

JAERI-M

6182

ジルカロイ被覆管の脆化におよぼす酸素の影響

1975年7月

古田 照夫・橋本 政男・川崎 了

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、お申しこしてください。

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.

ジルカロイ被覆管の脆化におよぼす酸素の影響

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

古田照夫，橋本政男，川崎 了

(1975年6月24日受理)

冷却材喪失事故時のジルカロイ被覆管の脆化は、主としてジルコニウム-水蒸気反応によってジルカロイ中に侵入した酸素に左右されるため、酸素とジルカロイ脆化の関係について検討した。11,700 ppm までの5種類の酸素含有量をもつジルカロイ-4を800°Cで酸化させて作り、さらに真空中、850°Cで360時間まで変化させることによって種々の濃度分布をもつ試料を製作した。これら試料について、扁平試験を行ない延性変化を調べた。試験温度100°Cの場合には5,300 ppm以上の含有量では酸素の増加に伴い、また濃度分布が均一になるにつれて脆化が著しくなるが、3,000 ppmのものではある濃度分布でductility minimaがみられる。300°Cのときには5,300 ppm以上の含有量で3,000 ppmの100°Cでみられたのと同じductility minimaが存在するが、500°Cでは11,700 ppmのものにしかductility minimaは認められなかった。なお、酸素含有量が増加するにつれて酸素の拡散とともに結晶の粗大化が観察された。

Effect of Oxygen Content and Distribution on Embrittlement of  
the Zircaloy Cladding

Teruo FURUTA, Masao HASHIMOTO and Satoru KAWASAKI

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

(Received June 24, 1975)

Embrittlement of the zircaloy cladding in a loss-of-coolant accident is related with the oxygen content caused by zircaloy-steam reaction. The effects of oxygen content and its distribution on embrittlement of the zircaloy cladding have been studied to provide more realistic fuel-rod evaluation in such an accident. Zircaloy-4 specimens of five different oxygen contents up to 11700 ppm were prepared at 800°C in an oxygen atmosphere; and the oxygen distribution in each specimen was varied by heating at 850°C in a vacuum for different durations up to 360 hours. Hardness test, microstructural observation and oxygen analysis by X-ray microprobe analyzer were performed. The deformation in ring compression test was measured at 100, 300, 500 and 700°C.

The following results were revealed:

- (1) Growth of the crystal grains in the oxygen-enriched specimens corresponds with the extent of oxygen diffusion.
- (2) A ductility minimum appears for the specimens containing 3000 ppm of oxygen at 100°C. It occurs for the specimens containing over 5300 ppm of oxygen at 300°C and 11700 ppm at 500°C.

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 方 法	1
3. 結 果	2
4. 討 論	4
4.1 酸素の拡散	4
4.2 結晶粒の成長	4
4.3 延 性	5
4.4 脆化の評価	6
5. 結 論	7

## 1 緒 言

軽水炉における冷却材喪失事故時の燃料棒を評価するにあたり、被覆管の最高温度、酸化量、形状変化などで燃料棒の健全性を考慮する現在の評価法にはまだ検討すべき点があることが指摘されている。冷却材喪失事故時の被覆管の脆化はこれまでにこなわれた研究<sup>1~6)</sup>などで明らかにされたように、ジルコニウム-水反応で侵入した酸素に大きく左右されている。この侵入した酸素についてどのように評価すべきかが未だ議論の域をでていない。

ジルカロイにおよぼす酸素の影響についての報告<sup>7,8)</sup>はあるが、これら報告の主たる目的は原子炉定常運転時におけるジルカロイ被覆管の強度を向上させることである。したがって、冷却材喪失事故という定常運転時とは全く違った場合、すなわち、短時間で高温に到達した急激な酸化反応を生ずるといったときにはこれまでの報告だけを参考にして酸素の影響を考慮することはむづかしい。

ジルカロイが高温で水蒸気にさらされると、表面から酸化被膜、酸素を多量に含む $\alpha$ 相および酸素が比較的少ない $\beta$ 相となるが、高温になればなるほどかつ水蒸気にさらされる時間が長いほど酸素吸収が増え、 $\beta$ 相中にも酸素濃度勾配が生ずる。このように酸素濃度が高く、さらに濃度勾配が存在するときジルカロイの延性変化について検討できる報告は現在では全く見当らない。

そこで、著者らは原子炉用のジルカロイ-4管(酸素含有量1,400ppm)を用いて、酸化によって酸素濃度を変化させた液酸素濃度分布を色々に変えた試料を製作した。

そして、酸素濃度および各々の濃度分布を変えた試料を100~700°Cまでの高温扁平試験をおこなって酸素とジルカロイの脆化との間に存在する関係について細かな検討をおこなった。

## 2 方 法

用いた試料の化学組成を第1表に示す。試料は原子炉用ジルカロイ-4被覆管として製造されたものであり、外径 $10.75 \pm 0.05$ mm、内径 $9.30 \pm 0.04$ mm、肉厚 $0.725 (\geq 0.65)$ である。この管を長さ $15 \pm 0.1$ mmに切断し試験片とした。この試料の酸素分析値は1,400ppmであり、酸素濃度を変化するため酸素雰囲気のもと800°Cで酸化させ、酸化後の重量増加を $0.5 \text{ mg/cm}^2$ 、 $1.0 \text{ mg/cm}^2$ 、 $1.5 \text{ mg/cm}^2$ および $2.0 \text{ mg/cm}^2$ とすることによって5種の酸素含有量をもつ試料を製作した。酸化後試料内の酸素濃度分布を変化させる目的で真空中850°Cにおき、 $\alpha$ -Zr中の酸素拡散速度を考慮して360時間までのうち11段階の濃度分布をもつように時間を変えた熱処理をおこなった。

酸素濃度の決定はガスクロマトグラフィー法によって化学分析をおこない検量線を求め、5種の酸素濃度を求めた。さらに、イオン・マイクロアナライザーを使って濃度の確認をおこなった。酸素濃度分布の測定はヌーブ硬さ試験(試験荷重800g)、ならびに硝酸(10ml)・弗酸(20ml)グリセリン(60ml)混合液で腐食し光学顕微鏡による組成観察を併用しながら、主としてX線マイクロアナライザーを用いて測定した。X線微小分析はEMX-SM(島津製作所製)でおこない、加速電圧15kV、ビーム電流 $0.1 \mu\text{A}$ でRAP分光結晶により $\text{O}_{ka}$ を

## 1 緒 言

軽水炉における冷却材喪失事故時の燃料棒を評価するにあたり、被覆管の最高温度、酸化量、形状変化などで燃料棒の健全性を考慮する現在の評価法にはまだ検討すべき点があることが指摘されている。冷却材喪失事故時の被覆管の脆化はこれまでにこなわれた研究<sup>1-6)</sup>などで明らかにされたように、ジルコニウム-水反応で侵入した酸素に大きく左右されている。この侵入した酸素についてどのように評価すべきかが未だ議論の域をでていない。

ジルカロイにおよぼす酸素の影響についての報告<sup>7,8)</sup>はあるが、これら報告の主たる目的は原子炉定常運転時におけるジルカロイ被覆管の強度を向上させることである。したがって、冷却材喪失事故という定常運転時とは全く違った場合、すなわち、短時間で高温に到達した急激な酸化反応を生ずるといったときにはこれまでの報告だけを参考にして酸素の影響を考慮することはむづかしい。

ジルカロイが高温で水蒸気にさらされると、表面から酸化被膜、酸素を多量に含む $\alpha$ 相および酸素が比較的少ない $\beta$ 相となるが、高温になればなるほどかつ水蒸気にさらされる時間が長いほど酸素吸収が増え、 $\beta$ 相中にも酸素濃度勾配が生ずる。このように酸素濃度が高く、さらに濃度勾配が存在するときジルカロイの延性変化について検討できる報告は現在では全く見当らない。

そこで、著者らは原子炉用のジルカロイ-4管(酸素含有量1,400ppm)を用いて、酸化によって酸素濃度を变化させた液酸素濃度分布を色々に変えた試料を製作した。

そして、酸素濃度および各々の濃度分布を変えた試料を100~700°Cまでの高温扁平試験をおこなって酸素とジルカロイの脆化との間に存在する関係について細かな検討をおこなった。

## 2 方 法

用いた試料の化学組成を第1表に示す。試料は原子炉用ジルカロイ-4被覆管として製造されたものであり、外径 $10.75 \pm 0.05$ mm、内径 $9.30 \pm 0.04$ mm、肉厚 $0.725 (\geq 0.65)$ である。この管を長さ $15 \pm 0.1$ mmに切断し試験片とした。この試料の酸素分析値は1,400ppmであり、酸素濃度を变化するため酸素雰囲気のもと800°Cで酸化させ、酸化後の重量増加を $0.5 \text{ mg/cm}^2$ 、 $1.0 \text{ mg/cm}^2$ 、 $1.5 \text{ mg/cm}^2$ および $2.0 \text{ mg/cm}^2$ とすることによって5種の酸素含有量をもつ試料を製作した。酸化後試料内の酸素濃度分布を变化させる目的で真空中850°Cにおき、 $\alpha$ -Zr中の酸素拡散速度を考慮して360時間までのうち11段階の濃度分布をもつように時間を変えた熱処理をおこなった。

酸素濃度の決定はガスクロマトグラフィー法によって化学分析をおこない検量線を求め、5種の酸素濃度を求めた。さらに、イオン・マイクロアナライザーを使って濃度の確認をおこなった。酸素濃度分布の測定はヌーブ硬さ試験(試験荷重800g)、ならびに硝酸(10ml)弗酸(20ml)グリセリン(60ml)混合液で腐食し光学顕微鏡による組成観察を併用しながら、主としてX線マイクロアナライザーを用いて測定した。X線微小分析はEMX-SM(島津製作所製)でおこない、加速電圧15kV、ビーム電流 $0.1 \mu\text{A}$ でRAP分光結晶により $\text{O}_{K\alpha}$ を

測定し、 $8(10)\mu/\text{min}$ なる速度で試料の半径方向の線分析をおこなった。

酸素添加および濃度分布を変えた種々の試料を用いてインストロン型引張試験機を利用し、変形速度  $20\text{mm}/\text{min}$  試験温度  $100^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  および  $700^\circ\text{C}$  (真空) の条件で扁平試験をおこない延性変化を求めた。試験の概略および扁平試験から得られた荷重-変位曲線の代表例を第1図に示す。図中の右側の曲線は左側のそれよりも脆い場合を示し、クラックが数回にわたって入る場合の様子がみられる。なお、酸化被膜が存在するときには図中点線で描いたようにほぼ同じ高さをもつピークが一度現われる。しかし、このピークは被膜がこわれることを示唆しているから、試料全体の延性変化を示しておらず被膜をもつ試料の延性は図中で示した値として求めた。

### 3 結 果

酸素添加のためにおこなった  $800^\circ\text{C}$  酸化試験後の重量増加とガスクロマトグラフィー法による化学分析結果との関係を第2図に示す。図中の直線は酸化重量増加から計算された酸素濃度であって、分析結果から得られた図中の点とよい一致が認められる。この関係から、酸化重量増加、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$  および  $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$  は各々、 $3,000\text{ppm}$ ,  $5,300\text{ppm}$ ,  $8,300\text{ppm}$  そして  $11,700\text{ppm}$  であることがわかり、これら4種と酸素添加をおこなわなかった  $1,400\text{ppm}$  の合計5種類の酸素濃度をもつ試料を製作した。第3図は化学分析された試料につきイオン・マイクロアナライザー(日立製作所製)を用いて確認をおこなった結果を示す。分析法は Ar ガス、一次加速電圧  $15\text{kV}$ 、ビーム径  $300\mu\phi$  なる条件で  $\text{ZrO}/\text{Zr}$  を求めた。この結果よい直線性が得られイオン・マイクロアナライザーの定量性がよいことが認められた。

第4, 5, 6図は試料の厚さ全体にわたり、試料の外側から内側へ  $30\sim 40\mu\text{m}$  間隔で硬さ測定を数回おこなったときの  $850^\circ\text{C}$  における処理時間変化にもとづくヌーブ硬さ変化をまとめたものである。なお、試験片の厚さに対する圧痕の大きさの関係から試験荷重を  $800\text{g}$  としたため、硬さの値は大きくなっている。第4図の酸素  $1,400\text{ppm}$  の場合には、 $850^\circ\text{C}$  の各時間処理後両端約  $100\mu\text{m}$  以内でやや硬さの減少がみられるが中心部の硬さはほぼ一定であってしかもその硬さは時間による変化が認められない。第5図の酸素  $5,300\text{ppm}$  の場合には、酸化被膜が消失する直後に相当する  $6.5$  時間で明らかに両端の硬さが中心部より大きいことがみられる。しかし、 $120$  時間以上になると硬さにかんがりのバラツキがみられ硬さ変化は明瞭でなくなるが、中心部の硬さが時間と共に大きくなり酸素が拡散した結果生ずる硬化が認められる。第6図の酸素  $11,700\text{ppm}$  の場合でも第5図とよく似た傾向がみられるが、中心部の硬さは酸素  $5,300\text{ppm}$  のときよりも大きく、酸素による硬化が明らかであり、さらに処理時間が長くなるにつれて両端の硬さが減少し逆に中心部の硬さが増加することおよび  $360$  時間では端と中心とにおける硬さの違いが小さくなるのがわかる。以上の第4, 5, 6図の結果から、(i)酸化被膜消失直後のように硬さの差が明らかであれば硬さ変化が認められる。逆に硬さの差が小さいときには硬さ変化が明らかでない。(ii)中心部の硬さは酸素量と共に増加する。ということが明らかになった。しかし、硬さ測定から詳細な酸素濃度分布を求めることは不可能であ



測定し、 $8(10)\mu/\text{min}$ なる速度で試料の半径方向の線分析をおこなった。

酸素添加および濃度分布を変えた種々の試料を用いてインストロン型引張試験機を利用し、変形速度  $20\text{mm}/\text{min}$  試験温度  $100^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  および  $700^\circ\text{C}$  (真空) の条件で扁平試験をおこない延性変化を求めた。試験の概略および扁平試験から得られた荷重-変位曲線の代表例を第1図に示す。図中の右側の曲線は左側のそれよりも脆い場合を示し、クラックが数回にわたって入る場合の様子がみられる。なお、酸化被膜が存在するときには図中点線で描いたようにほぼ同じ高さをもつピークが一度現われる。しかし、このピークは被膜がこわれることを示唆しているから、試料全体の延性変化を示しておらず被膜をもつ試料の延性は図中で示した値として求めた。

### 3 結 果

酸素添加のためにおこなった  $800^\circ\text{C}$  酸化試験後の重量増加とガスクロマトグラフィー法による化学分析結果との関係を第2図に示す。図中の直線は酸化重量増加から計算された酸素濃度であって、分析結果から得られた図中の点とよい一致が認められる。この関係から、酸化重量増加、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$  および  $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$  は各々、 $3,000\text{ppm}$ ,  $5,300\text{ppm}$ ,  $8,300\text{ppm}$  そして  $11,700\text{ppm}$  であることがわかり、これら4種と酸素添加をおこなわなかった  $1,400\text{ppm}$  の合計5種類の酸素濃度をもつ試料を製作した。第3図は化学分析された試料につきイオン・マイクロアナライザー(日立製作所製)を用いて確認をおこなった結果を示す。分析法は Ar ガス、一次加速電圧  $15\text{kV}$ 、ビーム径  $300\mu\phi$  なる条件で  $\text{ZrO}/\text{Zr}$  を求めた。この結果よい直線性が得られイオン・マイクロアナライザーの定量性がよいことが認められた。

第4, 5, 6図は試料の厚さ全体にわたり、試料の外側から内側へ  $30\sim 40\mu\text{m}$  間隔で硬さ測定を数回おこなったときの  $850^\circ\text{C}$  における処理時間変化にもとづくヌーブ硬さ変化をまとめたものである。なお、試験片の厚さに対する圧痕の大きさの関係から試験荷重を  $800\text{g}$  としたため、硬さの値は大きくなっている。第4図の酸素  $1,400\text{ppm}$  の場合には、 $850^\circ\text{C}$  の各時間処理後両端約  $100\mu\text{m}$  以内でやや硬さの減少がみられるが中心部の硬さはほぼ一定であってしかもその硬さは時間による変化が認められない。第5図の酸素  $5,300\text{ppm}$  の場合には、酸化被膜が消失する直後に相当する  $6.5$  時間で明らかに両端の硬さが中心部より大きいことがみられる。しかし、 $120$  時間以上になると硬さにかんがりのバラツキがみられ硬さ変化は明瞭でなくなるが、中心部の硬さが時間と共に大きくなり酸素が拡散した結果生ずる硬化が認められる。第6図の酸素  $11,700\text{ppm}$  の場合でも第5図とよく似た傾向がみられるが、中心部の硬さは酸素  $5,300\text{ppm}$  のときよりも大きく、酸素による硬化が明らかであり、さらに処理時間が長くなるにつれて両端の硬さが減少し逆に中心部の硬さが増加することおよび  $360$  時間では端と中心とにおける硬さの違いが小さくなるのがわかる。以上の第4, 5, 6図の結果から、(i)酸化被膜消失直後のように硬さの差が明らかであれば硬さ変化が認められる。逆に硬さの差が小さいときには硬さ変化が明らかでない。(ii)中心部の硬さは酸素量と共に増加する。ということが明らかになった。しかし、硬さ測定から詳細な酸素濃度分布を求めることは不可能であ

ろう。

酸素濃度分布を変えたときの組織を第7, 8, 9図にまとめた。酸素1,400ppmの場合は第7図で明らかに処理時間が長くなるにつれて結晶粒の成長がみられる。第8図に酸素11,700ppmをもつ試料の各処理時間後の組織変化が示されている。(8-a)の酸化被膜消失直後では1,400ppmの組織と同じであるが、24時間以上の(8-b), (8-c), (8-d), (8-e)では全く異なった組織が観察される。すなわち、酸素の内側への拡散につれて、両端からの結晶粒が大きく成長する。つまり、24時間処理後(8-b)では内側500 $\mu$ m程度は(8-a)とほぼ同じ結晶粒を示しているが、120時間処理後(8-c)では中心50 $\mu$ m程度に数個の小さな結晶粒の列を残すのみで他の部分は大きく成長した結晶粒のみで占められる。240時間以上(8-d)(8-e)では初めに存在した小さな結晶粒は消失し、完全に成長した結晶のみとなるが、酸素濃度の低い場合(7-b)と比較して単に温度による結晶粒大化とは全くちがっている。

酸素濃度が増加したときに結晶粒粗大化が認められるので、第9図に24時間処理後の酸素濃度の違いについて検討した結果をまとめた。酸素1,400ppm(9-a)は酸素5,300および11,700ppmの(9-b)(9-c)とはちがって結晶の粗大化が認められない。また、成長した結晶の試料の厚さに対する大きさを比較すれば、(9-b)(9-c)の酸素濃度が高くなるにつれて一定時間で厚さは厚くなっている。以上の結果から酸素が $\alpha$ -Zrの結晶成長を促進しているものと考えられる。

X線マイクロアナライザーによる酸素11,700ppmの試料での酸素分布を酸化直後から各拡散処理時間後の酸素ピークを表面からの深さを距離として第10-1, 10-2図に示す。

酸化直後の被膜中の酸素が時間と共に試料内部へ侵入する様子が明瞭にみられ、6.5時間では酸化被膜が消失し酸素が素地に侵入していき、120時間までは酸素が端で高く中心で低いという濃度勾配が存在する。しかし、240時間以上になると濃度勾配は明らかでなくなる。第11図には5,300, 8,300および11,700ppmの24時間処理の場合について比較した。5,300ppmの場合には濃度勾配が見られないのに対して、8,300および11,700ppmのときには濃度勾配が認められる。

組織観察で認められた成長した結晶の大きさと酸素濃度との関係を調べるために、成長した結晶の大きさおよびX線微小分析から求まる酸素濃度の高い部分の厚さを第12図に示す。また、成長した結晶の大きさの試料全体に占める割合をも同図中に示した。酸素11,700ppmの場合、結晶の成長は6.5時間以降で急激に生じ、24時間で試料全体の半分が成長した結晶で占められる。一方、酸素濃度は24時間までは時間とともにその厚さが増加するが、24時間以上では濃度勾配が明瞭でないため図中点線で示したような傾向がみられるが、結晶成長との間にはっきりした関係があるとは言い難い。なお、酸素濃度勾配よりジルカロイ-4中の酸素の拡散係数を求めると、24時間以内では $1.1 \times 1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。

扁平試験の結果を扁平試験温度ごとに第13~16図にまとめた。試験温度100 $^{\circ}$ Cの場合、酸素1,400ppmでは拡散処理時間に関係なく延性がほとんど変らない傾向を示す。しかし、酸素3,000ppmのとき6.5~24時間拡散処理材が最小の延性を示し、それ以降の処理材では延性の回復が認められる。酸素5,300, 8,300, 11,700ppmのものでは拡散時間が長くな

るにつれて脆化が著しくなり、脆化の程度は酸素濃度の増加とともに大きくなる。なお、酸化後の各試料の延性が酸化しない1,400 ppmのものと同じ程度の延性をもっているが、これは酸化被膜の厚さ(11,700 ppmの場合で約 $10\mu\text{m}$ )が薄くかつ被膜以外の試料内の酸素濃度は1,400 ppmと変化していないためと考えられる。

第14図の $300^{\circ}\text{C}$ では、酸素1,400 ppmの場合は $100^{\circ}\text{C}$ と同様であり、3,000 ppmになると $100^{\circ}\text{C}$ で脆化が認められたのに対して回復が起っている。一方、酸素5,300 ppm以上の場合には、 $100^{\circ}\text{C}$ で3,000 ppmでみられた延性が最小になる拡散処理時間が存在する。すなわち、5,300 ppmで24時間付近、8,300 ppmで50時間前後、11,700 ppmでは120時間付近に延性が最小となる。この最小の延性を示す拡散処理時間は酸素濃度が高くなるにつれて長時間側にずれ、そのときの延性は酸素濃度にしたがってより低くなる傾向が認められる。扁平試験温度を $500^{\circ}\text{C}$ とすると、第15図のように酸素8,300 ppm以下では $300^{\circ}\text{C}$ で生じた延性が最小を示す拡散処理時間が消滅する。つまり、試験温度を上昇することによって延性の回復が起ったと考えられる。しかし、最大酸素濃度の11,700 ppmでは $300^{\circ}\text{C}$ と同様に120~150時間で延性が小さく、未だ延性の回復が十分でないことがわかる。11,700 ppmの場合 $500^{\circ}\text{C}$ では十分延性が回復しないため、試験温度 $700^{\circ}\text{C}$ で延性が回復するかどうかを確かめた。この結果、第16図でわかるように $700^{\circ}\text{C}$ で11,700 ppmでも十分に延性の回復が認められた。

以上の扁平試験の結果、最小の延性は酸素濃度が低ければ低温で生じ、高温になれば延性が回復し、酸素濃度が高くなるにつれて延性が回復を示す温度はより高くなるものと思われる。

## 4 討 論

### 4.1 酸素の拡散

$\alpha$ 相ジルコニウム中の酸素の拡散について種々の方法でおこなわれている<sup>9-11)</sup>。それらによれば本実験の酸素拡散処理温度 $850^{\circ}\text{C}$ で拡散係数は $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度である。

第10-1, 10-2図のX線マイクロアナライザーによって求められた酸素濃度から計算すると拡散係数は $1.1 \sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となりほぼ前記の値と一致する。しかし、Pemsler<sup>9)</sup>はジルコニウム結晶のC軸が表面に平行になったとき拡散速度が最小となり、約 $70^{\circ}$ の傾きをもつときに最大が現われるという方位依存性があり、しかもその依存性によって約2倍ほどの変化が生ずることを認めている。したがって、第8, 9図で明らかなように表面からの酸素濃度が高くなるにつれて結晶粗大化が生じているが、このような場合この成長した結晶の酸素の拡大におよぼす影響を検討しなければならないだろう。

### 4.2 結晶粒の成長

第7図の酸素1,400 ppmのとき $850^{\circ}\text{C}$ 、360時間で初期の結晶に比べ約2倍ほどに結晶が成長している。この点はNasirとBray<sup>12)</sup>がジルカロイ-2を用いて、 $\alpha$ 領域のみで焼鈍した場合は $\beta$ 領域から焼入れした後 $\alpha$ 領域で焼鈍した場合に比べ結晶粒が数倍ほど大きくなる

るにつれて脆化が著しくなり、脆化の程度は酸素濃度の増加とともに大きくなる。なお、酸化後の各試料の延性が酸化しない1,400 ppmのものと同じ程度の延性をもっているが、これは酸化被膜の厚さ(11,700 ppmの場合で約 $10\mu\text{m}$ )が薄くかつ被膜以外の試料内の酸素濃度は1,400 ppmと変化していないためと考えられる。

第14図の $300^\circ\text{C}$ では、酸素1,400 ppmの場合は $100^\circ\text{C}$ と同様であり、3,000 ppmになると $100^\circ\text{C}$ で脆化が認められたのに対して回復が起っている。一方、酸素5,300 ppm以上の場合には、 $100^\circ\text{C}$ で3,000 ppmでみられた延性が最小になる拡散処理時間が存在する。すなわち、5,300 ppmで24時間付近、8,300 ppmで50時間前後、11,700 ppmでは120時間付近に延性が最小となる。この最小の延性を示す拡散処理時間は酸素濃度が高くなるにつれて長時間側にずれ、そのときの延性は酸素濃度にしたがってより低くなる傾向が認められる。扁平試験温度を $500^\circ\text{C}$ とすると、第15図のように酸素8,300 ppm以下では $300^\circ\text{C}$ で生じた延性が最小を示す拡散処理時間が消滅する。つまり、試験温度を上昇することによって延性の回復が起ったと考えられる。しかし、最大酸素濃度の11,700 ppmでは $300^\circ\text{C}$ と同様に120~150時間で延性が小さく、未だ延性の回復が十分でないことがわかる。11,700 ppmの場合 $500^\circ\text{C}$ では十分延性が回復しないため、試験温度 $700^\circ\text{C}$ で延性が回復するかどうかを確かめた。この結果、第16図でわかるように $700^\circ\text{C}$ で11,700 ppmでも十分に延性の回復が認められた。

以上の扁平試験の結果、最小の延性は酸素濃度が低ければ低温で生じ、高温になれば延性が回復し、酸素濃度が高くなるにつれて延性が回復を示す温度はより高くなるものと思われる。

## 4 討 論

### 4.1 酸素の拡散

$\alpha$ 相ジルコニウム中の酸素の拡散について種々の方法でおこなわれている<sup>9-11)</sup>。それらによれば本実験の酸素拡散処理温度 $850^\circ\text{C}$ で拡散係数は $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度である。

第10-1, 10-2図のX線マイクロアナライザーによって求められた酸素濃度から計算すると拡散係数は $1.1 \sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となりほぼ前記の値と一致する。しかし、Pemsler<sup>9)</sup>はジルコニウム結晶のC軸が表面に平行になったとき拡散速度が最小となり、約 $70^\circ$ の傾きをもつときに最大が現われるという方位依存性があり、しかもその依存性によって約2倍ほどの変化が生ずることを認めている。したがって、第8, 9図で明らかなように表面からの酸素濃度が高くなるにつれて結晶粗大化が生じているが、このような場合この成長した結晶の酸素の拡大におよぼす影響を検討しなければならないだろう。

### 4.2 結晶粒の成長

第7図の酸素1,400 ppmのとき $850^\circ\text{C}$ 、360時間で初期の結晶に比べ約2倍ほどに結晶が成長している。この点はNasirとBray<sup>12)</sup>がジルカロイ-2を用いて、 $\alpha$ 領域のみで焼鈍した場合は $\beta$ 領域から焼入れした後 $\alpha$ 領域で焼鈍した場合に比べ結晶粒が数倍ほど大きくなる

事実と対応している。

しかし、第10-1, 10-2図で明らかにされたように酸素が試料中心部へ拡散するにつれて第8, 9図でみられるごとく両端の酸素濃度が高い部分から結晶粒が大きく成長する。したがって、酸素が結晶成長に寄与していると考えられる。

$\alpha$ -Zrの格子常数におよぼす酸素の影響についての報告<sup>13)</sup>によれば、a軸に対しては $ZrO_{0.25}$  (酸素80,000ppm)までの間酸素濃度が増えるにつれ格子間隔が約 $3.232\text{\AA}$ から約 $3.255\text{\AA}$ と大きくなり、c軸に対しては約 $5.148\text{\AA}$ から酸素濃度増加とともに単に格子間隔が大きくなる。したがって、本実験の酸素濃度範囲ではa, c軸ともに酸素濃度増加とともに格子常数は大きくなる。

第8, 9図でみられるような大きな結晶成長が起る場合として、歪一再結晶による方法<sup>14)</sup>や $\alpha$ - $\beta$ 変態点における熱サイクル<sup>15)</sup>などがあるが、本実験の場合は外部的に歪を与えておらず考えられるのは酸素濃度勾配にもとづく内部歪だけである。このような内部歪が結晶粒成長に大きく寄与するかどうかは明らかでないが、次節でも問題となるクラック発生・進展に対しても内部歪の影響を考慮しなければならぬため今後詳細な検討が必要であろう。

### 4.3 延性

第12~15図で酸素濃度が高くなるにつれて延性が小さくなっているが、Rubensteinら<sup>7)</sup>によるジルカロイ-2や、KadenとDebray<sup>16)</sup>によるZr-2.5Cuに対する酸素濃度の影響と同じ傾向が認められる。この延性低下の原因はHolmbergとMagneli<sup>17)</sup>やHolmbergとDagerhamn<sup>13)</sup>などによつて明らかにされた酸素の固溶強化にもとづくものと考えられる。酸素濃度と機械的性質との関係について、Rubensteinら<sup>7)</sup>は室温から $1,000^{\circ}\text{C}$ にわたり降伏および引張強さが酸素濃度の平方根に比例して高くなることを示したが、伸びとの間には明確な関係を示していない。

また、KadenとDebray<sup>15)</sup>は室温の伸びは酸素濃度とともに減少するが、 $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ における伸びでは酸素濃度13,000ppmまで変らないとしながらもデータにバラつきが大きく認められると報告している。とくに彼らは室温で5,000ppm以上の酸素濃度で急激な伸び減少を認めており、第13図の本実験の場合、3,000ppm以下では延性低下が少ないのに比べ5,300ppm以上で延性低下が著しい事実とよく一致している。

第13~15図で酸素含有量を一定としたとき、均一な酸素濃度分布をもつものでなくむしろ特定の酸素濃度分布をもつ場合に延性が最小になる現象がみられたが、この現象に影響を与える可能性がある事項として次の事柄が考えられる。

- (1) 脆化に対してある臨界酸素濃度が存在する。
- (2) 結晶粗大化による。
- (3) ある特定の酸素濃度勾配が存在する。

KadenとDebray<sup>16)</sup>はZr-2.5Cuを用いた実験から、5,000ppm程度以下の層でクラックの進展が停止しているのを認め(1)の考え方を支持している。しかし、本実験の場合、扁平試験温度 $100^{\circ}\text{C}$ で3,000ppm、 $300^{\circ}\text{C}$ で5,300~11,700ppm、 $500^{\circ}\text{C}$ で11,700ppmというように均一な酸素濃度分布よりもむしろ延性が小さくなる濃度分布が存在する。そこで、

薄い膜として酸素が一端に存在し酸素が内部に拡散していくときに適用される拡散方程式(1)を使って各酸素濃度で延性が最小となる時間での試料中の酸素濃度分布を求めてみた。

時間  $t$  において、表面から距離  $x$  なる位置の濃度  $C$  は(1)式で表わされる。

$$C = \alpha / 2 \pi D t \cdot \exp(-x^2 / 4 D t) \quad (1)$$

ここで

$D$  : 拡散係数       $850^\circ\text{C}$  におけるジルカロイ中の酸素の拡散係数  
 $= 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec}$

$\alpha$  : 酸素量

である。

結果を第17図に示す。酸素 11,700 ppm 120時間と 8,300 ppm 50時間の場合には表面から  $70 \mu\text{m}$  のところで同濃度を与えるが、酸素 5,300 ppm, 24時間の場合には他の2つに比べて試料全体にわたり酸素濃度が相当低くなる。この結果から、延性最小を与えるある一定の臨界酸素量が存在すると考えることはかなりむづかしい。

ジルカロイの機械的性質におよぼす結晶粒度の影響については、降伏応力が結晶粒径の  $1/2$  乗に逆比例するという Petch の式を裏付けるデータがある<sup>18)</sup>が、延性に対する関係は明らかでない。一般に低温では粒内破壊を生ずるため粗大結晶は脆くなる。第7~9図で明らかに認められる粗粒が破壊に影響していることは十分予想できる。しかし、第8図でわかるように長時間になれば肉厚全体にわたって粗粒となるのに反して脆化はむしろ小さくなる(第13~16図)。このため単純に結晶粒のみの影響と考えるわけにもいかない。ただし、粗粒と細粒が2層となって存在するようになると脆化が著しくなる傾向が、第13~16図でみられるから、結晶粒の影響を全く無視してしまうというわけにはいかないだろう。

クラックが酸素濃度の高い部分で発生し<sup>16)</sup>、濃度の低い部分へ進展しやすい関係にあるとき脆化が著しくなるものと考えられ、試料内部での酸素濃度勾配で生ずる内部応力の存在を考慮に入れるならばある特定な型の濃度勾配が与えられる可能性がある。このことを明らかにするためにはクラック発生・進展の状態と酸素濃度分布を詳細に調べることが今後是非とも必要であろう。

#### 4.4 脆化の評価

冷却材喪失事故を模擬した報告<sup>1-6)</sup>によれば、ジルカロイの脆化の主因がジルコニウム-水蒸気反応で侵入した酸素であることが明らかにされている。しかしながら、この脆化と酸素の関係を明確に評価することがむづかしいため、冷却材喪失事故解析の安全評価に現在使われていない。もちろん冷却材喪失事故時にどのような応力がどんな形で燃料棒に作用するかが明らかになっているならば、それに対応する酸素の影響を考慮すればよい。

しかし、この点が明らかでない現在では、本実験の結果にもとづいて脆化を考えてみるならば、第13~16図にみられる酸素濃度とその濃度分布によって脆化が異なっているから、水蒸気反応後の低酸素濃度相 ( $\beta$ 相) の厚さだけを考慮する方法や  $\beta$ 相中心の硬さによる方法などでは濃度分布が考慮されていないために脆化の評価としては不十分であるといわざるを得ない。水蒸気反応が進行した温度と時間によって脆化が異なっている事実<sup>6)</sup>を考えれば濃度分布

を取入れた方法がより一層冷却材喪失事故時の燃料棒解析には適当であろうと思われ、今後この点に関する研究が進められる必要がある。

## 5 結 論

酸素1,400ppmを含むジルカロイ-4を800°Cで酸化させ、酸素含有量を3,000, 5,300, 8,300, 11,700ppmと変化させたのち、850°Cで各々の酸素濃度分布を1~360時間の間で11段階に変えた試料をつくった。これらの試料を100, 300, 500, 700°Cで扁平試験をおこない延性変化を検討した結果、次の事柄が明らかにされた。

- (1) 800°C, 酸素雰囲気中での酸化重量増加による酸素含有量増加との間にはよい一致が認められた。
- (2) 酸素濃度5,300ppm以上の試料では、850°C拡散処理によって酸素の拡散とともに結晶粒の粗大化が生じる。この粗大化は酸素濃度が高いほど早く進行し、11,700ppmでは240時間で350 $\mu$ m以上となる。
- (3) 微小硬さは酸素濃度とともに高い値を示すが、詳細な酸素濃度分布を示すことはできない。
- (4) 酸素濃度分布は高濃度の場合長時間までその濃度分布がX線微小分析で明瞭に認められる。
- (5) 扁平試験温度100°Cにおいては、酸素濃度および濃度分布が均一になるにつれて脆化の割合が大きくなるが、酸素3,000ppmでは濃度分布に対して延性が最小になる場合が存在する。試験温度が300°Cと500°Cでは3,000ppmの100°Cと同様に5,300ppm以上の酸素濃度をもつ場合ある濃度分布が存在するとき脆化が著しい。すなわち、300°Cでは5,300ppmで850°C, 24時間, 8,300ppmでは24~120時間, 11,700ppmで120時間の場合最も脆化がはげしい。500°Cでは11,700ppm, 120時間の場合し認められず、高温になるにつれて脆化が回復することが認められた。

## 謝 辞

イオンマイクロアナライザーによる分析に御協力いただいた日立製作所那珂工場の方々、とくに測定に多大な尽力と御助言をいただいた平原 義治氏に、また、X線マイクロアナライザー分析に便宜をはかっていただいた島津製作所の方々、なかでも測定に立会っていただいた、田中 康信氏および正木 俊行氏に深く感謝の意をここに表します。

酸素分析をしていただいた原研、分析センター磯 修一氏にも併せて感謝の意を表します。

を取入れた方法がより一層冷却材喪失事故時の燃料棒解析には適当であろうと思われ、今後この点に関する研究が進められる必要がある。

## 5 結 論

酸素1,400ppmを含むジルカロイ-4を800°Cで酸化させ、酸素含有量を3,000, 5,300, 8,300, 11,700ppmと変化させたのち、850°Cで各々の酸素濃度分布を1~360時間の間で11段階に変えた試料をつくった。これらの試料を100, 300, 500, 700°Cで扁平試験をおこない延性変化を検討した結果、次の事柄が明らかにされた。

- (1) 800°C, 酸素雰囲気中での酸化重量増加による酸素含有量増加との間にはよい一致が認められた。
- (2) 酸素濃度5,300ppm以上の試料では、850°C拡散処理によって酸素の拡散とともに結晶粒の粗大化が生じる。この粗大化は酸素濃度が高いほど早く進行し、11,700ppmでは240時間で350 $\mu$ m以上となる。
- (3) 微小硬さは酸素濃度とともに高い値を示すが、詳細な酸素濃度分布を示すことはできない。
- (4) 酸素濃度分布は高濃度の場合長時間までその濃度分布がX線微小分析で明瞭に認められる。
- (5) 扁平試験温度100°Cにおいては、酸素濃度および濃度分布が均一になるにつれて脆化の割合が大きくなるが、酸素3,000ppmでは濃度分布に対して延性が最小になる場合が存在する。試験温度が300°Cと500°Cでは3,000ppmの100°Cと同様に5,300ppm以上の酸素濃度をもつ場合ある濃度分布が存在するとき脆化が著しい。すなわち、300°Cでは5,300ppmで850°C, 24時間, 8,300ppmでは24~120時間, 11,700ppmで120時間の場合最も脆化がはげしい。500°Cでは11,700ppm, 120時間の場合し認められず、高温になるにつれて脆化が回復することが認められた。

## 謝 辞

イオンマイクロアナライザーによる分析に御協力いただいた日立製作所那珂工場の方々、とくに測定に多大な尽力と御助言をいただいた平原 義治氏に、また、X線マイクロアナライザー分析に便宜をはかっていたいただいた島津製作所の方々、なかでも測定に立会っていただいた、田中 康信氏および正木 俊行氏に深く感謝の意をここに表します。

酸素分析をしていただいた原研、分析センター磯 修一氏にも併せて感謝の意を表します。



## References

- (1) Hobson, D. O. and Rittenhouse, P. L.: ORNL-4758 (1972).
- (2) Hardy, D. G.: CONF-730304 (1973) p.254.
- (3) Meservey, R. H. and Harzel, R.: IN-1389 (1970).
- (4) Junke, E. F. and White, J. F.: GEMP-731 (1970).
- (5) Bradhust, D. H. and Heuer, P. M.: J. Nucl. Mater. 55 (1975) p.311.
- (6) Kawasaki, S. et al.: JAERI-M (to be published).
- (7) Rubenstein, L. S.: Trans. A.S.M. 54 (1961) p.20.
- (8) Rauno, O. and Elssner, G.: J. Less-Common Metals 40 (1975) p.121
- (9) Pemsler, J. P.: J. Electrochem. Soc. 105 (1958) p.315.
- (10) Mallett, M. W., Albrecht, W. M. and Wilson, P. R.: J. Electrochem. Soc. 106 (1959) p.1.
- (11) Davis, M., Montgomery, K. R. and Standring, J.: J. Inst. Metals 89 (1961) p.172.
- (12) Nasir, M. J. and Bray, H. J.: J. Inst. Metals 94 (1966) p.398.
- (13) Holmberg, B. and Dagerhamn, T.: Acta Chem. Scand. 15 (1961) p.919.
- (14) Luetzow, H. J.: ANL-5164 (1953).
- (15) Higgins, G. T., Soo, P.: J. Nucl. Mater. 22 (1967) p. 285.
- (16) Kaden, W. and Debray, W.: "Applications-Related Phenomena for Zirconium and its Alloys" ASTM STP458 A.S.T.M. (1969) p.179.
- (17) Holmberg, B. and Magneli, A.: Acta Chem. Scand. 12 (1958) p.1341.
- (18) Coleman, C. E. and Hardii, D.: J. Inst. Metals 94 (1966) p.387.

Table 1 Chemical composition of the specimen used ( wt.%)

Sn	Fe	Cr	Fe + Cr + Ni	O	O	H	N	Zr
1.46	0.22	0.10	0.32	60 ppm	1400 ppm	20 ppm	18 ppm	Bel.

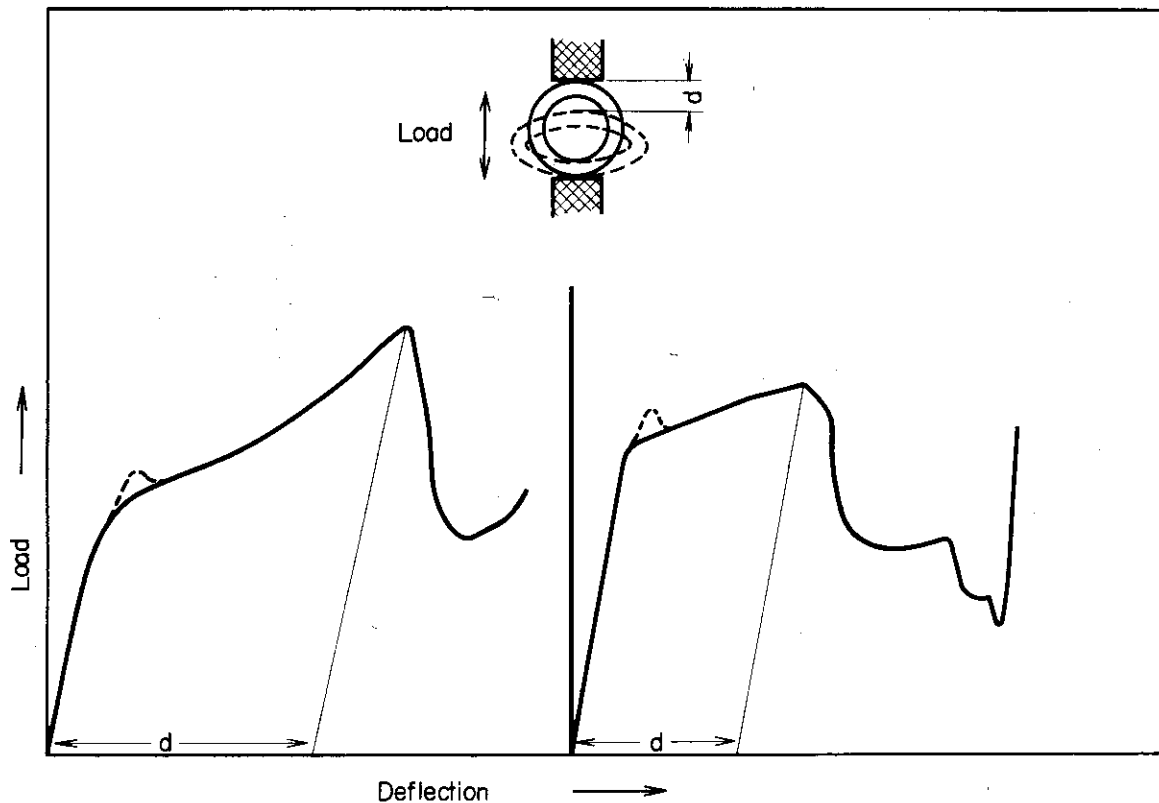


Fig. 1 Ring Compression Test

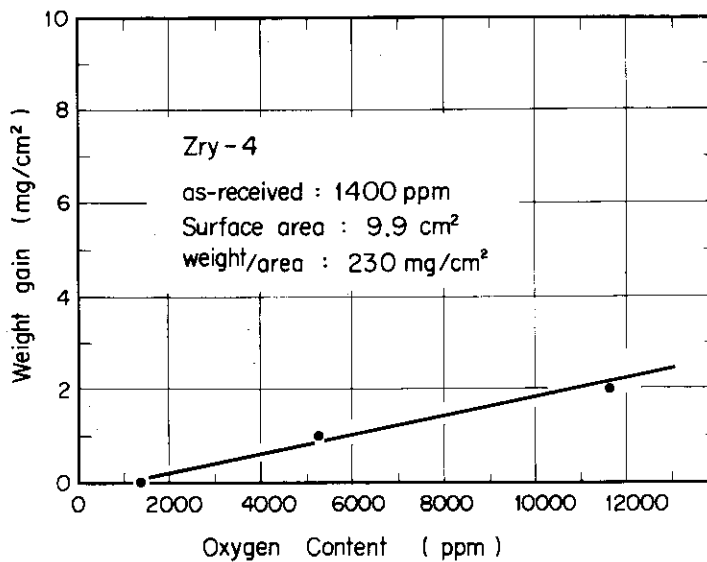


Fig. 2 Results of oxygen analysis

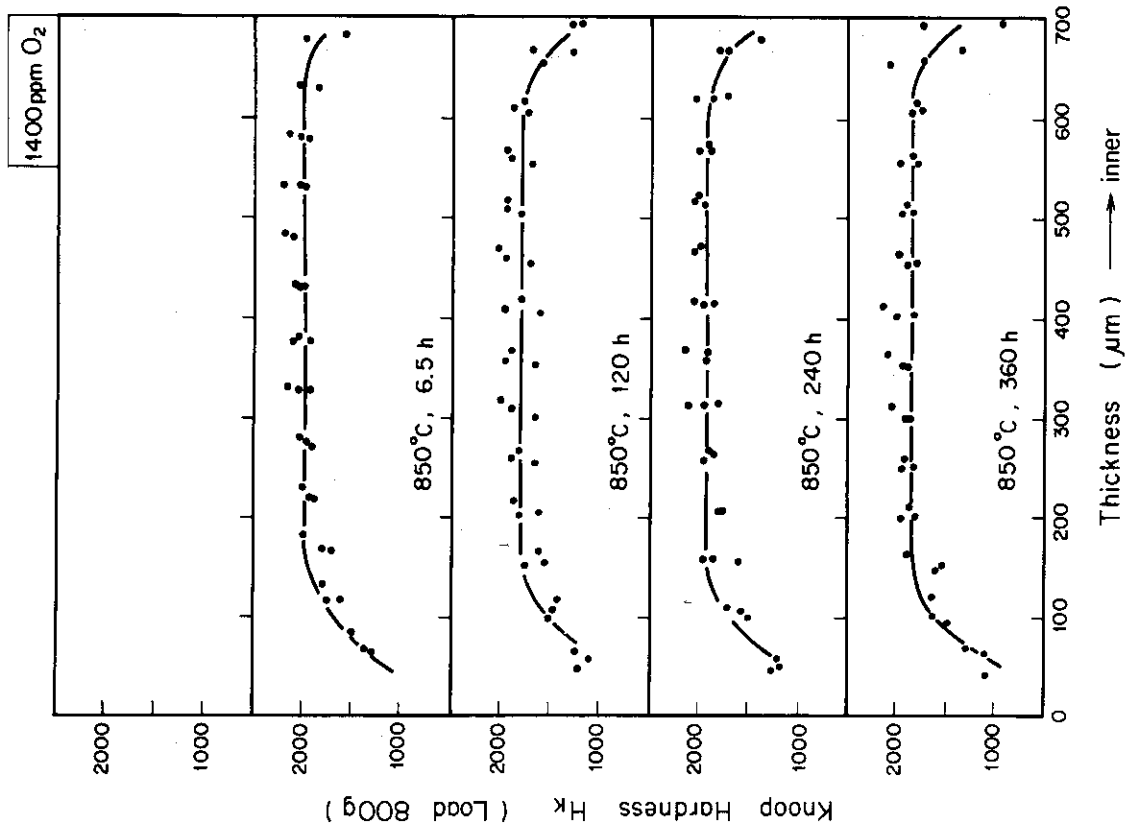


Fig. 1 Oxygen distribution in Zry-4 cladding by the hardness measurement

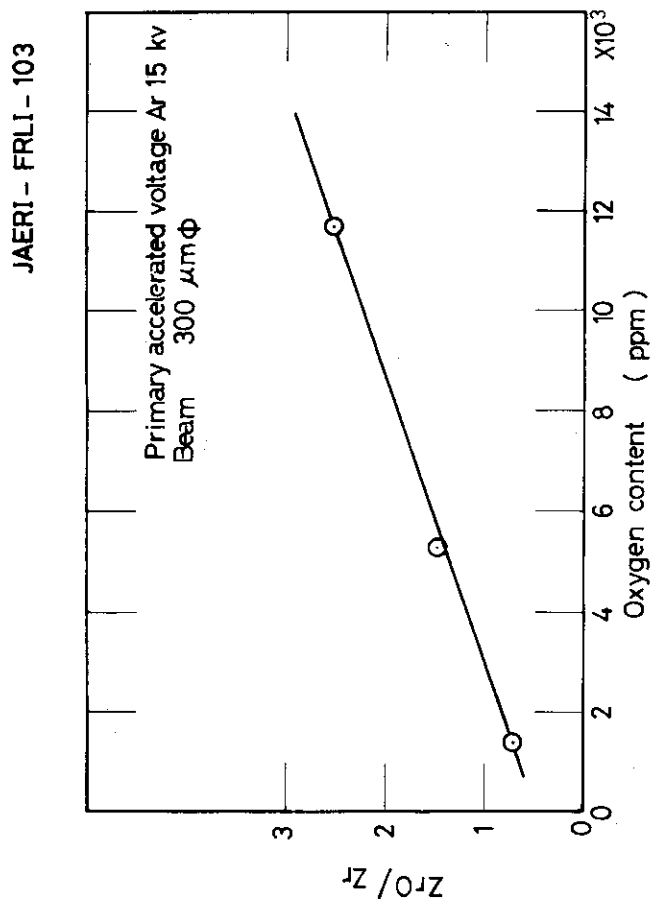


Fig. 3 Analysis for Oxygen by ion micro analyzer.

JAERI - FRLI - 106

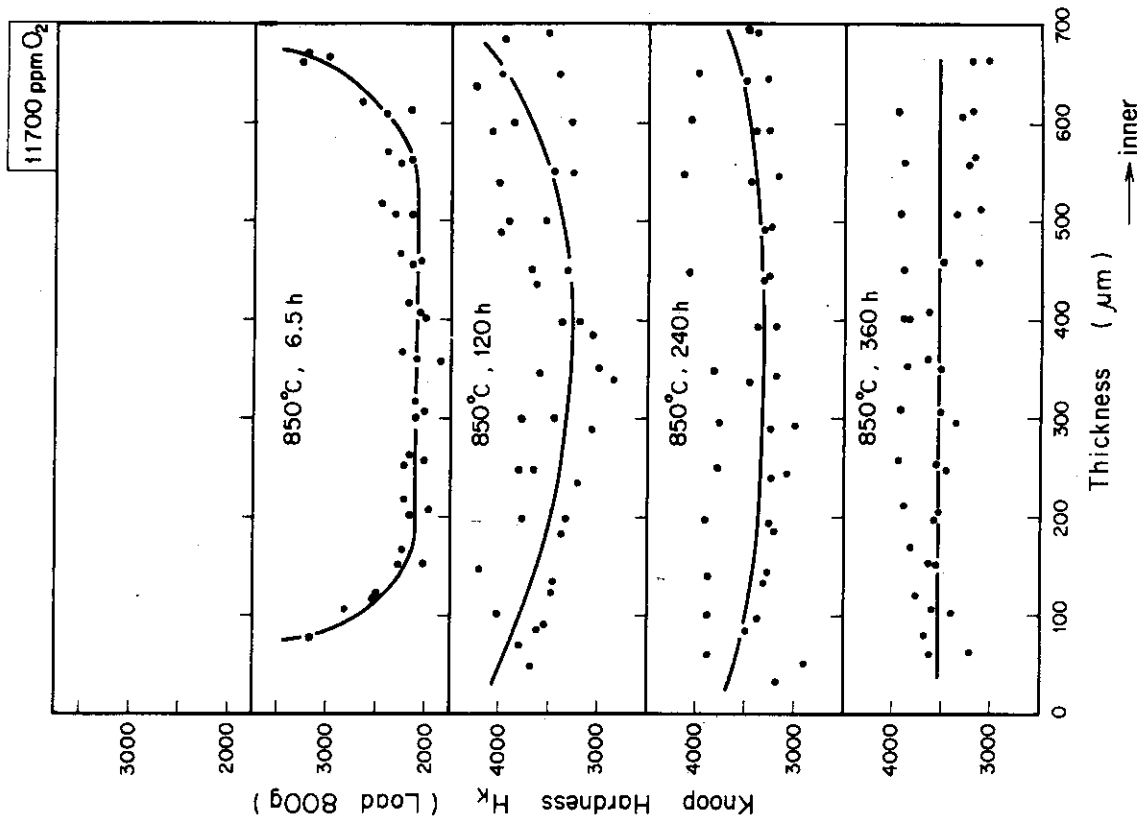


Fig. 6 Oxygen distribution in Zry-4 cladding by the hardness measurement

JAERI - FRLI - 105

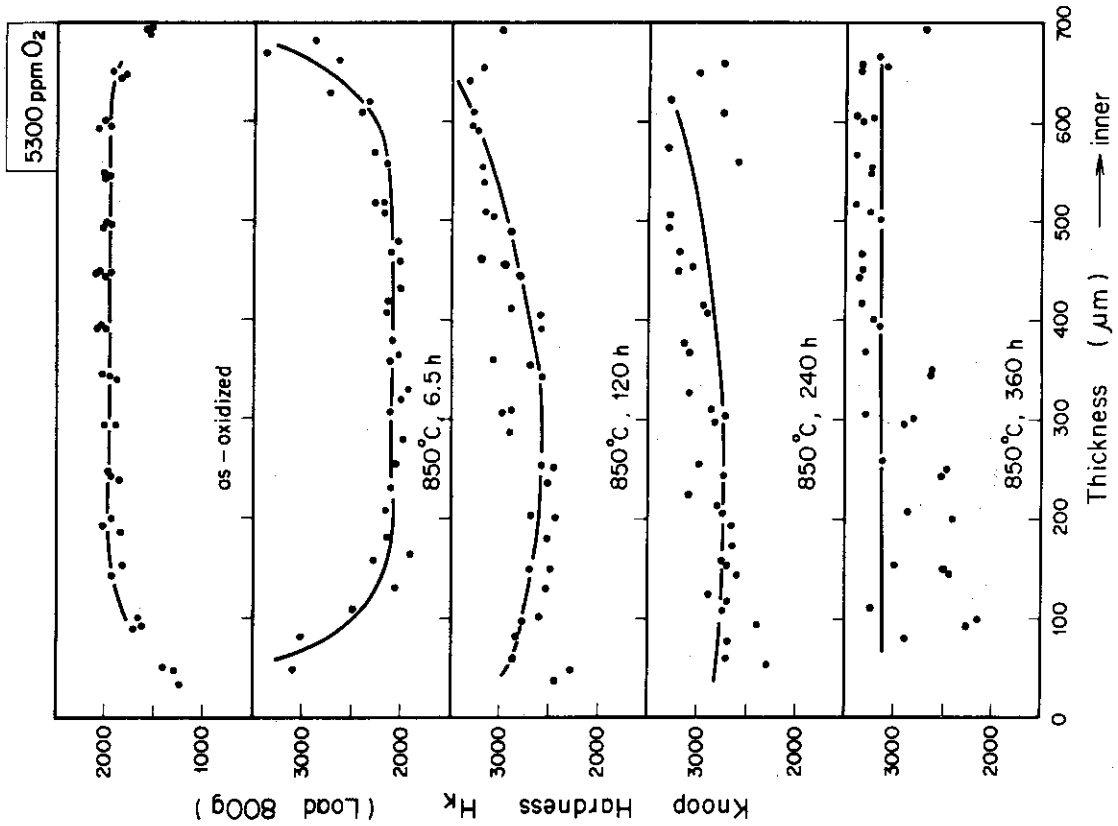


Fig. 5 Oxygen distribution in Zry-4 cladding by the hardness measurement

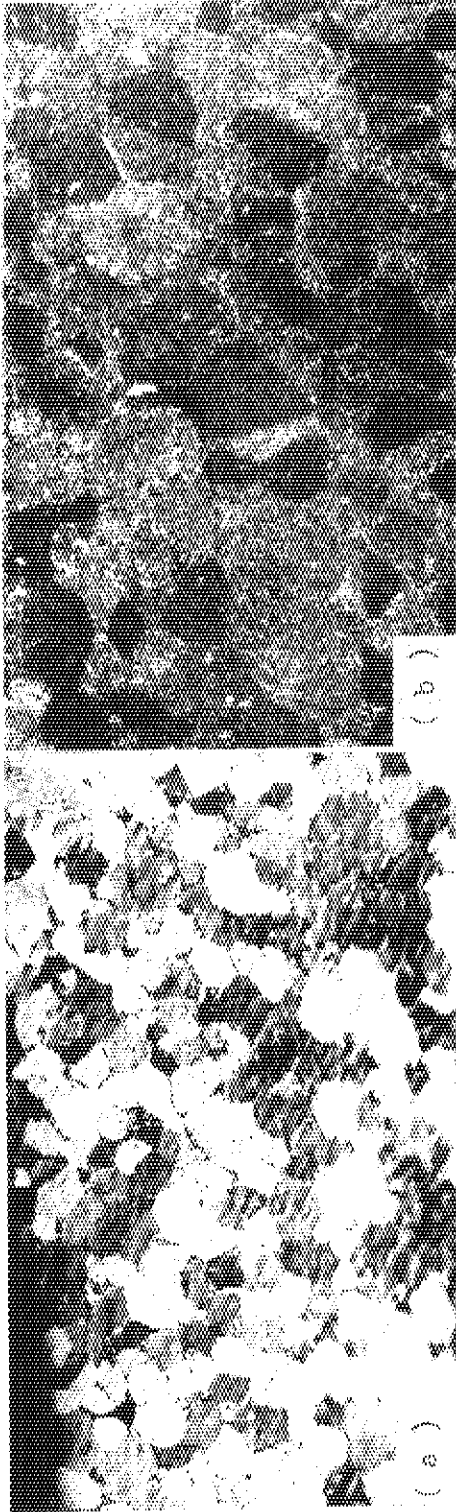


Fig. 7 Photomicrographs of the specimen ( oxygen: 1400 ppm )

( a ) 850 °C, 6.5 h ( b ) 850 °C, 360 h

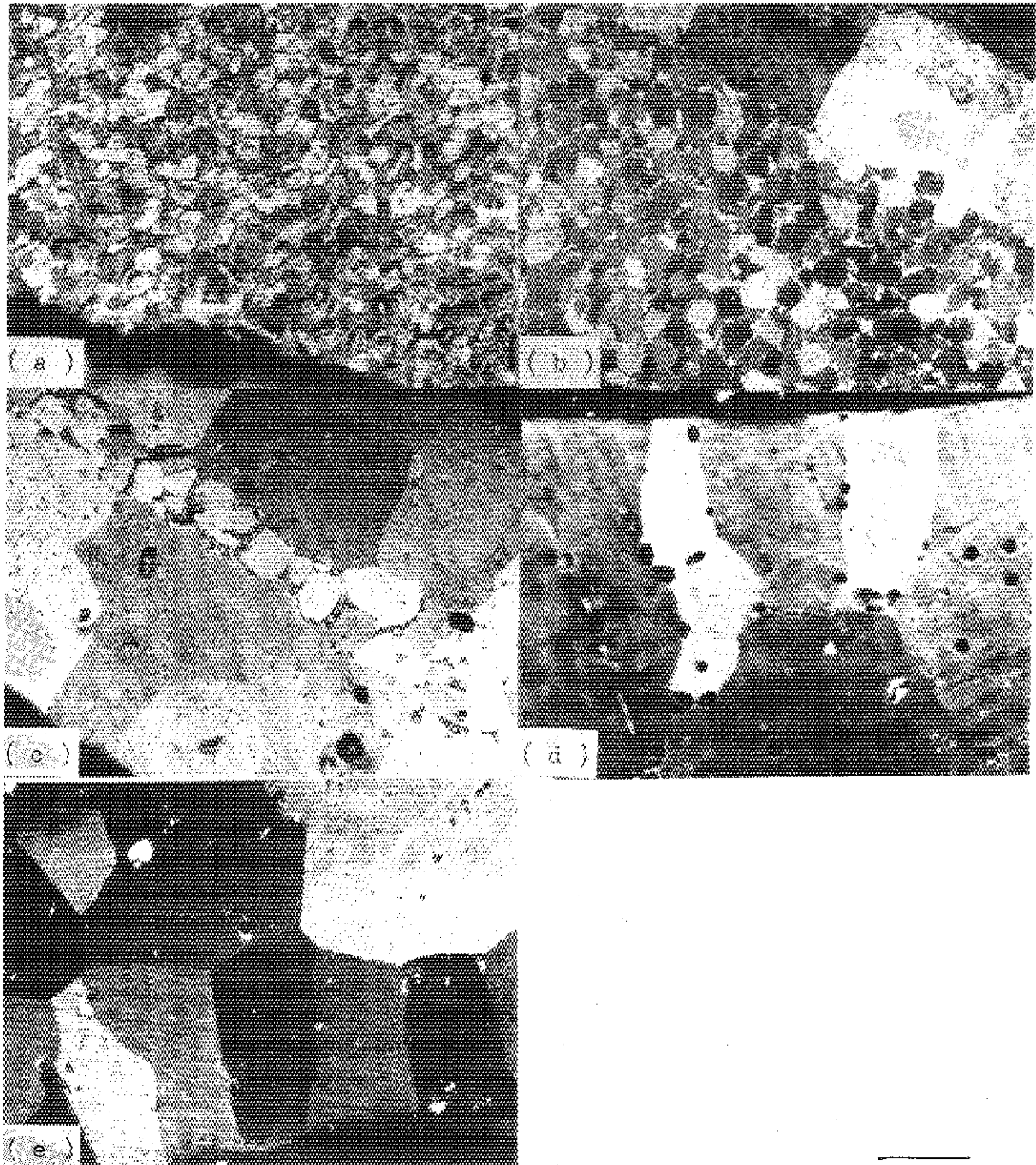


Fig. 8 Photomicrographs of the specimen ( oxygen: 11700 ppm )

( a ) 850 °C, 6.5 h

( b ) 850 °C, 24 h

( c ) 850 °C, 120 h

( d ) 850 °C, 240 h

( e ) 850 °C, 360 h

100  $\mu$

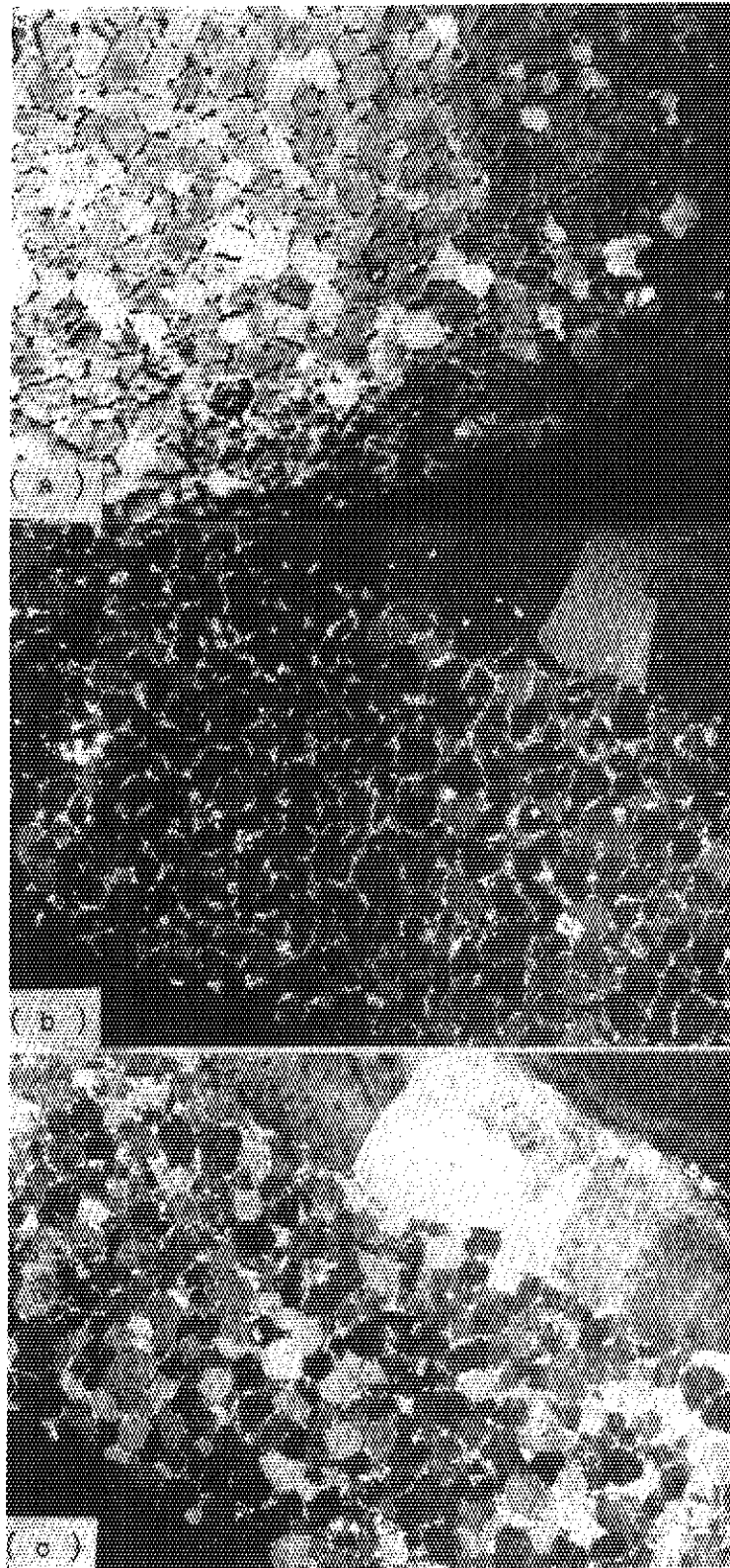


Fig. 9 Photomicrographs of the specimens treated oxygen diffusion annealing at the temperature of 850 °C, 24h

( a ) 1400 ppm

( b ) 5300 ppm

( c ) 11700 ppm

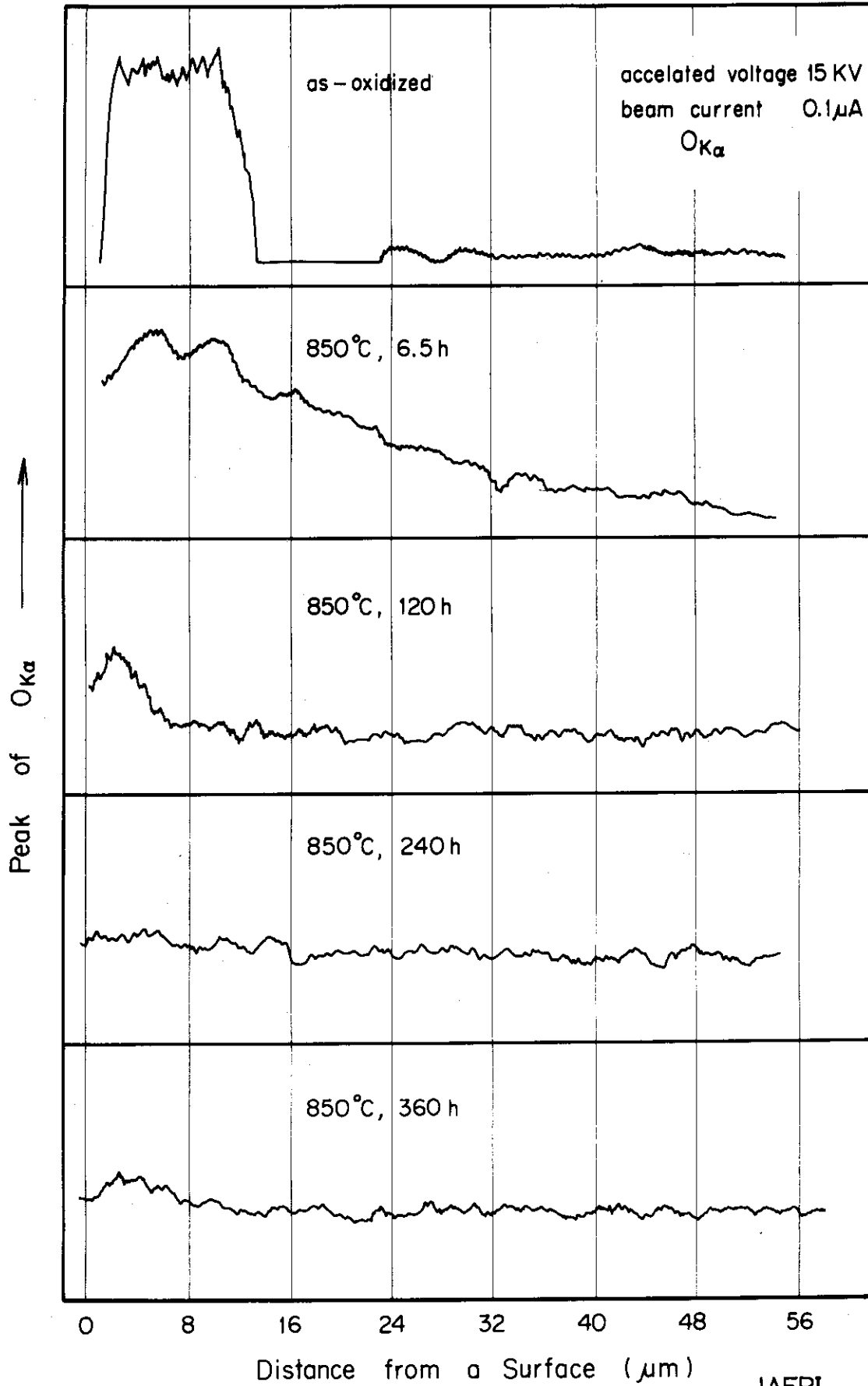


Fig. 10-1 Oxygen distribution in Zry-4 cladding

JAERI-  
FRLI - 112



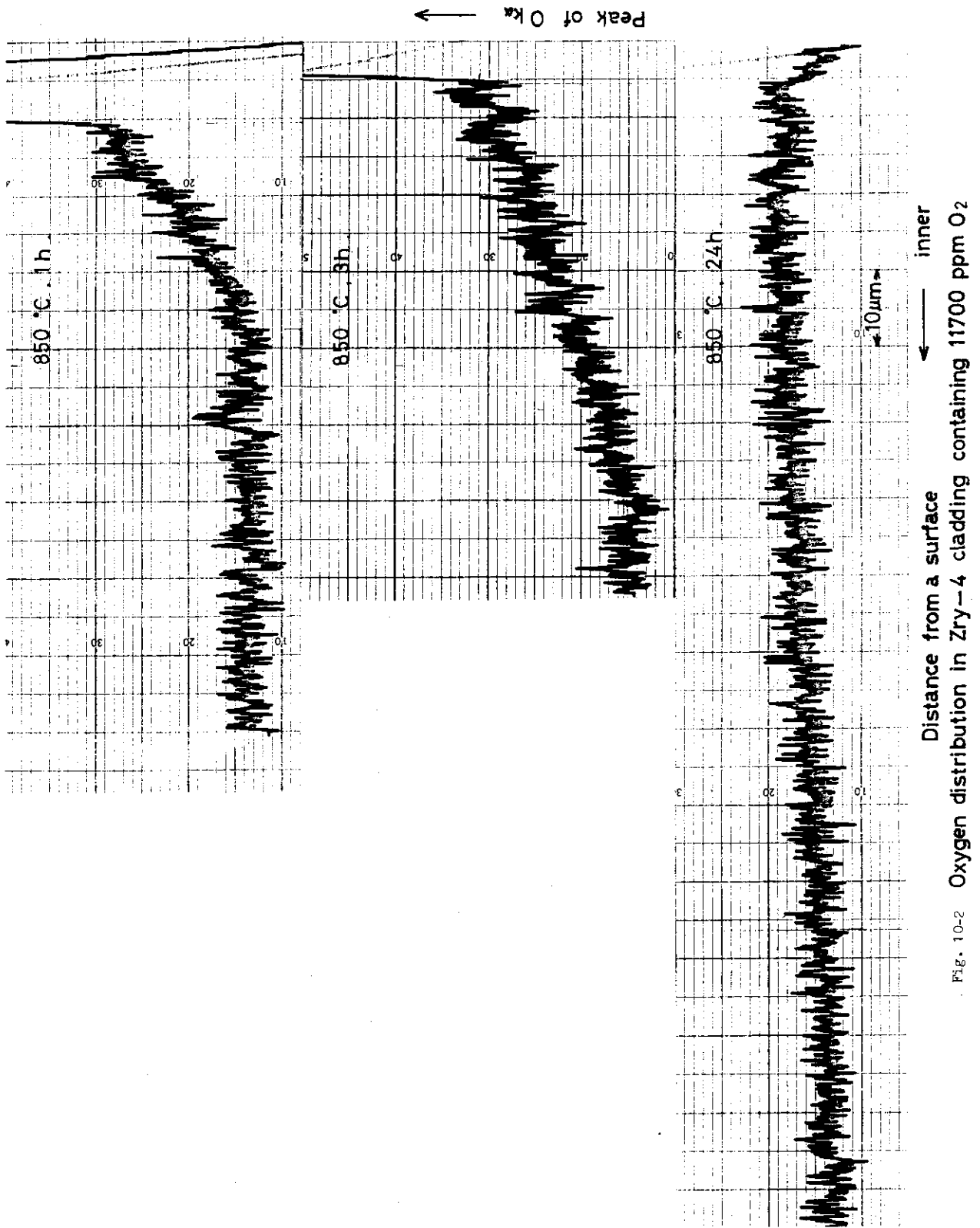


Fig. 10-2 Oxygen distribution in Zry-4 cladding containing 11700 ppm O<sub>2</sub>

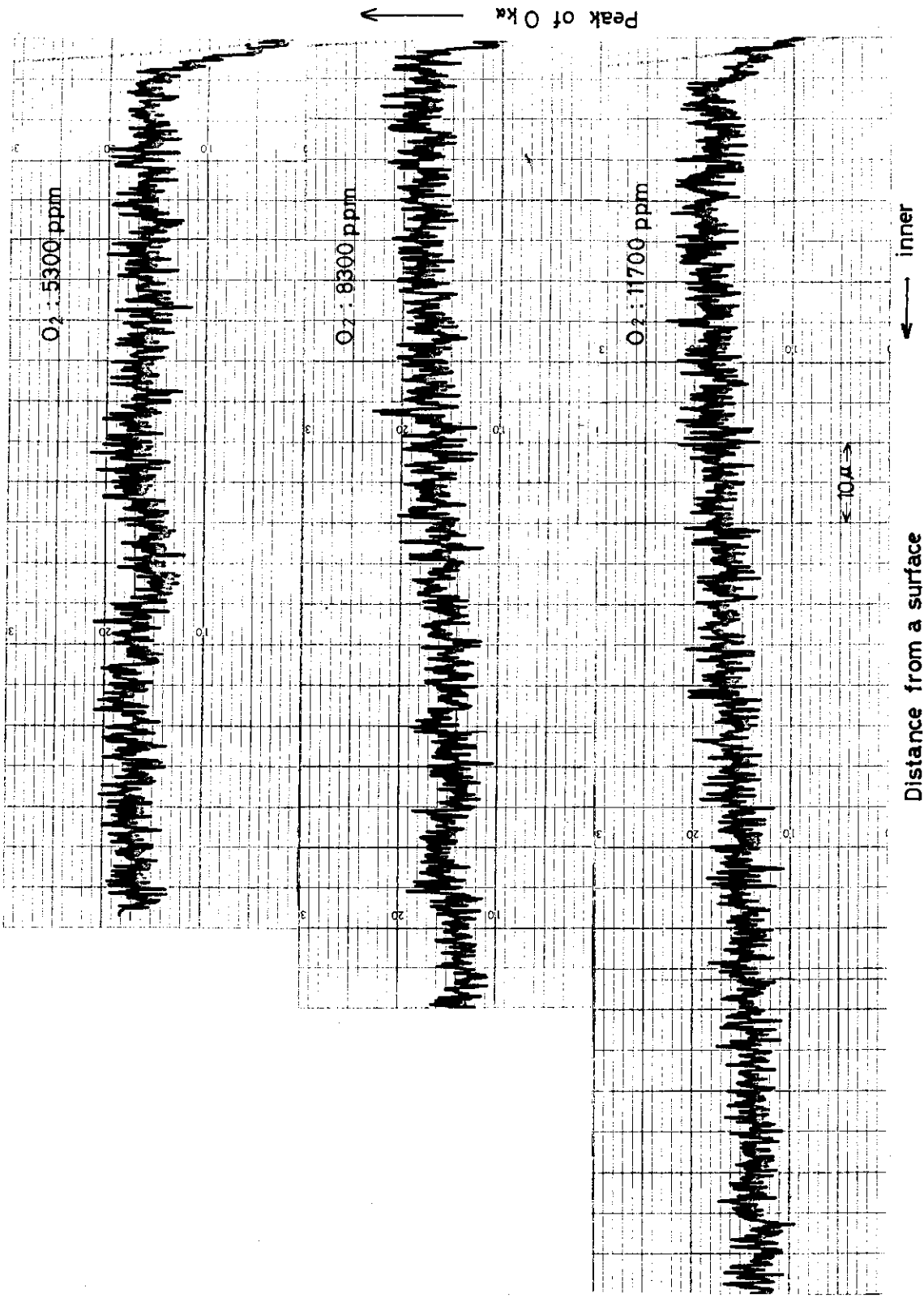


Fig. 11 Variation of oxygen distribution with oxygen content at 850 C for 24h

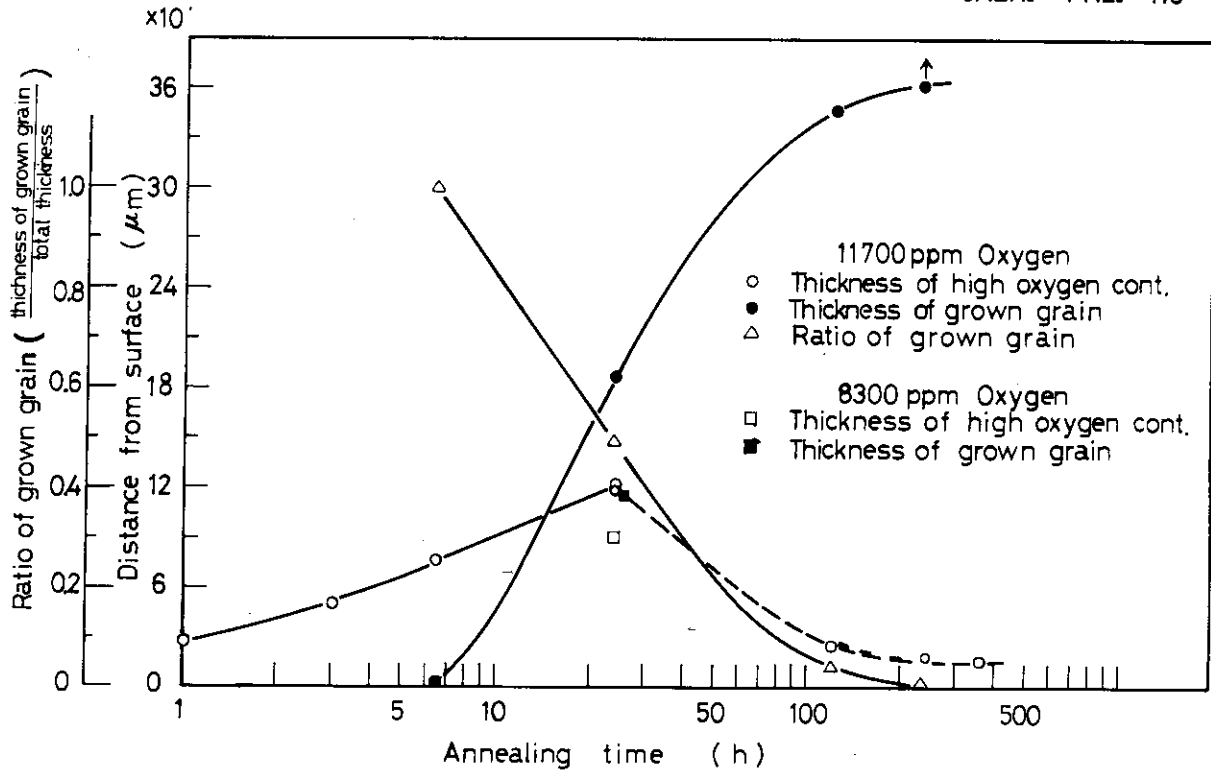


Fig. 12 Oxygen Distribution

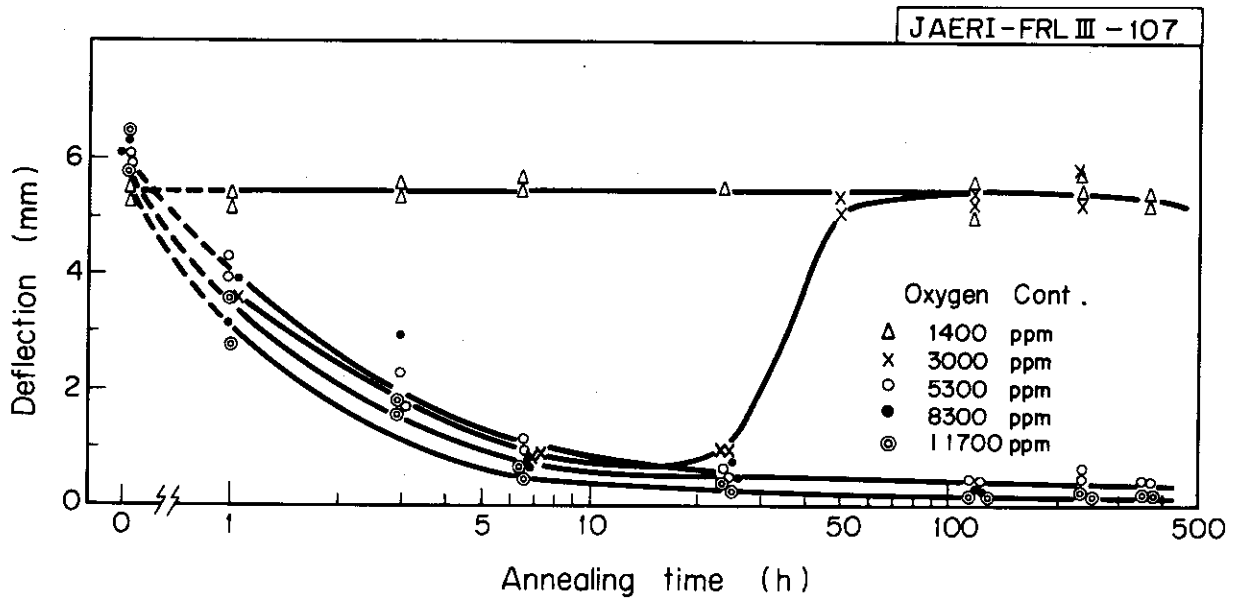


Fig. 13 Variation of ductility with oxygen content and distribution for Zry-4 cladding tube tested at 100°C (annealing temp.: 850°C)

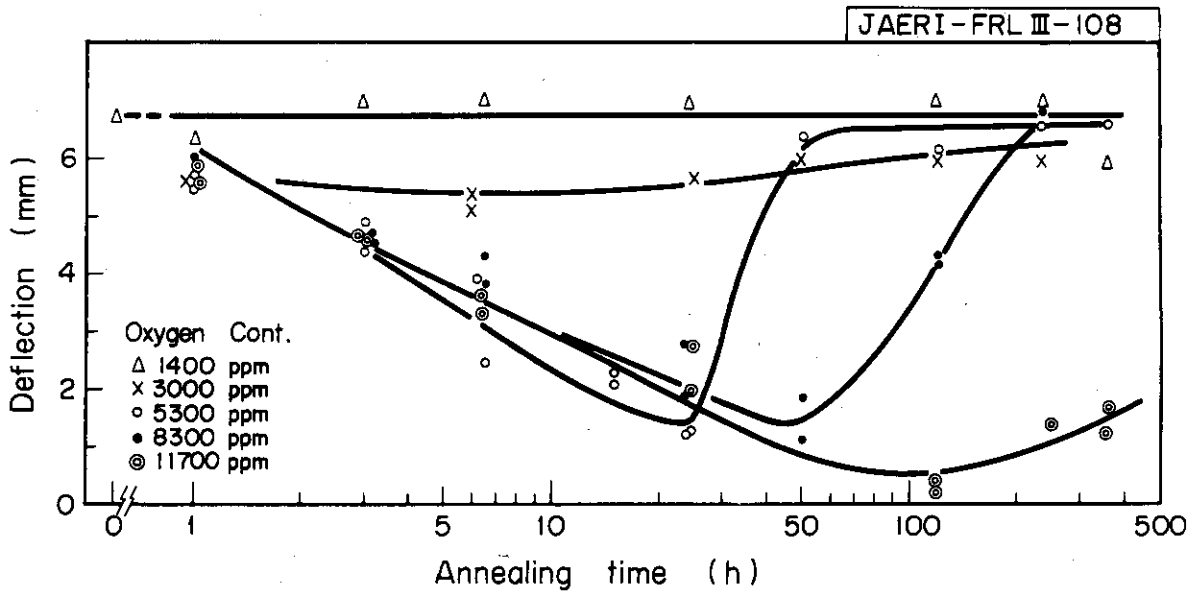


Fig. 14 Variation of ductility with oxygen content and distribution for Zry-4 cladding tube tested at 300°C (annealing temp. : 850°C)

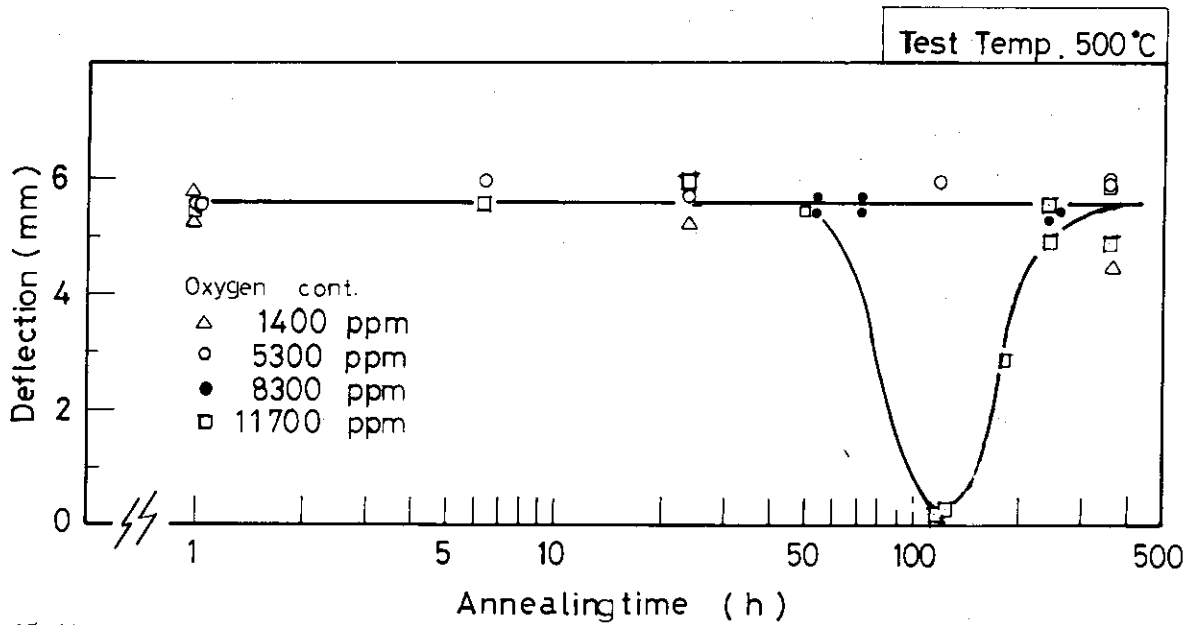


Fig. 15 Variation of ductility with Oxygen content and distribution for Zry-4 cladding at 500 °C

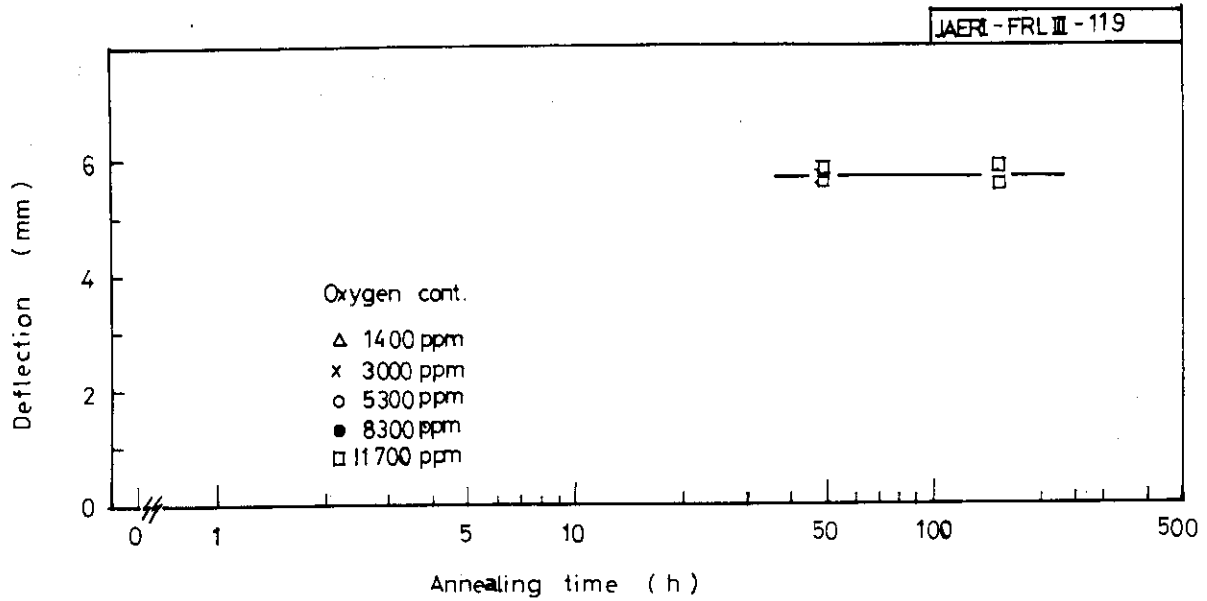


Fig. 16 Variation of ductility with oxygen content and distribution for Zry-4 cladding tube tested at 700°C (annealing temp. 850°C)

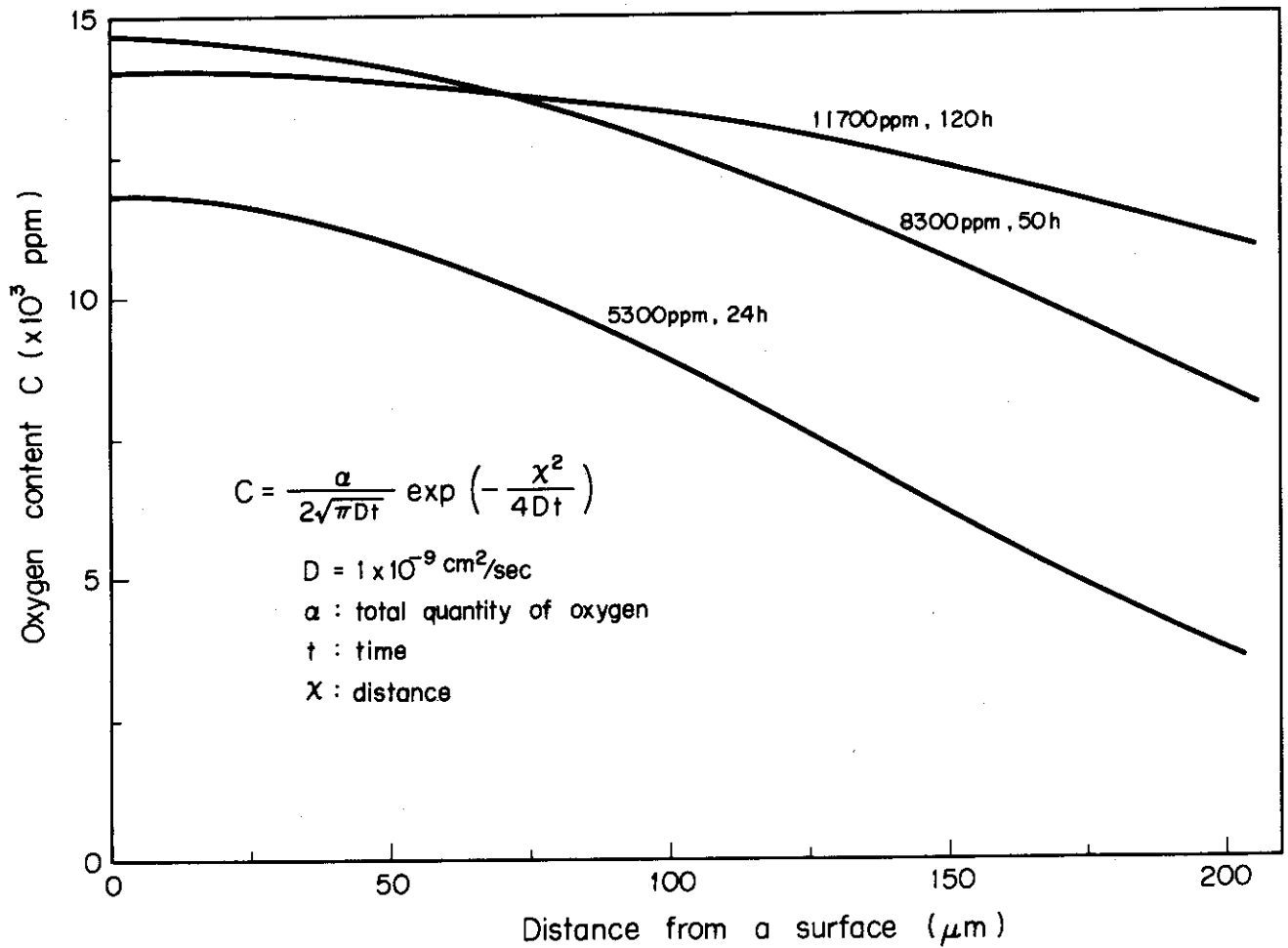


Fig. 17 Distribution of oxygen from a surface when the time shows the ductility minima