circ\text{C}$ 反応材は $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度の酸化でも靱性が比較的低く、酸化の増加と共に更に低下する。

$\alpha$ 相の $\beta$ 相中へ侵入は同一酸化量では反応温度の低い試料程著るしいが、いずれの反応温度でも時間の増加と共に多くなっていく。

#### 4 考 察

水蒸気中でのジルカロイの酸化量は反応の極く初期及び温度が非常に高いか又は水蒸気の供給が不足の場合を除けば、反応時間の平方根に比例すると言われており<sup>(3)</sup>本実験でも同様な結果が得られた。この関係は試料表面の酸化膜中のイオンの拡散が反応を律速していることを示唆しており、この機構から反応速度への水蒸気流速の影響は無いものと考えられる。又Hesson等<sup>(3)</sup>もジルカロイ-2の水蒸気中酸化に及ぼす水蒸気流速の影響を調べ、本試験と同様な結果を得ている。

本試験で求めた $k_p$ は $900^\circ\text{C}$ 以上でBaker-Justの値より低く、温度上昇と共にその差が広がっていたが、LOCAでジルカロイの酸化が問題になる温度範囲では彼等の値は高過ぎると言われていた<sup>(4)</sup>。本間等は本試験法と異なり酸化膜厚から求めているが(但し $k_p$ への換算は著者等が行った)、本試験と同様に重量増加又は水素発生量から $k_p$ を求めたLemmon<sup>(5)</sup>、White<sup>(6)</sup>Klepfer<sup>(7)</sup>等の結果も本試験結果より少し高い。

被覆管の機械的性質を求める場合にはいくつかの問題がある。本試験の場合には、LOCA時に被覆管に働く荷重の性質と大きさを検討して試験方法及び結果の整理を行なうことが望ましいが、LOCA時の炉内挙動が完全には解明されていない現状では、この考察で試験方式を決めることは出来ない。Scatena<sup>(3)</sup>は冷却水による被覆管の急冷時の熱応力が大きいことを指摘しているが、他の荷重を無視し得るならば、水蒸気中で熱せられた試料を水中に投入して割れの有無を調べる方法が妥当であろう。しかし他の荷重を無視するのは現状では危険なので、試料の脆性が一番高い冷却後の靱性を調べるのが安全であろう。Hobson<sup>(8)</sup>は靱性測定に衝撃扁平試験を採用しているが、本試験は彼等の方法より大き目の靱性を与えることになる。



本試験で得られた応力-歪曲線から靱性を求める方法もいくつか考えられる。最大荷重までの変位量 (Fig 3 の  $dm$ ) で靱性を表すのも一方法であるが、この場合には最大荷重点で割れが入る場合 (脆い試料) も、この点を越えても更に変形が進む場合もデータに差が出ない。本試験で採用した荷重が最大値から 20% 低下した処迄の変位で表わす方法は更に検討の余地があるが、人為的な修正を加えずにデータの処理を行っても比較的靱性を良く表していると思われる。

低温の水蒸気中でより高温の場合と同一の酸素を吸収させるためには長時間の反応が必要であるが、この場合には Figs 11~13 に示すように低温になる程  $\beta$  相中への  $\alpha$  相の侵入が著るしくなる。一般に  $\alpha$  相の  $\beta$  相中への侵入が見られるようになるとジルカロイは脆化と言われているが、1000°C で処理した試料は  $\alpha$  相の侵入が著るしい 35 mg/cm<sup>2</sup> 反応材でもあまり脆化していない。一方 1200°C で反応させた試料には  $\alpha$  相の侵入が殆んど見られないのに脆化が著るしい。このような組織と機械的性質のずれは主に  $\beta$  相の性質、したがって  $\beta$  相の酸素含有量に起因していると思われる。Fig 8 に水蒸気中と真空中で加熱した試料の肉厚 中心部の硬度が示されているが、1050°C 附近から両者の硬度に差が生じ、温度が高くなるにつれてその差が拡がっていく実験結果は上述の推論を裏付けるものであろう。なお図中の大気中酸化材の硬度が水蒸気中酸化の場合と等しいことは拡散で中心部に到達した酸素が硬度を変化させていることを示唆している。

## 5 結 論

ジルカロイ-4 管を水蒸気中で加熱、酸化させ、反応速度と酸化による靱性の変化を測定し下記の結果を得た。

(1) 900~1200°C での反応速度定数  $k_p$  は

$$k_p = 3.24 \times 10^8 \exp \left( -\frac{40500}{RT} \right) \quad (\text{mg}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{sec})$$

で示され、この値は 900°C 以上では Baker-Just の値より小さく、温度上昇と共にその差は拡がっていく。

- (2) 水蒸気で酸化された試料の靱性は酸化量の増加と共に低下していくが、同一酸化量の試料を比較した場合には、酸化温度が低い場合の方が一般に脆化が少ない。
- (3) 所定の酸化量を得る場合に、低温で反応させた試料では  $\beta$  相中への  $\alpha$  相の侵入がより著るしい。しかし低温反応材は  $\alpha$  相の侵入にもかかわらず靱性の低下が少ない。

## 6 参 照 文 献

- (1) L. Baken & L. C. Just : ANL-6548 (1962)
- (2) 本間功三, 他 : 日本原子力学会昭和 49 年度燃料分科会, B-7 (1974)
- (3) 例えば J. C. Hesson et al : ANL-7609 (1970)
- (4) 例えば G. J. Scatena : CREST Special Meeting on the Safety of Water

Reactor Fuel Element (1973)

- (5) A. W. Lemmon : BMI-1154 Sec. C (1957)
- (6) D. J. F. White : GEMP-475A, P237 (1967)
- (7) D. H. H. Klepfer : APED-5454 (1968) 文献(4)に依る。
- (8) D. O. Hobson & P. L. Rittenhouse : ORNL-4758 (1972)

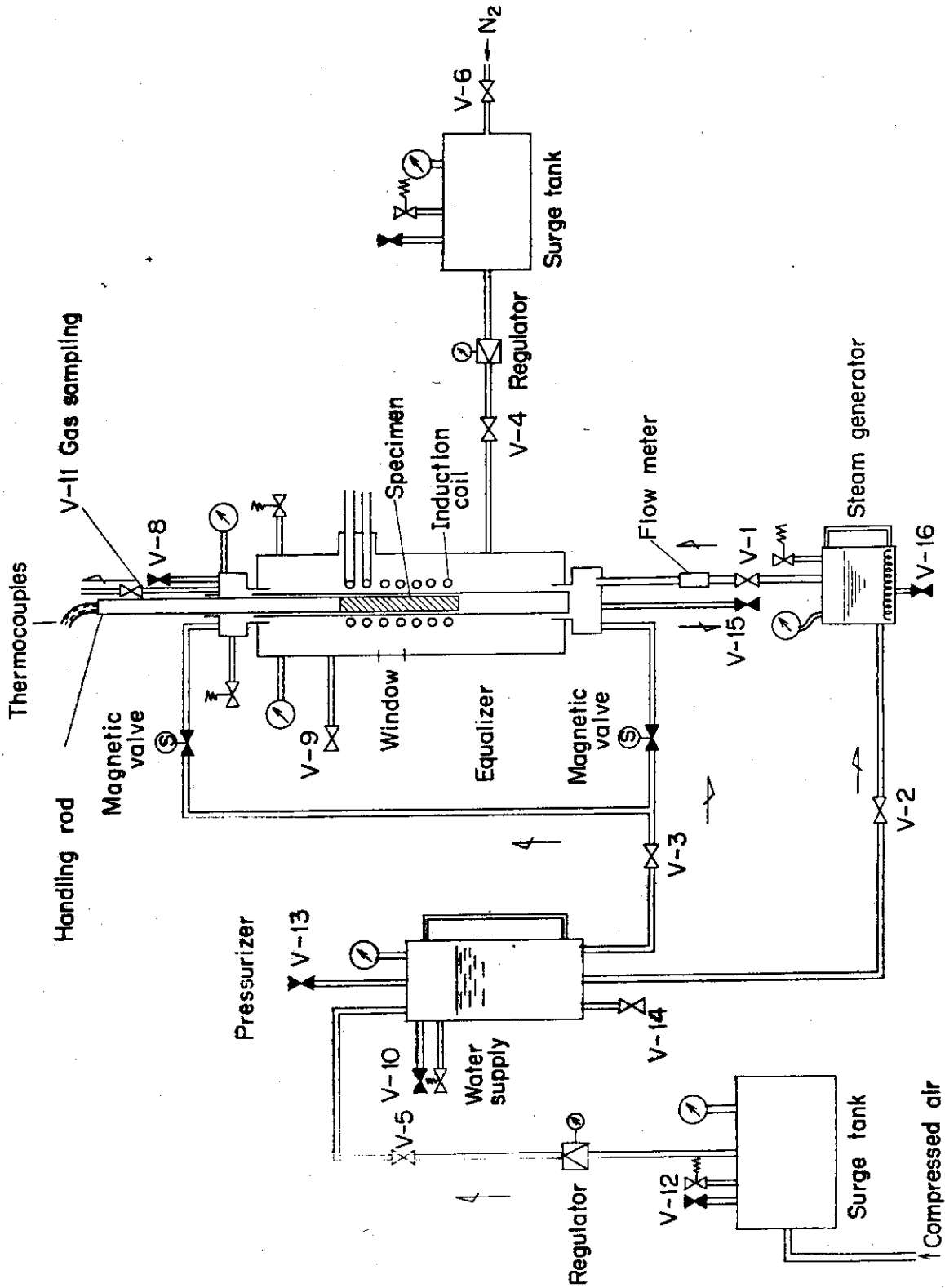


Fig. 1 Apparatus for Zircalov - Steam Reaction

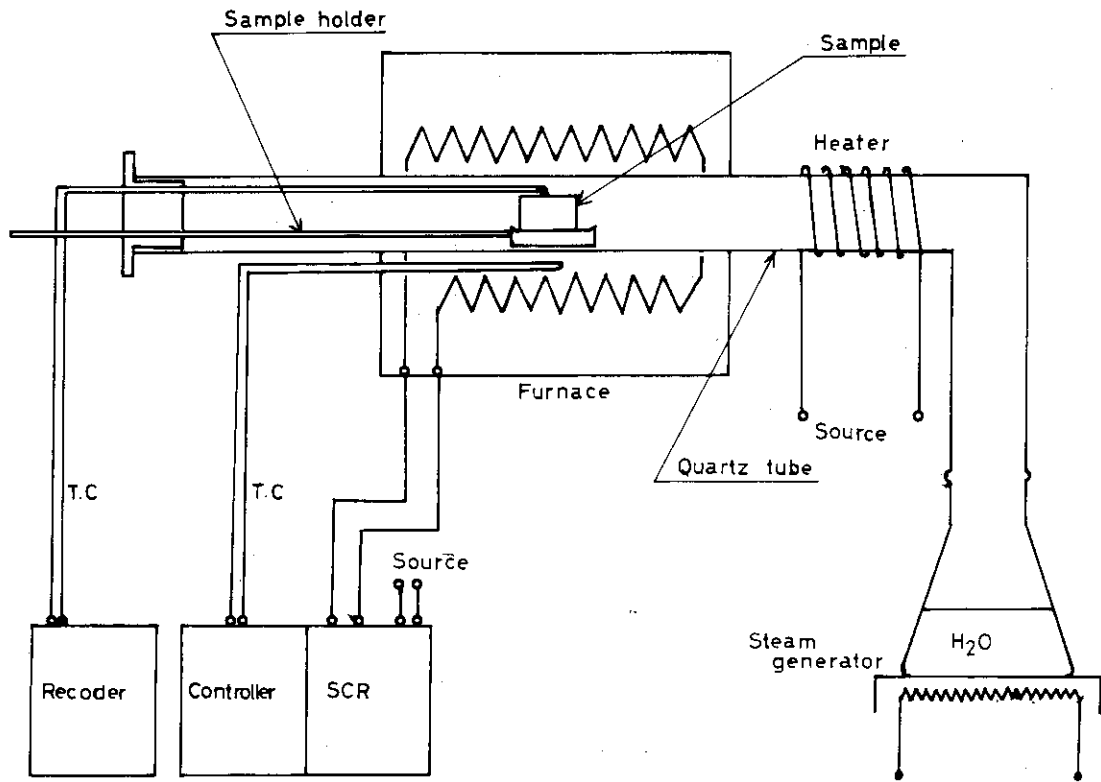


Fig. 2 Apparatus for Zircaloy- Steam Reaction

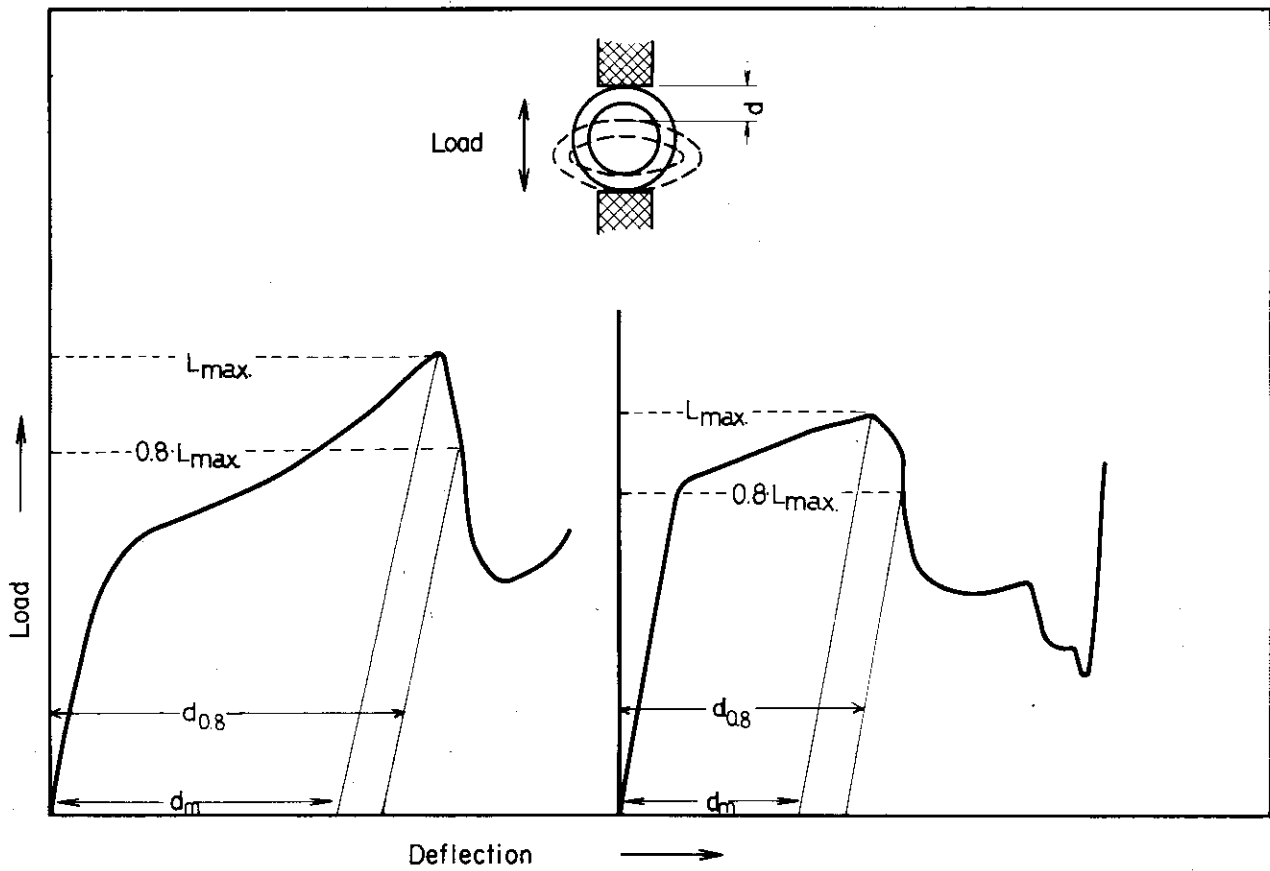


Fig. 3 Ring Compression Test

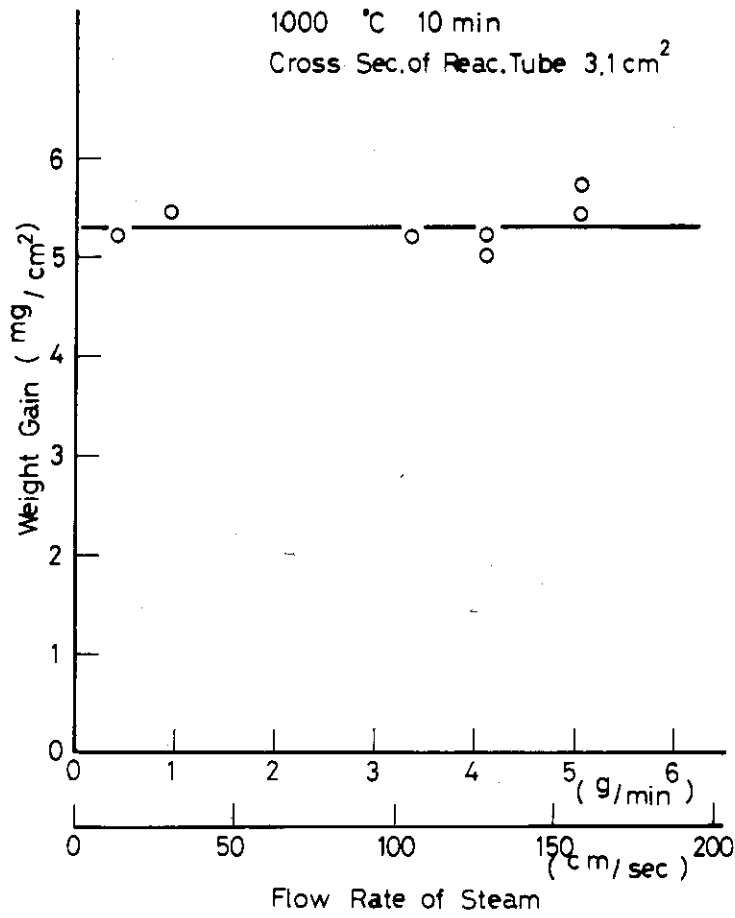


Fig. 4 Weight Gain of Zircaloy-4 vs. Flow Rate of Steam.

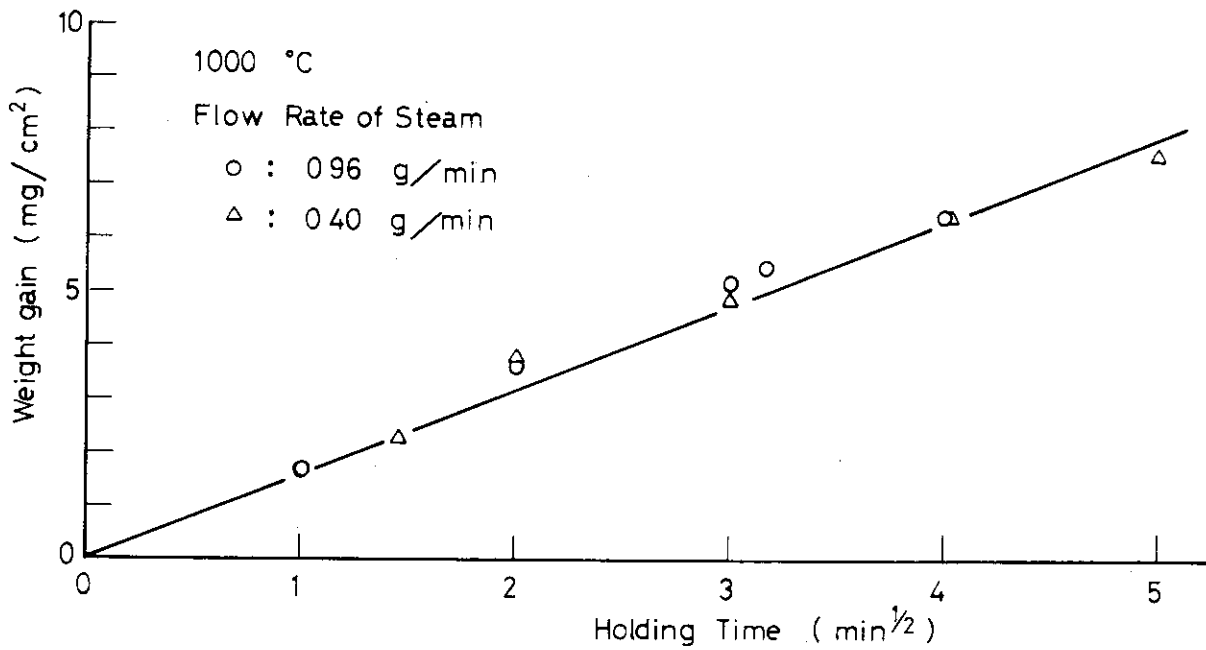


Fig. 5 Oxidation of Zircaloy-4 as a Function of Holding Time in 1000 °C Steam

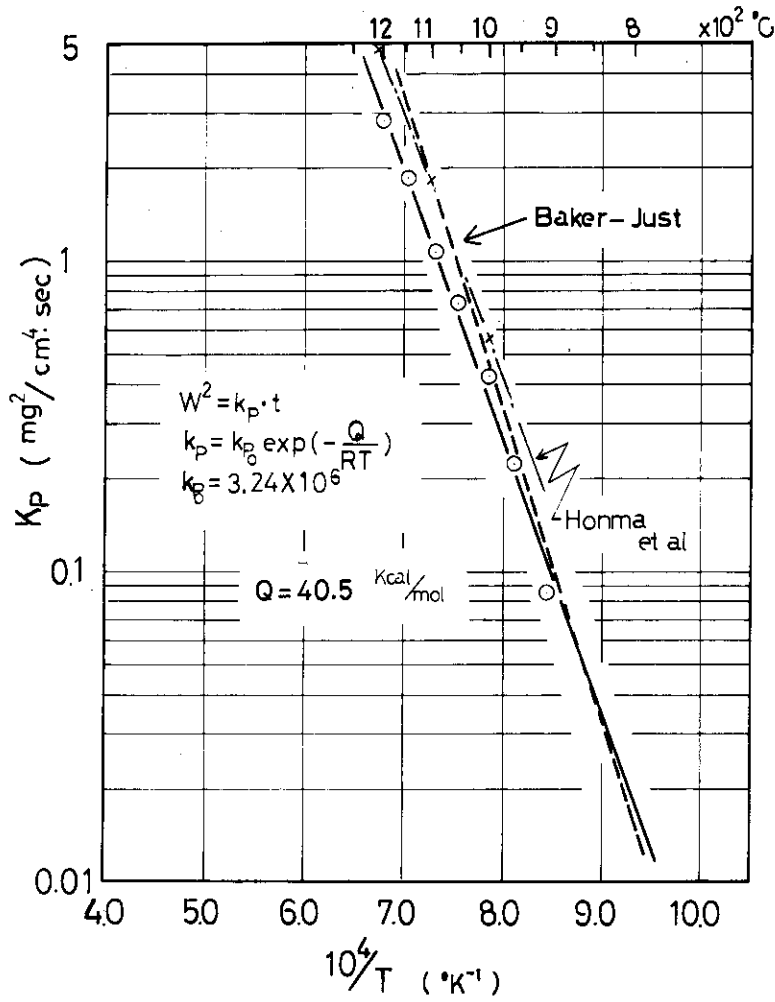


Fig. 6 Zry Steam Reaction Rate

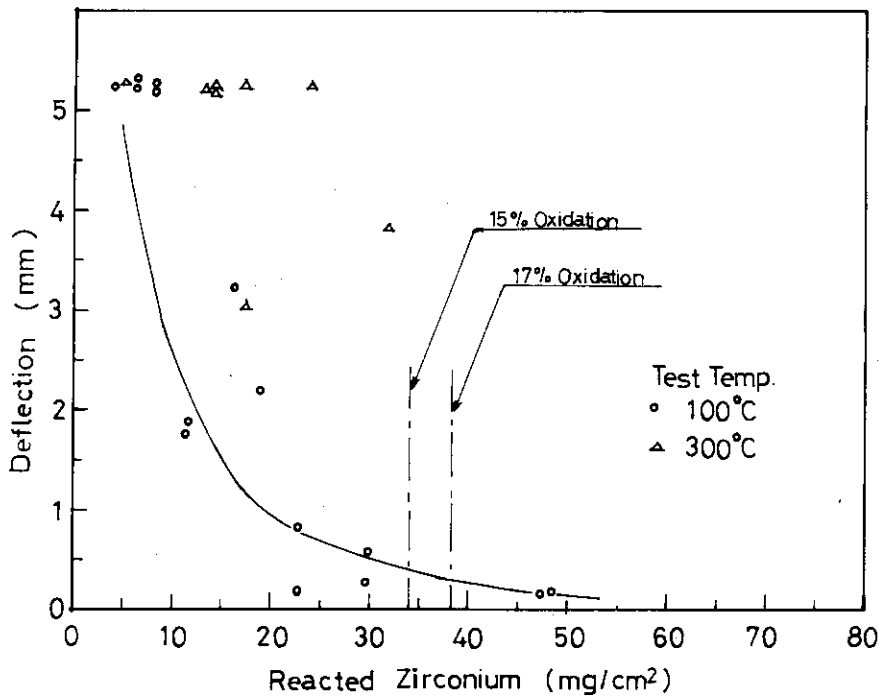


Fig. 7 Ductilities of Oxidized Zry-4 Tubes Heated for 10 min. in Steam Atmosphere

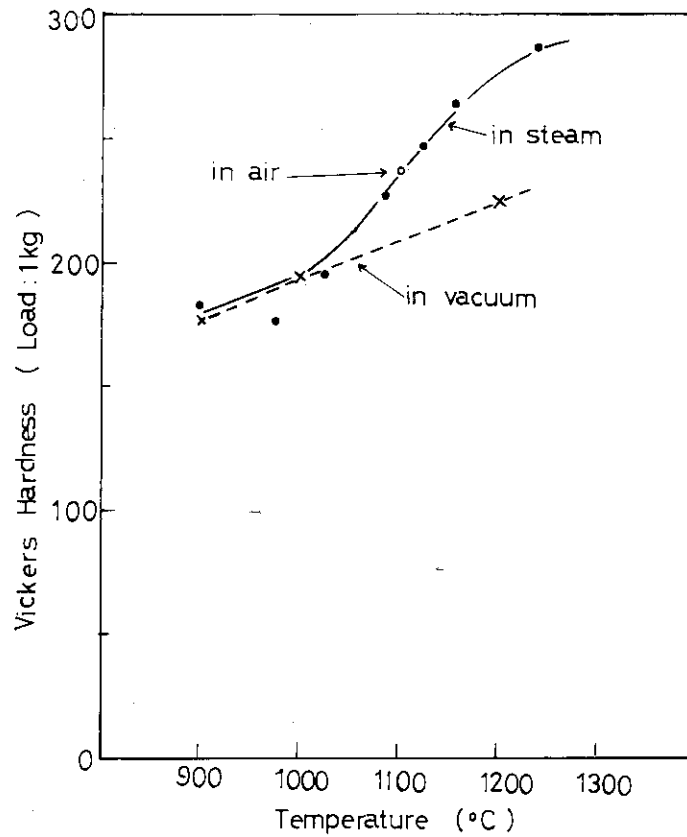


Fig. 8 Room Temperature Midwall Hardness Zry-4 Tube Heated in Steam, Vacuum and Air for 10 min

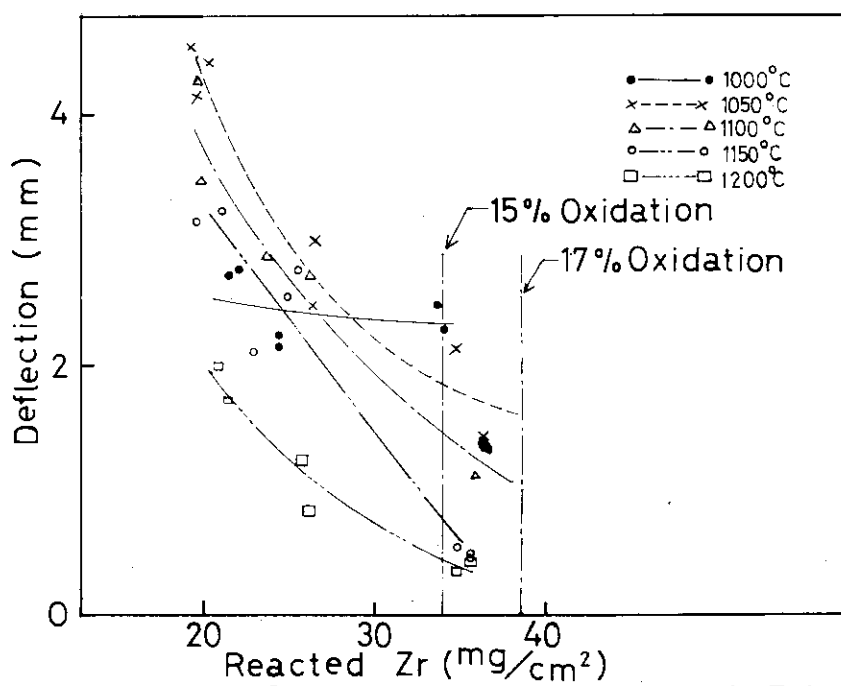


Fig. 10 Ductilities of Steam Reacted Zircaloy-4 Tubes as Functions of Reacted Amounts and Reacted Temperatures

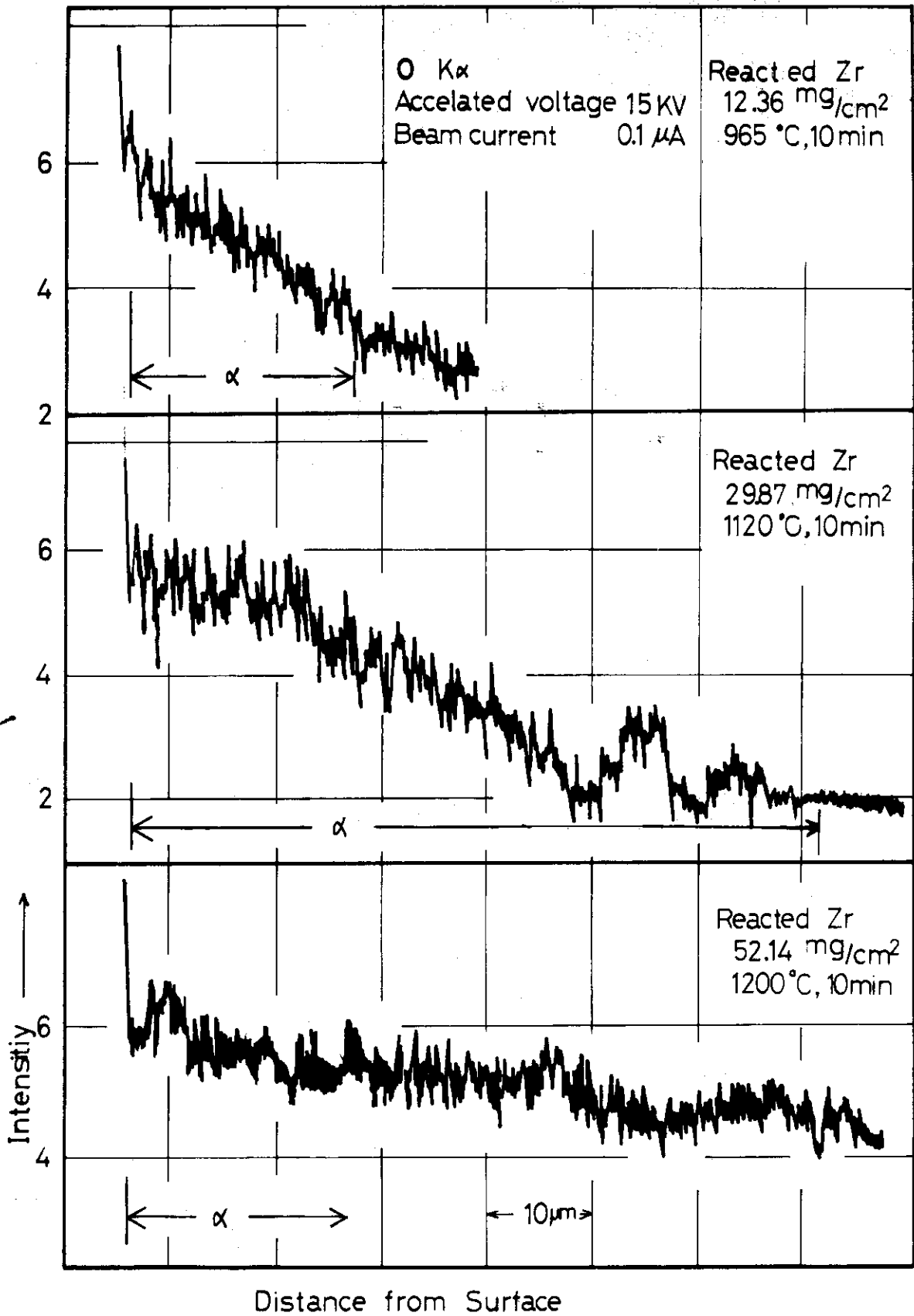


Fig. 9 Penetration of Oxygen in Zircaloy-4 Heated in Steam



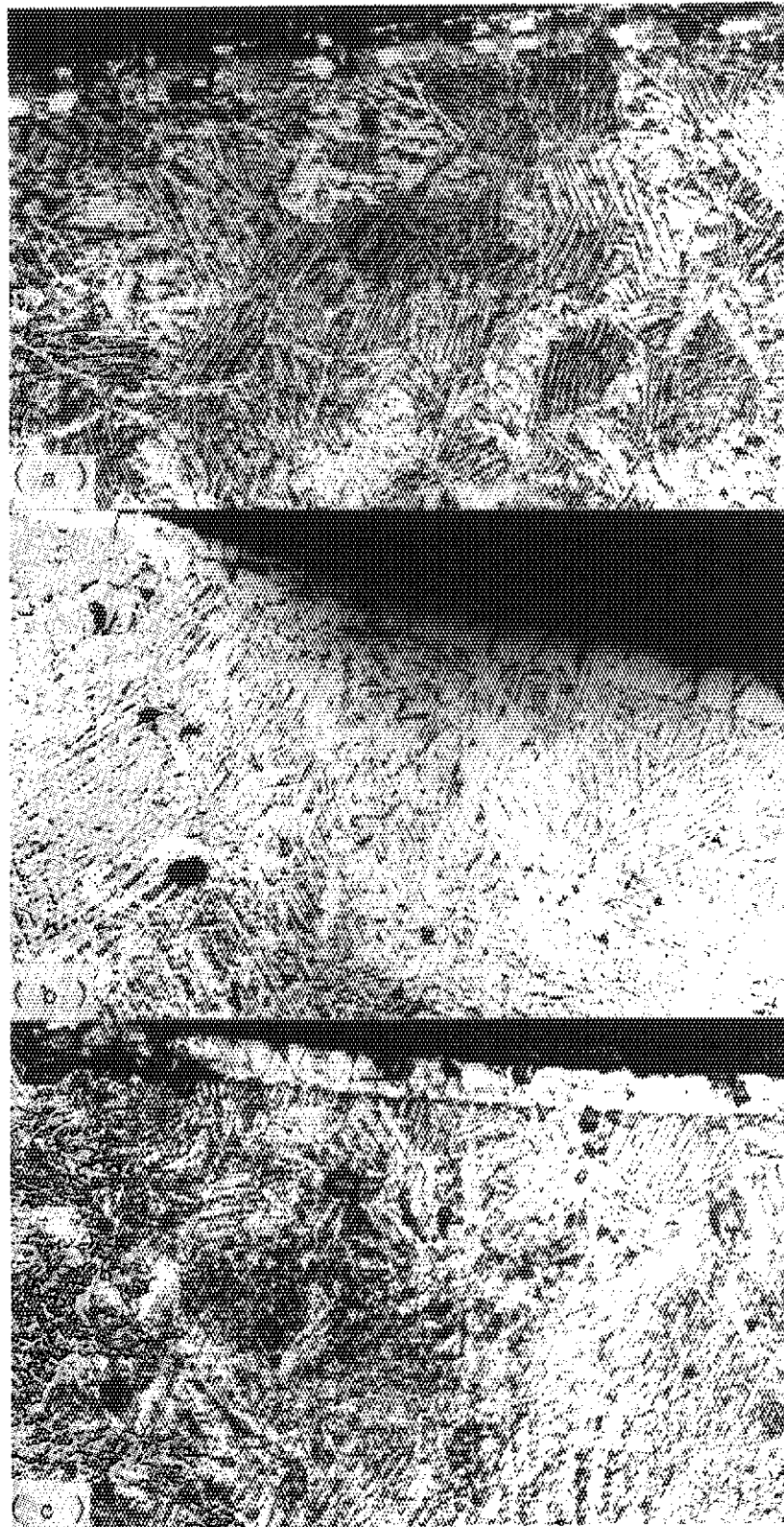


Fig. 11 Photomicrographs of Oxidized Zircaloy-4 Heated in Steam.  
(reacted zirconium ;  $20 \text{ mg/cm}^2$ )  
(a);  $1000^\circ\text{C}$ , 17 min, (b);  $1100^\circ\text{C}$ , 5 min, (c);  $1200^\circ\text{C}$ , 2 min.

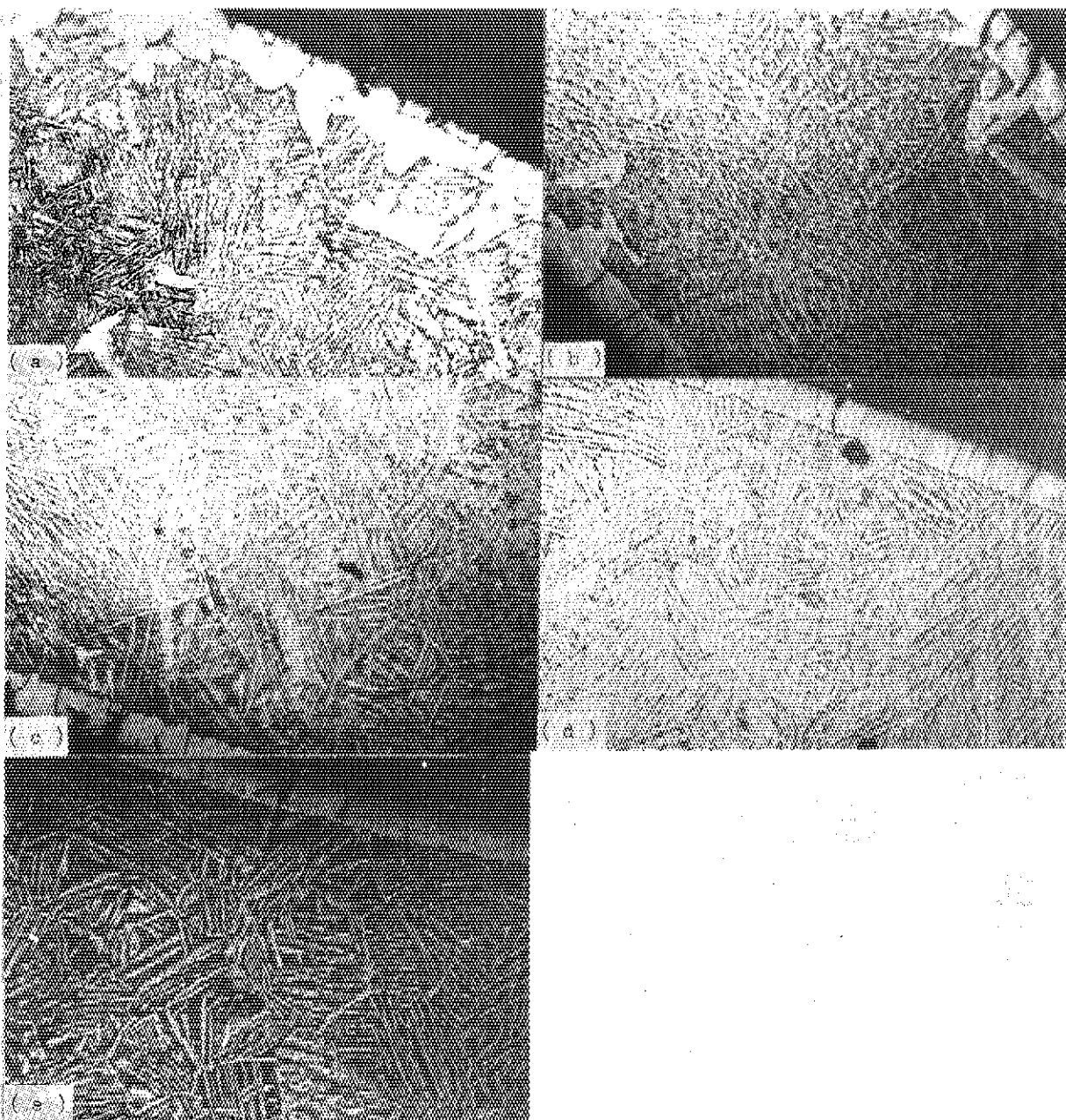


Fig. 12 Photomicrographs of Oxidized Zircaloy-4 Heated in Steam.  
 (reacted zirconium ; 26 mg/cm<sup>2</sup>)  
 (a); 1000 °C, 33 min, (b); 1050 °C, 16.5 min, (c); 1100 °C, 9.7 min,  
 (d); 1150 °C, 5.5 min, (e); 1200 °C, 3.3 min.

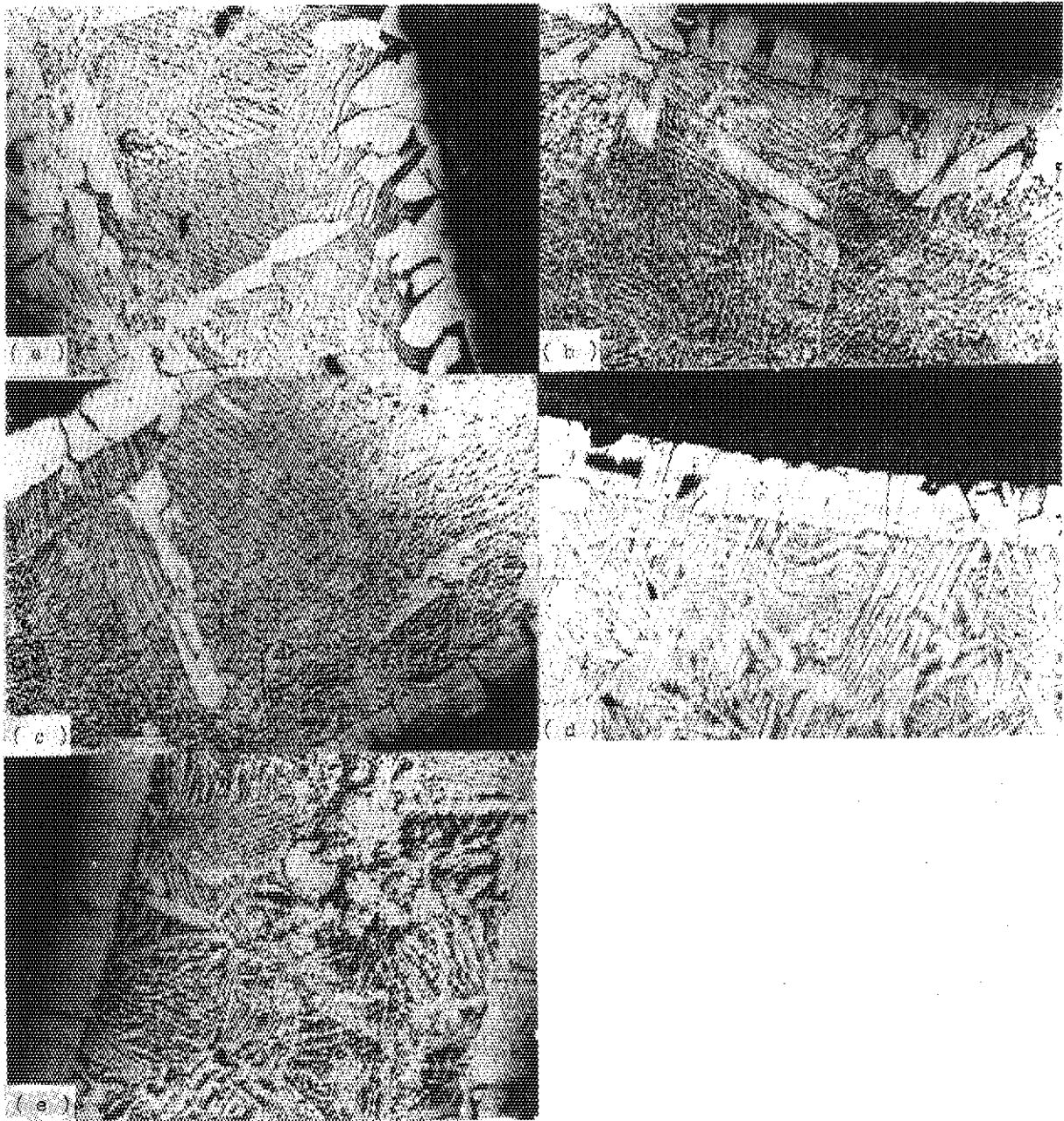


Fig. 13 Photomicrographs of Oxidized Zircaloy-4 Heated in Steam.  
 (reacted zirconium ;  $35 \text{ mg/cm}^2$ )  
 (a);  $1000^\circ\text{C}$ , 53 min, (b);  $1050^\circ\text{C}$ , 32 min, (c);  $1100^\circ\text{C}$ , 17 min,  
 (d);  $1150^\circ\text{C}$ , 9 min, (e);  $1200^\circ\text{C}$ , 6.5 min.