

JAERI-M

6 5 3 8

LOCA条件下でのジルカロイ被覆管の
 β 相の酸素濃度分布

1976年5月

鈴木元衛

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.

LOCA条件下でのジルカロイ被覆管の β 相の酸素濃度分布

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

鈴木元衛

(1976年4月20日受理)

LOCAにおけるZry-Claddingの、 $Zr-H_2O$ 反応による延性低下の機構を調べるために、反応させた試料の円管圧縮試験の結果と、その反応条件を模擬した数値計算によって得た β 相の酸素濃度分布とを比較検討した。その結果、酸素濃度の高いほど延性は低下する関係を見出したが、酸素濃度のみでは説明のつかない延性の低下もあった。また、数値計算の結果において、酸素濃度が約5750 ppmをこえる部分の増加と、試料の急速な脆化とが対応することがわかった。試料破面は粒内割れを示し、数値計算モデルの仮定の一部を支持している。

Oxygen Concentration Distribution in β -phase of
the Zry-4 Cladding During Zr-Steam Reaction at LOCA

Motoye SUZUKI

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

(Received April 20, 1976)

To examine the ductility decrease of the Zry-4 cladding by Zr-Steam reaction at LOCA, the oxygen concentration distribution in β -phase calculated is compared with the experimental one by ring compression test. The ductility decreases generally with concentration of oxygen in the β -phase, with some exceptions at a higher temperature. The fracture surface in ring compression test shows an intergranular cracking, in support of some assumptions made in the calculational model.

目次なし

1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故時に、燃料棒の健全性を保持する要因の一つとして、Zry-Claddingが延性を保つことがあげられる。Zry-Claddingは、LOCA時には、Zr-水蒸気反応による酸化及び酸素の拡散浸入によって、脆化の方向へ向かう。この酸化及び酸素の拡散は、Zry-Claddingの表面にOxide、次に酸素 richな α 相、内側に酸素の少い β 相の三相が共存した状態で進行する。Zry-Claddingの延性は、この β 相の延性によって得られるのだが、反応が高温で進むほど、また長時間になるほど、 β 相にはある濃度勾配をもってより多くの酸素が拡散し、延性は低下するであろう。従来の研究例においては、Zry-Claddingの酸素濃度やその勾配と、延性変化の関係を調べた報告は1つあるが⁽¹⁾これは β 相についてではない。また、あるモデルを用いて、 β 相と α 相の酸素濃度分布を数値計算した報告はいくつかあるが^{(2), (3), (4), (5)}それらはいずれも計算結果と実際の延性変化との関係づけは行っていない。したがって、本研究では、数値計算によって β 相の酸素濃度分布を算出し、川崎等が行った円管圧縮試験による延性変化の試験結果⁽⁶⁾との対応を調べ、 β 相の酸素の役割りを評価する方法を見出すことを試みた。同時に、試料の円管圧縮試験によって生じた破面の、走査電顕観察を行い、補助的情報を得ることを試した。

2. 方 法

1. 数値計算とそのモデル

Fig. 1に、Zr-O二元状態図のZr側の概略を示す。Fig. 2には、Zry-Claddingの酸化における、Oxide、 α 相、 β 相及び、それらの相中における酸素濃度分布を模式的に示した。酸化は、Fig. 2のように、円管の内外面から進むこととする。ここで、数値計算のモデルとしては、円管を平板に近似し、まず等温酸化における拡散について数値解を求めた。

拡散方程式は、一般に(1)式の形をしている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (1)$$

但し、 C は濃度、 t は時間、 D は拡散定数である。 β 相での等温拡散については、(1)式を、(2)式のような一次元の差分式にして用いた。

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + D\beta \cdot \Delta t \cdot (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}) / h_i^2 \quad (2)$$

$$h_i = B_i / N$$

$$\Delta t = TTM / M$$

ここで、 $D\beta$ は β 相の酸素の拡散定数、 B_j は、時刻 j における β 相の厚み、 N は、 β 相を厚み方向に N 等分したときの N であり、 h_j はそのときの厚さ方向のメッシュの幅である。また、TTM (Total Time)は反応全時間(拡散時間)、 Δt は、TTMを時間軸に沿って M 等分したTime Stepの進み幅である。

拡散定数 $D\beta$ は、式(3)として、Mallet⁽⁸⁾のものを用いた。

$$D_{\beta} = 4.53 \exp\left(-\frac{28200 \pm 2400}{T (\text{°K})}\right) \text{ (mm}^2/\text{sec)} \quad (3)$$

この拡散においては、 α - β 相境界は、時間とともに内側へ移動する。(こうした移動境界を有する拡散の問題には、解析解も存在し、文献(3)、(7)で詳しく扱っている。本研究で解析解を採用しなかったのは、差分式を解く方が、種々の境界条件に対してより容易に適用できるからである。)したがって、(2)式を解くためには、この移動境界条件を処理する必要がある。

ここで、反応のある温度、ある時刻において、Oxideの表面から α - β 相境界までの距離 ξ が、温度と時間の関数としての実験式の形で報告されているのを利用する。⁽⁹⁾すなわち、

$$\xi(t) = \delta_T \sqrt{t} \quad (\text{m}) \quad (4)$$

t は時間(sec)

$$\delta_T = 1.08 \times 10^{-6} T + 5.15 \times 10^{-6} \exp(0.0168(T - 2200)) - 1.70 \times 10^{-3} \text{ (cm/sec}^{1/2}\text{)} \quad (5)$$

$$T = T^{\circ}\text{F}$$

すると、Zry-Claddingの、酸化の始まる前のInitial Surfaceから、 α - β 相境界までの距離 ξ_T は、 ZrO_2 と、Zrの体積比を r とすると、次のように求められる。(Fig. 3参照)

$$\xi = T_{\text{ox}} + T_{\alpha} = (1+p) T_{\alpha}$$

$$p = T_{\text{ox}} / T_{\alpha}$$

$$\xi_T = T_{\alpha} + T_{\text{ox}} / r = \left(1 + \frac{p}{r}\right) T_{\alpha} = \frac{1+p}{1+p} \xi \quad (6)$$

p は、Oxide相と α 相の厚みの比であり、ここでは、文献(9)より、 $45/55 = 9/11$ を用いた。また、 $r = 1.56$ (Pilling-Bedworth ratio)⁽⁹⁾を用いた。これらの値を(6)式に代入すると、次式が得られる。

$$\xi_T = 0.83846 \xi \quad (6')$$

この(6)'式によって、Initial Surfaceからの α - β 相境界の距離及び β 相の厚みを、刻々求めることができる。この方法により各Time Stepごとに、境界を移動させ、 β 相の厚み方向のメッシュを刻みなおしていくことにより、移動境界条件を処理した。(Fig. 3, Fig. 4)一方、Fig. 1 Fig. 2においてC3で示されたところの、 α - β 相境界における β 相の最高酸素濃度は、 α - β 相境界がdynamicに移動している(非平衡な)場合、その温度の平衡状態図の値からは当然ずれてくる。⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾しかし、そのズレに関する定量的なデータは全く無いので、平衡状態図の値をそのまま用いることにする。以上は、等温条件での数値解法であるが、温度変化のある場合については、3で述べる。

2. 破面観察

高温の水蒸気と反応させ、空中放冷したZry-Claddingを、100°Cにおいて円管圧縮試験にかけ、割れたCladdingの破面を、そのまま何のcoatingもせず、走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 温度変化のある場合の数値計算

LOCAにおいては、Zry-Cladding 温度の変化を想定してみるとたとえばFig. 5に示したような経過をたどるであろう。1で述べた方法では、こうしたTransient Stateを扱うのは不可能である。なぜなら、温度変化する場合、 α - β 相境界の移動の処理法を特別に考慮せねばならないからである。一つの有効な方法として、ORNLのSIMTRAN-I⁽¹⁴⁾におけるやり方がある。この方法を適用して、SIMTRAN-Iよりはるかに簡便なプログラムを作り、Fig. 5に示すBWRのCladding 温度変化に沿って、数値計算を試した。このプログラムにおいては、Oxideと α 相の厚み、 α 相と β 相の酸素濃度分布、 α - β 相境界、Oxide- α 相境界の移動を計算する。ここで、Oxide層中の酸素濃度分布は求めず、Oxideの厚みの変化は、Urbanicの実験式より求めた。⁽¹⁵⁾

$$(\text{Thickness of ZrO}_2) = \delta_{ox} \sqrt{t} \quad (\text{mm})$$

$$\delta_{ox} = 0.36 \exp\left(-\frac{6793}{T \text{ (}^\circ\text{C)}}\right) \quad (\text{mm}/\text{sec}^{1/2})$$

3. 結 果

1. 一定温度における酸素濃度分布

Fig. 6は、Cladding 温度1050°Cの場合の、計算結果及び実験データを示している。図中のカーブは、 β 相中の酸素濃度分布であり、板厚の中心に関して左右対称なモデルを用いているという理由により結果については左半分のみを示してある。これらのカーブは、実際のZry-Claddingの酸化実験の諸条件をInputとして数値計算をしたときのある反応時間に対する数値解を示しており、その場合の酸化実験で計測された反応Zr量は、右の〔 〕の中に記されている。また、それぞれの反応試料の円管圧縮試験をした際の、扁平量、つまりDeflectionの量は、右の棒の長さによって示され、この棒が長いほど延性があることを意味する。この棒から出た細線の部分は、バラツキを示している。数値計算を行った反応条件と、そうした条件下での試料の反応Zr量、Deflection量は、Table 1.に一括して示してある。

Fig. 10のA, Bには、Fig. 6に示した、それぞれ反応時間2min. 30secと16min. 30secの試料の破面を示した。

Fig. 7では、Fig. 6に示したと同様のやり方で、Cladding 温度1100°Cの場合の数値解（実線）、実験データを示した。点線とそれに付随するDeflection量、反応Zr量は、1050°Cのそれであり、Fig. 6に示したものを比較のために記したものである。Fig. 10のC, Dには、同様にしてそれぞれFig. 7に示した反応時間4minと9min 42secの試料の破面を示した。Fig. 8 Fig. 9も、Cladding 温度がそれぞれ1150°C、1200°Cの場合の結果（実線）と、比較のための破線を示し、Fig. 11のA, B, C, Dには、各々Fig. 8, Fig. 9の反応時間1minと5min. 30sec, 1min. と6min. 30secの試料の破面を示した。

Fig. 6~Fig. 11は、次のことを示している。

① 反応時間が長いほど、当然反応Zr量も多く、 β 相の酸素濃度は高く算出される。また、濃度分布のカーブは、左側の、 α - β 相境界を起線としているが、その α - β 相境界は、反応時間の増大とともに内側に移動し、 β 相の厚みは減少していく。

② 各温度における濃度分布は、境界条件としての α - β 相境界での β 相酸素濃度が、温度に対応した一定値をとるので、その値を最高値として分布をしている。

③ Fig. 6~Fig. 8における、反応Zr量 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の条件の、酸素濃度分布を比較してみると、反応温度が高ければ、反応時間が短くても、高温での拡散であるから、酸素濃度は高く算出され、その高さにつれてDeflectionの減少傾向が伴うことがわかる。すなわち、反応Zr量が同一でも、Deflectionが異なるのは、 β 相の酸素濃度の差のためとも考えられる。

④ 一方、 1200°C については(Fig. 9)、 $1050^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 、反応Zr量 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ のカーブより高濃度側にあるのは、反応Zr量 $26\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $35\text{mg}/\text{cm}^2$ のものであり、その他のカーブは、途中で点線のカーブと交わるか、低濃度側にあるかしている。しかし、これらの濃度の算出結果に対して、Deflectionは全体に、点線のカーブとそのDeflectionの値の減少傾向からはずれて、かなり低くなっている。

⑤ Fig. 8, Fig. 9より、酸素濃度が約 5750ppm をこえる部分が多いカーブ(算出結果)に対応するDeflection量は、きわめて小さくなる。

2. 破面観察

Fig. 10~Fig. 11より明らかなように、 ZrO_2 、 α 相は、完全な脆性を示している。さらに、酸素濃度の比較的低い部分では、微小な無数の延性Dimpleがみられる。それが、酸素が高濃度化するにつれ、破壊単位は、焼入れマルテンサイトの細長いlathに移り、遂には、一つの結晶粒の特定の指数面にまで拡大(Fig. 11のE)する。少くとも調べたこれらの破面については、粒界破壊や介在物からの割れは見られず、粒内破壊であった。

3. 温度変化がある場合の酸素濃度分布の計算

Fig. 5のBWRの曲線に沿って、数値解を求めた結果を、Fig. 12に示す。この数値計算は、Fig. 5の曲線上において、温度が 880°C に達した時刻から開始した。Fig. 12中の、 224sec と示した線は、Fig. 5において温度が最高に達した時刻での解を、また、 400sec と示した線は、Fig. 5において曲線の最後の時点、すなわち再冠水直前の時点での数値解を示している。Fig. 12中の矢印の先端は、ちょうど α - β 相境界を示し、この境界の右側が β 相の、左側が α 相の酸素濃度分布を示す。 400sec の時刻における β 相の最大酸素濃度は、 4565ppm 、Midwallにおける最小値は 3030ppm と算出され、こうした値と分布を従来の実験-計算結果にてらしあわせれば、この場合のZry-Claddingは十分な延性を持つことが予想される。

4. 考 察

1. 数値計算モデルの妥当性について

① Zry-Claddingは円管であるが、モデルでは平板とした。これは、 α - β 相境界移動の処理が容易であるからだが、Claddingの(外径/内径) $\cong 1.11$ であるので、平板近似は実際とそれほど差を生じないと思われる。

② α - β 相境界における α 相、 β 相の酸素濃度は、平衡状態図上の値を用いた。これに関する問題の1

つは、CladdingのChemical Compositionが純Zrでなく、 $Zr-1.5Sn-0.15Fe-0.1Cr$ のZry-4であることである。さらに問題の第2は、移動相境界ではLocalな平衡が成立して、相境界及びその近傍において、酸素濃度が平衡の値からズレていることである。^{(10),(11),(12),(13)}このズレが、negligibly smallであるか、significantly largeであるかは、予測がつかない。もしXMA等による実測の結果、後者であれば、境界条件を変えねばならない。

③ 物性値や実験式の正確さについては、そのoriginal sourceの信頼度に依る。破面が粒内破壊を示したのは、組織的不均一性が割れを支配していないという点で、相組織の連続性を仮定した本モデルを支持している。Oxideと α 相の厚さの比 p は、反応温度、反応時間により変化するが、⁽⁹⁾しかしその変化は高々20%であり、 β 相の酸素濃度分布の計算結果に及ぼす影響はnegligibly smallである。

④ Cladding温度が変化する場合、 $\alpha-\beta$ 相境界移動の処理法は困難な問題である。SIMTRAN-Iの方法によっては、温度の降下速度がある値を越えると、物理的に無意味な解が出る。たとえば、Fig. 5のPWRの温度変化曲線にそって計算すると、そのような解がでてくる。詳しいことは省略する。

2. 酸素濃度分布と延性について

円管圧縮試験の場合の、文献(6)に定義されたDeflectionの大小は、円管の延性の大小に定性的に対応する。組織に酸素が含まれれば、加工硬化は大きくなり、延性は低下する。^{(6),(9)}また、酸素の濃度勾配に対応した内部応力も存在する。さらに、高温の β 相からQuenchしたときにできるマルテンサイトの微細組織にも、酸素は影響するであろう。ところで、文献(6),(10),(11),(12)にみられるように、高温で反応した方が、反応時間は短かくても、又、反応Zr量が同一でも、延性は小となるが、この原因として β 相中の酸素濃度が考えられていたのであった。本研究における数値計算の結果は、この考え方をほぼ裏づけている。しかし、1200℃の場合(Fig. 9)においては、<結果>で述べたように、Deflectionが非常に小さいので、もし数値計算結果が正しいとすれば、別の要因(内部応力等)を考えねばならないだろう。

数値計算で得られたところの、酸素濃度の β 相の厚み方向への連続的变化に、それに対応して破面の様子が連続的に変化している様子は、最も勾配の大きな試料(Fig. 9, Fig. 11のC)についても、顕著でなかった。

次に問題点のいくつかを述べる。数値計算は、本来、実測値との照合によって、モデルや計算法、物性値の妥当性を議論しなければならない。本研究にも、実測実験が必要である。また、圧縮試験におけるCrackの発生・拡大の様子を知ると同時に、電算機を用いて円管圧縮試験をシミュレートできれば、Claddingの圧縮破壊という運動のModeの認識に立脚して、Claddingの延性評価が定量的にできるようになるであろう。

5. 総 括

Zr-steam反応によるZry-Claddingの延性低下に及ぼす酸素の働きを調べるために、反応させた試料の円管圧縮試験の実験結果と、その反応条件を模擬した数値計算によって得た β 相の酸素濃度分布とを比較検討した。また、実験試料の破面観察も行った。結果として：

(1) 数値計算の結果は、高温の反応ほど酸素は β 相に多く拡散し、延性を低下させることを裏付けた。また、同一の反応Zr量で比較した場合、反応温度1050℃、1100℃、1150℃については、数値計算の結果として出た β 相の酸素濃度の高さと、実験による延性の低下とは対応がみられた。

(2) 1200℃については、延性の低下が著しく、酸素濃度レベル以外の別の要因も考えられる。

(3) 酸素濃度約5750 ppm以上の部分の増加と、試料の著しい脆化とが対応した。

(4) 試料の破面は、粒内割れを示し、酸素濃度大なるほど、破壊単位は拡大している。

さらに、LOCA時のCladdingの温度変化に沿って数値計算した結果も付した。

6. 謝 辞

破面観察のために、走査電顕の使用を快く許可して下さった、東大工学部金属工学科の久松敬弘教授並びに久松研究室の皆様、深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 古田照夫, 橋本政男, 川崎了: JAERI-M 6182 (1975)
- (2) R. E. Pawel: J. Nucl. Mat. 50 (1974)p242-258
- (3) R. E. Pawel: J. Nucl. Mat. 49 (1973/74)p281-290
- (4) Robert G. Sachs, Jack A. Kyger: ANL-75-28
- (5) Robert G. Sachs, Jack A. Kyger: ANL-75-58
- (6) 川崎了, 古田照夫, 橋本政男: JAERI-M 6181 (1975)
- (7) W. Jost, Diffusion (Academic Press, New York, 1960) Chap. 1
- (8) M. W. Mallett, W. M. Albrecht, & P. R. Wilson:
J. Electrochem. Soc. 106, p181 (1959)
- (9) D. O. Hobson and P. L. Rittenhouse: ORNL-4758 (1972)
- (10) J. R. Eifert, D. A. Chatfield, G. W. Powell, J. W. Spretnak: Trans. TMS-AIME. 242, p66, (1968)
- (11) G. W. Powell, R. Schuhmann, Jr.: Trans. TMS-AIME 245, p961 (1969)
- (12) Frank V. Nolbi, Tr., Paul G. Shewmon, James S. Foster Metallurgical Trans. : 1 p2291 (1970)
- (13) J. S. Langer, R. F. Sekerka: 23, p1225 (1975)
- (14) S. Malang: SIMTRAN-I, ORNL-5083 (1975)

- (15) V. F. Urbanic : J. Nucl. Mat. 59 (1976)p90-94
- (16) 池田清一, 伊藤伍郎, 大橋重雄 : 日本金属学会誌 39 (7) (1975)p710~717
- (17) R. H. Meservey and R. Herzel : IN-1389 (1970)
- (18) Gino J. Scatena : SNI 1/32 (1973)
- (19) O. Ruano, G. Elssner : J. Less Common Metals, 40 (1975)p121~128

温度変化する場合のプログラムにおける変数・定数の説明 (Table 2)

OT	Original Thickness : 最初のCladdingの厚さ (mm)
TTM	Total Time : 反応全時間 (sec)
PCB	最初のZry中の酸素濃度 (1300 ppm)
R1	ξ/ξ_T の値
MWB	β 相のメッシュの数
NTB	Time Stepの数
DA	酸素の α 相中の拡散定数 (mm^2/sec)
DB	酸素の β 相中の拡散定数 (mm^2/sec)
CAA	$\alpha-\beta$ 相境界における, α 相側の酸素濃度 (ppm)
CBB	同じく, β 相側の酸素濃度 (ppm)
D	(Oxideの厚み) $= \delta_{ox}\sqrt{t}$ の, δ_{ox} ($\text{mm}/\text{sec}^{1/2}$)
OX	Oxideの厚み (μ)
XA	α 相の厚み (μ)
BX	β 相の厚み (μ)
HA	α 相厚みのメッシュ幅 (μ)
HB	β 相厚みのメッシュ幅 (μ)
T	Cladding 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
CA	α 相の酸素濃度 (ppm)
CB	β 相の酸素濃度 (ppm)
HBI	$\alpha-\beta$ 相境界に隣接する β 相メッシュの幅
XAL	$\alpha-\beta$ 相境界に隣接する α 相メッシュの幅

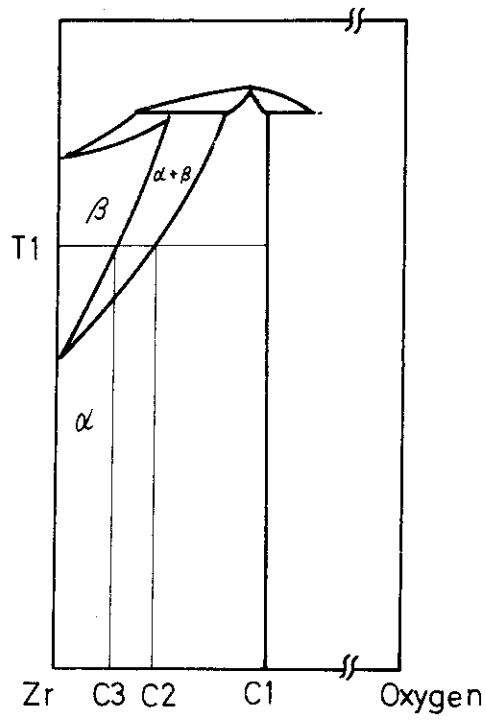


Fig.1 Schematic Description of Zr-O Phase Diagram(Zr side)

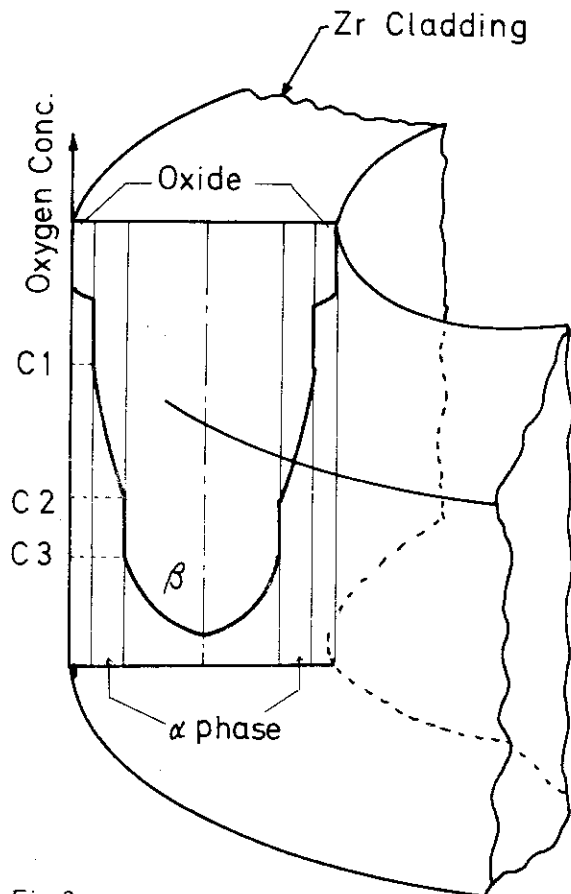


Fig.2 Schematic Description of Oxidation, Oxygen Diffusion and its Concentration Distribution in Zry Cladding

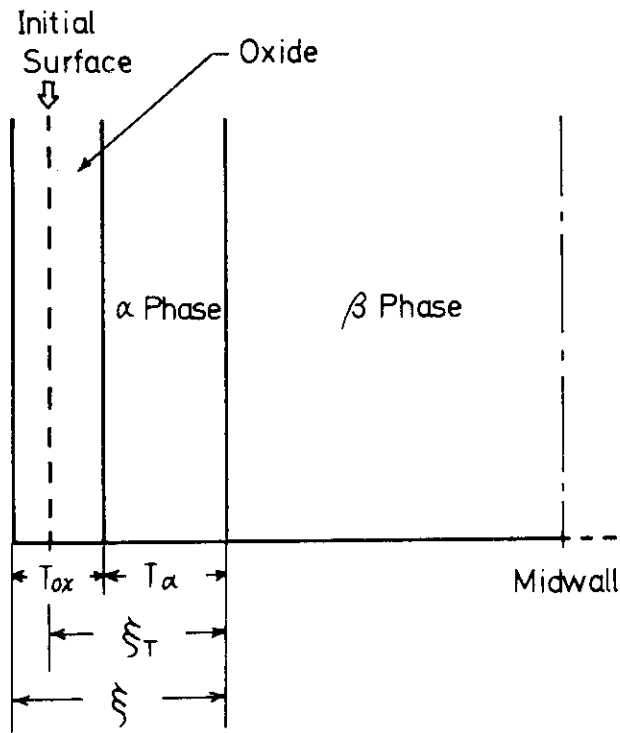


Fig.3 Thickness of two Layers and Location of Phase Boundaries

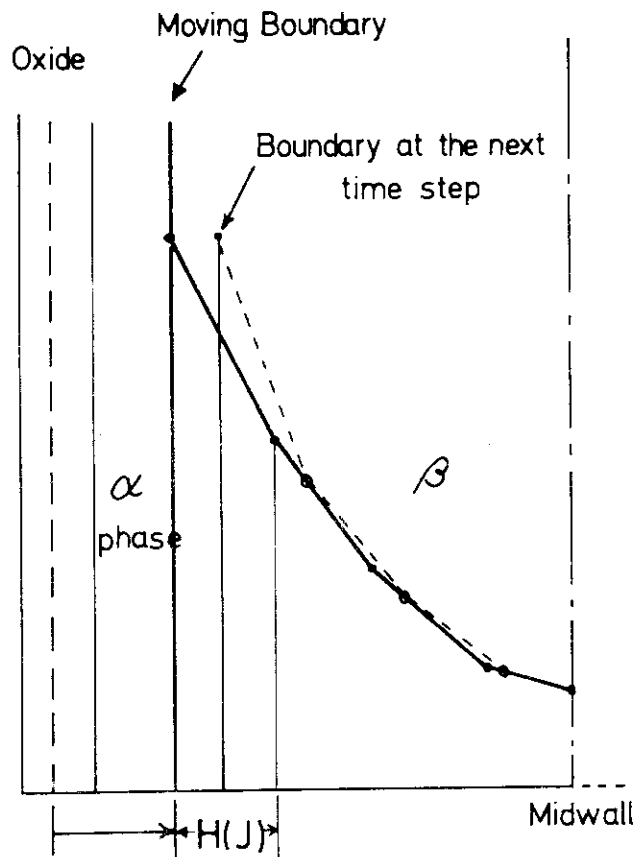


Fig.4 $G(J)$ $H(J)$
 $G(J) = \xi_T$ Mesh Thickness of β -phase

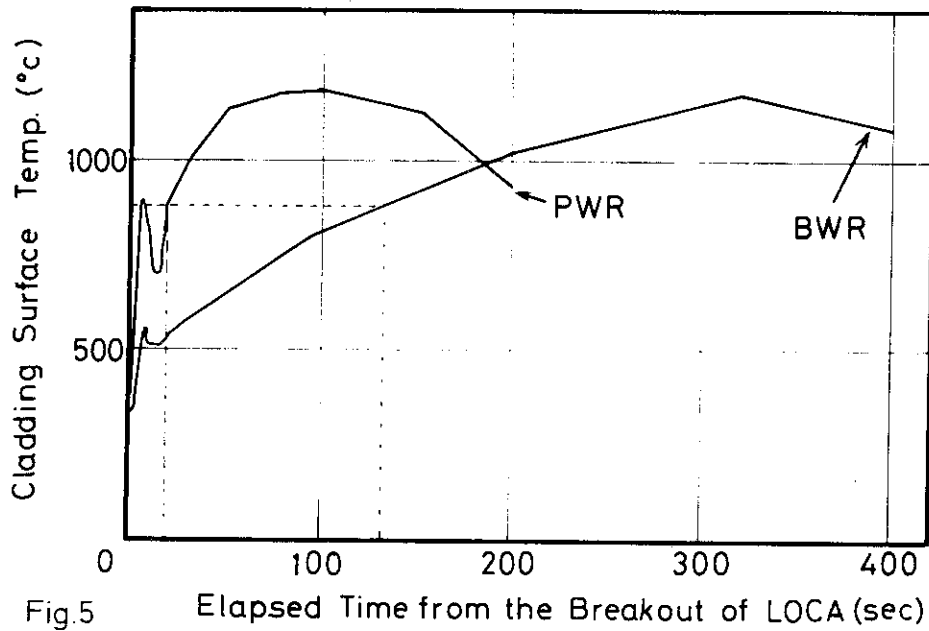


Fig.5

Elapsed Time from the Breakout of LOCA(sec)

Table 1 List of Experimental Data

Temp.(°C)	Reaction Time	Deflection(mm)	Reacted Zr(mg/cm ²)
1050	2' 30"	5.1	12
	16' 30"	4.1 ~ 4.3	20
	32'	2.5	26
1100	4'	4.6	16
	5'	3.5 ~ 4.2	20
	9' 36"	2.5 ~ 2.7	26
	17'	1.1	35
1150	1'	4.9	14
	4'	3.1 ~ 3.2	20
	5' 30"	2.5 ~ 2.8	26
	9'	0.5	35
1200	1'	2.7	16
	2'	1.7 ~ 1.9	22
	3' 18"	1.2	26
	6' 30'	0.3	35

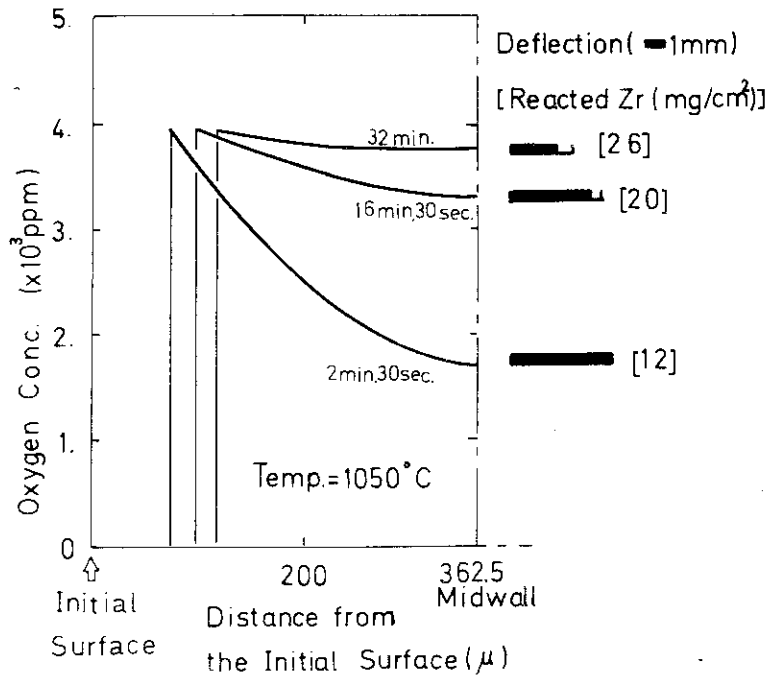


Fig.6 Numerical Solution of the Equation of Oxygen Diffusion in β Zry-4 Wall

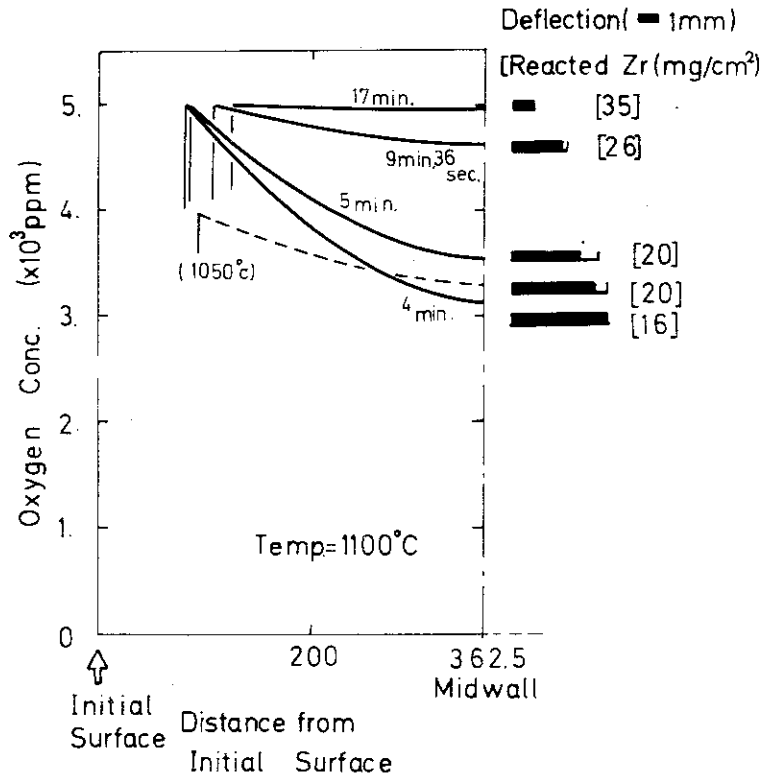


Fig.7 Numerical Solution of the Equation of Oxygen Diffusion in β Zry-4 Wall

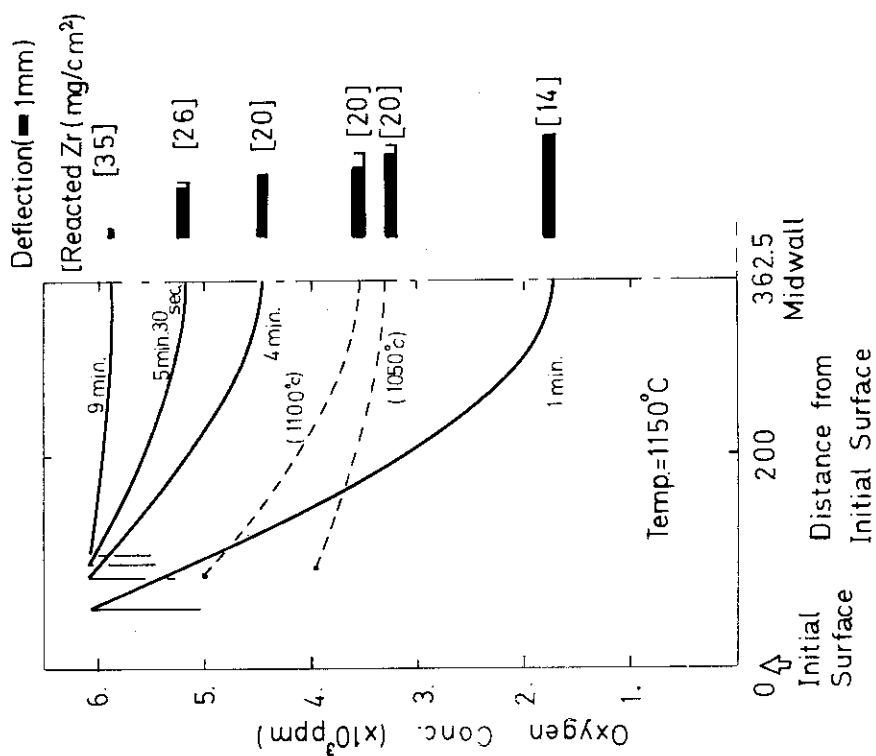


Fig.8 Numerical Solution of the Equation of Oxygen Diffusion in β Zry-4 Wall

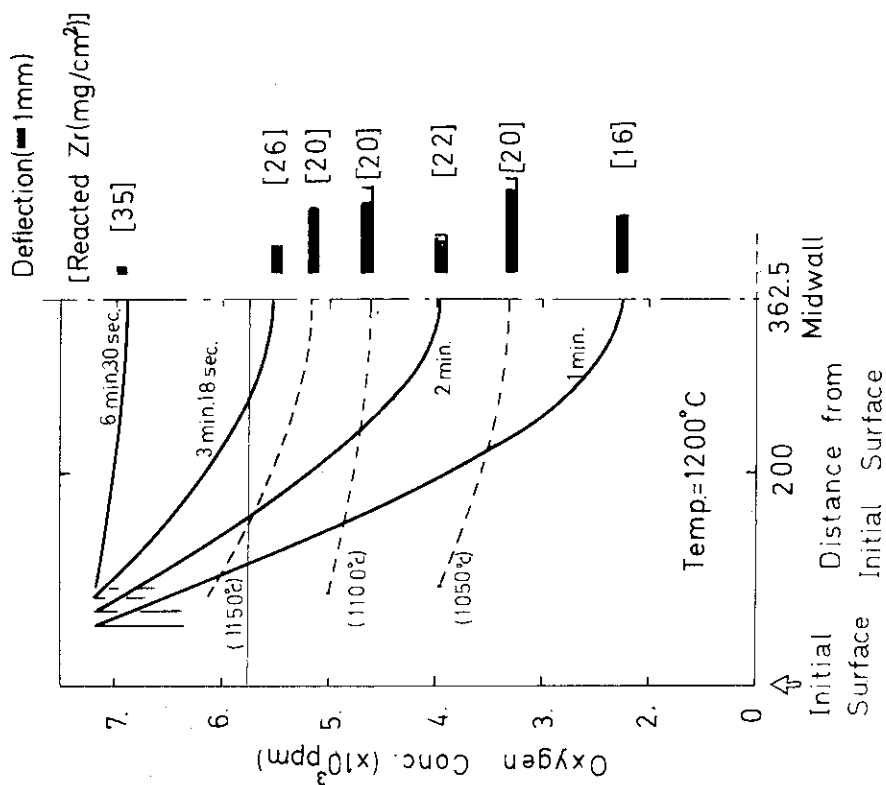
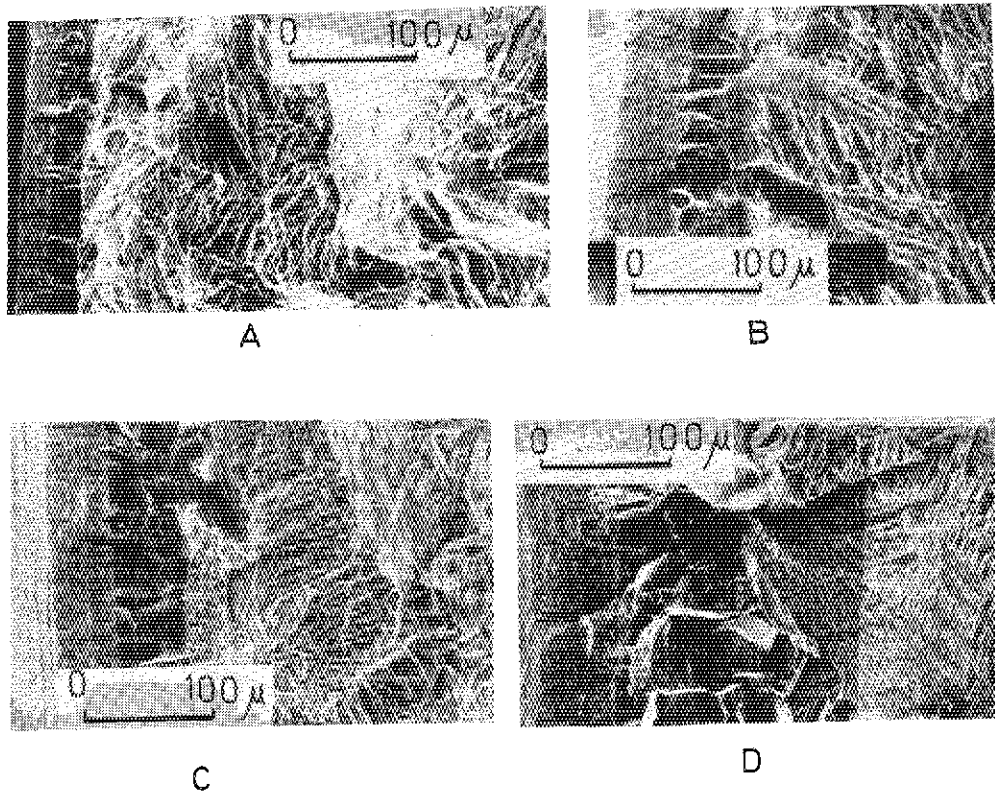


Fig.9 Numerical Solution of the Equation of Oxygen Diffusion in β Zry-4 Wall



A. 1050 °C 2min.30sec. C. 1100 °C 4 min.
B. 1050 °C 16min.30sec. D. 1100 °C 9min.42 sec.

Fig.10

Scanning Electron Micrographs of the Fracture Surface
of Zry-4 Cladding Tube (outer surface is the left side)

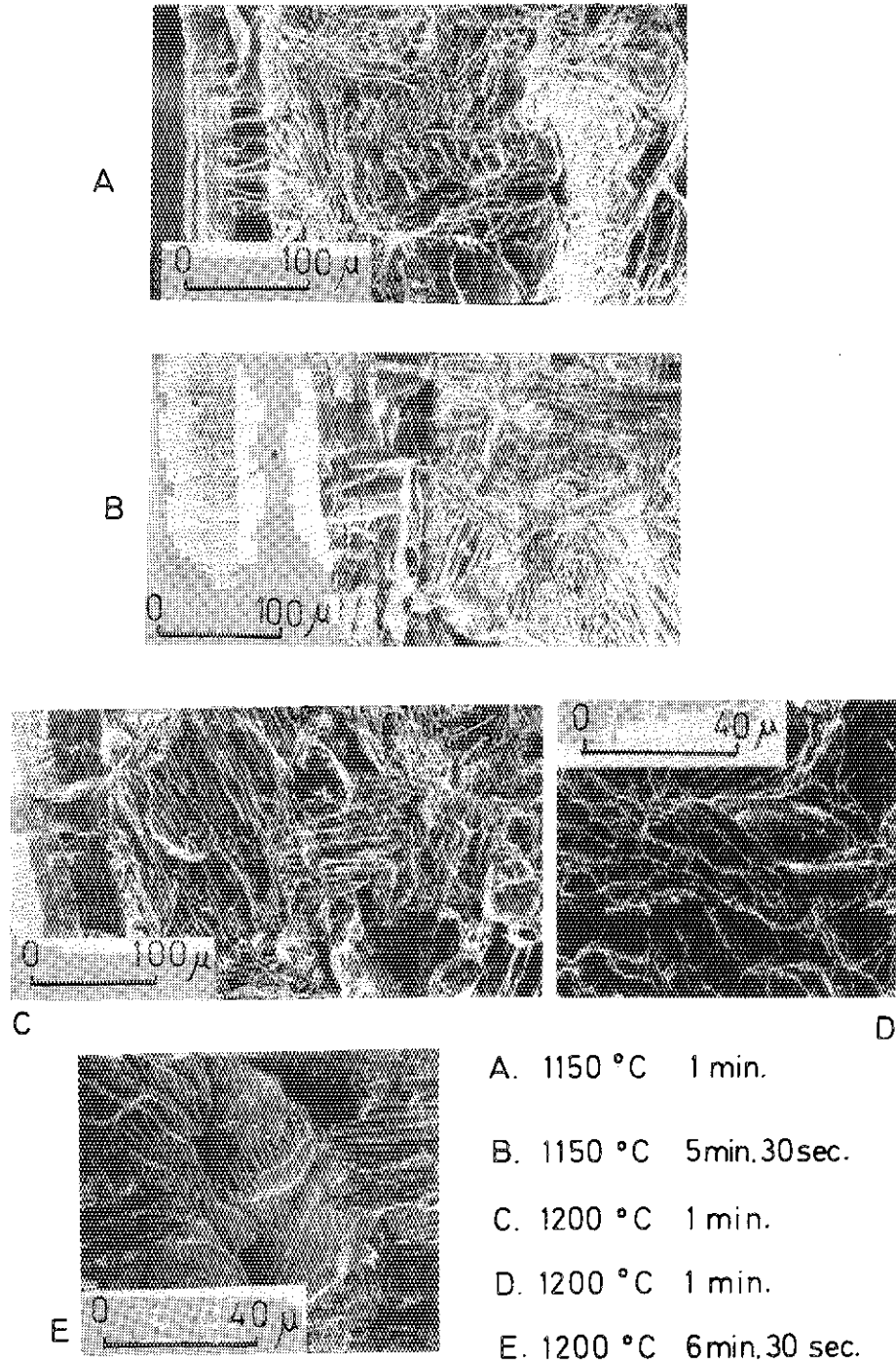


Fig.11 Scanning Electron Micrographs of the Fracture Surface of Zry-4 Cladding Tube (outer surface is the left side)

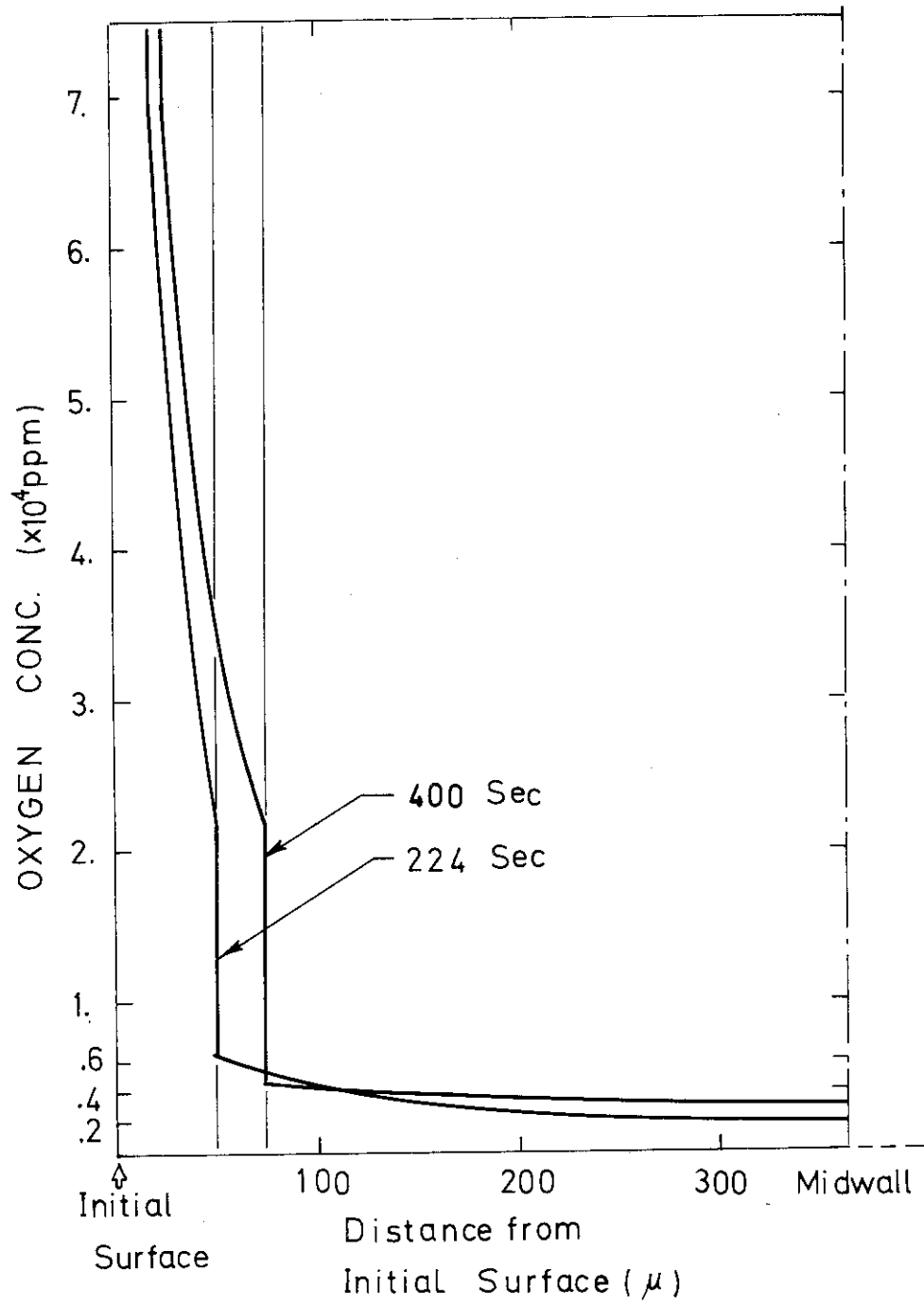


Fig.12 Numerical Solution of the Equation of Oxygen Diffusion in Zry-4 Wall at LOCA

```

C      *****
C      *
C      **  OXIDATION AND OXYGEN PENETRATION IN ZRY-4 AT LOCA  **
C      *
C      *****
C      **** MAIN PROGRAMM *** ← 等温反応のプログラム
1      COMMON J,NB,MB,JA,JB,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP
2      COMMON DB(1600),CBB(1600),T(1600),D(1600),X(1600),OX(1600)
3      COMMON  XA(1600),BX(1600),W(1600),HB(1600),OXI(1600)
4      COMMON CB(46,1600)
C      *****
5      CALL ZIKKOO
6      CALL OUTPUT
7      STOP
8      END

```

NB: β 相のメッシュ数 46,

MB: Time Step の数 1600,

OT: Original Thickness of Zry Cladding, 725 μ

TTM: 反応全時間 (sec)

PCB: 最初の酸素濃度 (1300 ppm)

CB: β 相酸素濃度 (PPM)

HB: β 相メッシュ幅 (μ)

BX: β 相厚み (μ)

DB: 拡散定数 (mm^2/sec)

W: 反応Zr量 (mg/cm^2)

T: 温度 ($^{\circ}\text{C}$)

```

C
C
C
C
1  SUBROUTINE ZIKKOO
2  COMMON J,NB,MB,JA,JB,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP
3  COMMON DB(1600),CBB(1600),T(1600),D(1600),X(1600),OX(1600)
4  COMMON XA(1600),BX(1600),W(1600),HB(1600),OXI(1600)
5  COMMON CB(46,1600)
C
6  READ(5,2) NB,MB,TTM,JA,JB,JC,JD,JE
7  READ(5,4) PCB,OT,EP
8  2 FORMAT(2I5,F10,3,6I5)
9  4 FORMAT(3F10,3)
C
10 TMB=TTM/FLOAT(MB-1)
C
11 DO 80 J=1,MB
12 DO 85 I=1,NB
13 CB(I,J)=PCB
14 85 CONTINUE
15 80 CONTINUE
C
16 DO 1000 J=1,MB
17 CALL TEMPER
C
18 IF(J.EQ.1) GO TO 1050
19 DT=T(J-1)-T(J)
20 1050 CONTINUE
21 IF(CBB(J).LT.PCB.AND.DT.LT.0.0) GO TO 1000
22 CB(1,1)=CBB(1)
23 CB(NB,1)=CBB(1)
C
24 IF(J.EQ.1) GO TO 1000
C
25 NX=(NB+1)/2
26 DO 200 I=2,NX
27 Q=(0.5*FLOAT(NB+1)-FLOAT(I))/(HB(J-1)*0.5*FLOAT(NB-1))
28 CB(I,J-1)=CB(I,J-1)-(CB(I,J-1)-CB(I+1,J-1))*(BX(J-1)-BX(J))*Q
29 CB(NB+1-I,J-1)=CB(I,J-1)
30 200 CONTINUE
C
31 CB(1,J)=CBB(J)
32 CB(NB,J)=CB(1,J)
33 HB(J)=BX(J)/FLOAT(NB-1)
C
34 DO 100 I=2,NB-1
35 P=(CB(I+1,J-1)-2.*CB(I,J-1)+CB(I-1,J-1))/HB(J)
36 P=P/HB(J)
37 CB(I,J)=CB(I,J-1)+TMB*DB(J)*P
38 100 CONTINUE
C
39 1000 CONTINUE
40 RETURN
41 END

```

NB=46, MB=1600,

OT=725 μ .

```

C
C
C
C
1  SUBROUTINE TEMPER
2  COMMON J,NB,MB,JA,JB,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP
3  COMMON DB(1600),CBB(1600),T(1600),D(1600),X(1600),OX(1600)
4  COMMON  XA(1600),BX(1600),W(1600),HB(1600),OXI(1600)
5  COMMON CB(46,1600)
C
6  T(J)=1150.0
7  30 CONTINUE
C
8  CBB(J)=21.74*(T(J)-870.0)
C
9  TM=TMB
10 W(J)=SQRT(W(J-1)**2+TM*(3.33E+07*EXP(-22898.8/(T(J)+273.))))
11 W(1)=0.0
C
12 DB(J)=4.53*EXP(-14192./(T(J)+273.))
C
13 D(J)=1.944E-5*T(J)+5.15E-5*EXP(0.03024*T(J)-36.4224)-1.66544E-2
14 G=D(J)-EP*(T(J)-T(J-1))
15 IF(J,EQ,2) GO TO 40
16 X(J)=X(J-1)+TMB*(G**2)/(2.0*X(J-1))
17 X(1)=0.0
18 40 X(2)=SQRT(D(2)*2.*TMB)
C
19 OX(J)=0.45*X(J)
20 XA(J)=0.55*X(J)
21 BX(J)=OT-1.677*X(J)
22 HB(J)=BX(J)/FLOAT(NB-1)
C
23 RETURN
24 END

```


温度変化する場合のプログラム

```

* ** ** ** **
* ** ** ** **
C *****
C *****
C***** ZRY OXIDATION AT TRANSIENT STATE(LOCA) *****
C *****
C *****
C * * * * *
C * * * * *
C ***** MAIN PROGRAM *****
1 COMMON J,JA,JB,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP1,EP2,R1,MWB,MWB1,NTB
2 COMMON IC,IXA,IP,IA,DB(1600),DA(1600),CBB(1600),CAA(1600)
3 COMMON D(1600),OX(1600),XA(1600),BX(1600),HA(1600),HB(1600)
4 COMMON T(1600),CA(20,1600),CB(46,1600),IB,JX
5 COMMON HBI(1600),XAL(1600),P(1600),G(1600)
6 CALL ZIKKOO
7 CALL OUTPUT
8 STOP
9 END
    
```

FACOM 230-75 (M7) FORTRAN-D -750715- V06-L05 76.04.01 PAGE 2

```

C
C
C
C
1  SUBROUTINE ZIKKOO
2  COMMON J,JA,JB,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP1,EP2,R1,MWB,MWB1,NTB
3  COMMON IC,IXA, P,IA,DB(1600),DA(1600),CBB(1600),CAA(1600)
4  COMMON D(1600),OX(1600),XA(1600),BX(1600),HA(1600),HB(1600)
5  COMMON T(1600),CA(20,1600),CB(46,1600),IB,JX
6  COMMON HBI(1600),XAL(1600),P(1600),G(1600)
C
7  READ(5,2) JA ,JB,JC,JD,JE,NTB,MWB
8  READ(5,4) OT,TTM,R1,EP1,PCB,EP2
9  READ(5,6) R1,CAA1
10 2  FORMAT(7I5)
11 4  FORMAT(6F10.0)
12 6  FORMAT(5F10.0)
C
13  TMB=TTM/FLOAT(NTB-1)
C
14  DO 20 L=1,NTB
15  DO 30 I=1,MWB
16  CB(I,L)=PCB
17 30  CONTINUE
18  DO 40 I=1,20
19  CA(I,L)=PCB
20 40  CONTINUE
21 20  CONTINUE
C
22  IC=1
23  IP=1
24  IXA=2
25  IB=1
26  OX(1)=0.0005
C
27  DO 1000 J=2,NTB
C
28  IA=0
C
29  CALL TEMPER
C
30  XAL(1)=0.0006
31  XA(1)=XAL(1)
32  R2=R1*(OX(J)-OX(J-1))
33  HA(1)=0.0
34  OT1=OT-2.0*(XAL(1)+OX(1)*R1)
35  HB(1)=OT1/FLOAT(MWB-1)
36  HBI(1)=HB(1)
37  IF(IXA.EQ.2) HA(J)=0.0
38  ID=1
C
39  HBI(J)=HB(J-1)
40  IF(IB.EQ.2) GO TO 2000
C
41  DT=T(J-1)-T(J)
42  IF(CBB(J),LT,CB(2,J-1),AND,DT.GT.0.0) GO TO 2000
C
43  IF(J.EQ.2) GO TO 115

```

T (ZIKKOO) *

```

44     IF(IXA.EQ.2) GO TO 110
45     IF(IXA.EQ.3) GO TO 185
46     IF(IXA.GT.3) GO TO 120
      C
      C
47     110 XAL(J-1)=XAL(J-1)-R1*(OX(J)-OX(J-1))
48         XA(J-1)=XAL(J-1)
49     115 CONTINUE
50     GO TO 130
      C
51     120 XA(J-1)=XAL(J-1)+HA(J-1)*FLOAT(IXA-2)
52         DO 180 I=2,IXA-2
53             DDXI=R2*(XAL(J-1)+HA(J-1)*FLOAT(IXA-1-I))/XA(J-1)
54             DC1=CA(I,J-1)-CA(I+1,J-1)
55             CA(I,J-1)=CA(I,J-1)+DDXI*DC1/HA(J-1)
56     180 CONTINUE
      C
57     185 CONTINUE
58         DC2=R2*XAL(J-1)/XA(J-1)
59         DC3=(CA(IXA-1,J-1)-CAA(J-1))*(DC2/XAL(J-1))
60         CA(IXA-1,J-1)=CA(IXA-1,J-1)-DC3
61         XAL(J-1)=XAL(J-1)-DC2
62         XA(J-1)=XA(J-1)-R2
63         HA(J)=(XA(J-1)-XAL(J-1))/FLOAT(IXA-2)
      C
64     130 CONTINUE
      C
      C
65         CA(1,J-1)=CAA1
66         CA(IXA,J)=CAA(J)
67         CA(1,J)=CAA1
68         XAL(J)=XAL(J-1)
      C
69         DT=T(J-1)-T(J)
70         IF(CBB(J).LT.PCB.AND.DT.LT.0.0) GO TO 165
71         GO TO 190
72     165 CB(1,J)=PCB
73         CB(MWB,J)=PCB
74         GO TO 200
75     190 CONTINUE
76         CB(1,J)=CBB(J)
77         CB(MWB,J)=CBB(J)
      C
78     200 CONTINUE
      C
79         A5=HB(J-1)**2
80         A6=HB(J)**2
81         A7=(CB(3,J-1)-CB(2,J-1))/A5+(CBB(J)-CB(2,J-1))/A6
82         IF(CBB(J).LT.PCB.AND.DT.LT.0.0) A7=0.0
83         CB(2,J)=CB(2,J-1)+DB(J)*TMB*A7
84         CB(MWB-1,J)=CB(2,J)
85         MWB1=(MWB+1)/2
      C
86         DO 100 I=3,MWB1
87         A2=CB(I+1,J-1)-2.0*CB(I,J-1)+CB(I-1,J-1)
      C
88         CB(I,J)=CB(I,J-1)+A2*DB(J)*TMB/(HB(J-1)**2)
89         CB(MWB-I+1,J)=CB(I,J)
90     100 CONTINUE

```

```

IT (ZIKKOO )*
  C
  91   IF(IXA,E0,2) GO TO 220
  92   IF(IXA,E0,3) GO TO 170
  C
  93   DO 600 I=2,IXA-2
  94   B1=CA(I+1,J-1)-2,0*CA(I,J-1)+CA(I-1,J-1)
  95   CA(I,J)=CA(I,J-1)+DA(J)*TMB*B1/(HA(J-1)**2)
  96   600 CONTINUE
  C
  97   170 A2=(CA(IXA-2,J-1)-CA(IXA-1,J-1))/HA(J-1)
  98   A3=(CA(IXA-1,J-1)-CAA(J))/XAL(J)
  99   A2=A2/HA(J-1)
 100   A3=A3/XAL(J)
 101   CA(IXA-1,J)=CA(IXA-1,J-1)+DA(J)*TMB*(A2-A3)
 102   220 CONTINUE
  C
 103   DE1=XAL(J-1)*(CA(IXA-1,J-1)+CAA(J-1))
 104   DE2=HB(J-1)*(CB(1,J-1)+CB(2,J-1))
 105   DE3=DA(J)*(CA(IXA-1,J-1)-CAA(J-1))/XAL(J-1)
 106   DE4=DB(J)*(CB(1,J-1)-CB(2,J-1))/HB(J-1)
  C
 107   S=0,5*(DE1+DE2)+TMB*(DE3-DE4)
  C
 108   DF1=CAA(J)+CA(IXA-1,J)
 109   DF2=CB(1,J)+CB(2,J)
 110   DF3=XAL(J-1)+HB(J-1)
  C
 111   HB(J)=(2,0*S-DF1*DF3)/(DF2-DF1)
 112   XAL(J)=(2,0*S-DF2*DF3)/(DF1-DF2)
 113   IA=IA+1
  C
  C
 114   P(IA)=XAL(J)*FLOAT(IA)
 115   IF(IA,E0,1) GO TO 250
 116   Q=P(IA-1)/FLOAT(IA-1)-XAL(J)
 117   IF(ABS(Q).LT,1,0E-9) GO TO 300
 118   250 CONTINUE
 119   GO TO 200
 120   300 CONTINUE
  CC
 121   DXA=XAL(J)-0,004
 122   IF(DXA,GT,0,004) GO TO 400
 123   GO TO 410
 124   400 IXA=IXA+1
 125   ID=2
  C
 126   CA(IXA,J)=CA(IXA-1,J)
 127   DG=DXA/XAL(J)
 128   DCA1=CA(IXA-2,J)-CA(IXA,J)
 129   CA(IXA-1,J)=CA(IXA,J)+DCA1*DG
  C
 130   XA(J)=XAL(J)+FLOAT(IXA-3)*HA(J-1)
 131   XAL(J)=DXA
 132   DMA=(XA(J)-DXA)/FLOAT(IXA-2)
 133   HA(J)=DMA
 134   IF(IXA,E0,3) GO TO 410
 135   IF(IXA,E0,4) GO TO 470
  C
 136   DO 460 I=2,IXA-3

```

T (ZIKKOO) *

```

137      P1=HA(J)*FLOAT(IXA-1-I)
138      P2=0.004+HA(J-1)*FLOAT(IXA-2-I)
139      P3=P2-P1
140      P4=CA(I,J)-CA(I+1,J)
141      CA(I,J)=CA(I,J)-P3*P4/HA(J-1)
142      460 CONTINUE
143      470 CONTINUE
144      CA(IXA-2,J)=(CA(IXA-2,J)-CA(IXA-1,J))*HA(J)/(0.004)+CA(IXA-1,J)
145      410 CONTINUE
      C
146      IF(JD.EQ.2) GO TO 420
147      XA(J)=XAL(J)+FLOAT(IXA-2)*HA(J-1)
148      420 CONTINUE
      C
149      WRITE(6,700) J,HB(I),XAL(J),IA,IXA
150      700 FORMAT(1H ,10X,2HJ=,13,5X,4HHBI=,G11,4,5X,4HXAL=,G11,4,5X,3HIA=,I2
      * ,5X,4HIXA=,I2)
      C
151      DHBI=HB(J-1)-HB(I)
152      DHBI1=DHBI/FLOAT(MWB1-1)
      C
153      DO 500 I=2,MWB1
      C
154      DCB=CB(I,J)-CB(I+1,J)
155      CB(I,J)=CB(I,J)-DCB*DHBI1*FLOAT(MWB1-I)/HB(J-1)
156      CB(MWB+1-I,J)=CB(I,J)
157      500 CONTINUE
      C
158      BX(J)=HB(J-1)*FLOAT(MWB-1)-FLOAT(2)*DHBI
159      HB(J)=BX(J)/FLOAT(MWB-1)
      C
160      GO TO 1000
      C
      C***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** ***** *****
      C
      C
      C
      C
161
162
      C
      C * * * FAST COOLING PERIOD * * * *****
      C
163      2000 CONTINUE
164      IB=2
      C
165      JX=J
166      WRITE(6,2100)
167      2100 FORMAT(1H , 120HCOOLING RATE IS TOO FAST TO CALCULATE THE NUMER
      *ICAL SOLUTION BEARING GENUINE PHYSICAL MEANINGS ,SO THIS JOB STOPS
      * AT J=,I4//)
168      GO TO 2200
169      1000 CONTINUE
170      2200 CONTINUE
171      RETURN
172      END

```

```

C
C
C
C
C
1  SUBROUTINE TEMPER
2  COMMON J,JA,J,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP1,EP2,R1,MWB,MWB1,NTB
3  COMMON IC,IXA,IP,IA,DB(1600),DA(1600),CBB(1600),CAA(1600)
4  COMMON D(1600),OX(1600),XA(1600),BX(1600),HA(1600),HB(1600)
5  COMMON T(1600),CA(20,1600),CB(46,1600),IB,JX
6  COMMON HBI(1600),XAL(1600),P(1600),G(1600)
C
7  IF(J,LT,JA) GO TO 10
8  IF(J,GE,JA,AND,J,LT,JB) GO TO 15
9  IF(J,GE,JB,AND,J,LT,JC) GO TO 20
10 IF(J,EQ,JC) GO TO 25
*
11 10 T(J)=0.53846*FLOAT(J)+879.46
12 T(1)=879.46
13 GO TO 30
14 15 T(J)=0.5*FLOAT(J)+889.5
15 GO TO 30
16 20 T(J)=-0.45*FLOAT(J)+1422.45
17 GO TO 30
18 25 T(JC)=1080.0
19 30 CONTINUE
C
20 CBB(J)=21.74*(T(J)-870.0)
21 DB(J)=4.53*EXP(-14192./(T(J)+273.))
22 DA(J)=240.0*EXP(-24500./(T(J)+273.))
C
23 D(J)=0.36*EXP(-6793./(T(J)+273.))
24 OX(J)=OX(J-1)+TMB*(D(J)**2)/(2.0*OX(J-1))
C
25 IF(T(J),LT,950.0) GO TO 100
26 IF(T(J),GE,950.0,AND,T(J),LT,1000.0) GO TO 110
27 IF(T(J),GE,1000.0,AND,T(J),LT,1050.0) GO TO 120
28 IF(T(J),GE,1050.0,AND,T(J),LT,1100.0) GO TO 130
29 IF(T(J),GE,1100.0,AND,T(J),LT,1200.0) GO TO 140
30 100 CAA(J)=6483.0+95.8*(T(J)-900.)
31 CAA(1)=6483.0+95.8*(T(1)-900.)
32 GO TO 200
33 110 CAA(J)=11273.+71.88*(T(J)-950.0)
34 GO TO 200
35 120 CAA(J)=14867.+51.06*(T(J)-1000.0)
36 GO TO 200
37 130 CAA(J)=17420.+42.1*(T(J)-1050.0)
38 GO TO 200
39 140 CAA(J)=19525.+31.56*(T(J)-1100.0)
40 200 CONTINUE
41 RETURN
42 END

```

```

C
C
C
C
C
1   SUBROUTINE OUTPUT
2   COMMON J,JA,JB,JC,JD,JE,PCB,OT,TTM,TMB,EP1,EP2,R1,MWB,MWB1,NTB
3   COMMON IC,IXA,IP,IA,DB(1600),DA(1600),CBB(1600),CAA(1600)
4   COMMON D(1600),OX(1600),XA(1600),BX(1600),HA(1600),HB(1600)
5   COMMON T(1600),CA(20,1600),CB(46,1600),IB,JX
6   COMMON HBI(1600),XAL(1600),P(1600),G(1600)
C
7   MWB1=(MWB+1)/2
8   WRITE(6,10)
9   WRITE(6,20)
10  WRITE(6,10)
C
11  10 FORMAT(1H1,50X,30H***** /)
12  20 FORMAT(1H ,60X,7HRFSULTS/)
C
13  OT1=OT-XA(1)*2,0-OX(1)*2,0*R1
14  WRITE(6,30) NTB,MWB,TTM,TMB,OT1
15  WRITE(6,40) JA,JB,JC,JD,JE,PCB,EP1,EP2 ,R1
16  30 FORMAT(1H ,20X,4HNTB=,I5,5X,4HMWB=,I5,5X,11HTOTAL TIME=,G11,4,4X,10H
17  *OHTIME MESH=,G11,4,5X,12HORIG,THICK,=,G11,4/)
18  40 FORMAT(1H ,20X,3HJA=,I2,3X,3HJB=,I3,3X,3HJC=,I3,3X,3HJD=,I3,3X,3HJ
19  *E=,I3,4X,14HINITIAL CONC,=,G11,4,4HEP1=,G10,3,4HEP2=,G10,3,3HR1=,G
20  *10,3//)
*
21  IF(IB,EQ,2) NTB=JX
22  DO 100 J=1,NTB
23  WRITE(6,50) J,T(J),OX(J),XA(J),BX(J)
24  WRITE(6,60) HA(J),HB(J),XAL(J),HBI(J),CBB(J)
25  50 FORMAT(20X,2HJ=,I4,10X,6HTEMP,=,G11,4,5X,6HOXIDE=,G11,4,5X,6HALPHA
26  *=,G11,4,5X,5HBETA=,G11,4 /)
C
27  60 FORMAT(20X,3HHA=,G11,4,5X,3HHB=,G11,4,10X,4HXAL=,G11,4,5X,4HHBI=,G11,4,/)
28  *11,4 ,5X,4HCBB=,G11,4/)
29  WRITE(6,70) (CA(I,J),I=1,IXA)
30  WRITE(6,80) (CB(I,J),I=1,MWB1)
C
31  WRITE(6,90)
C
32  70 FORMAT(1H ,10G12,4/)
33  80 FORMAT(1H ,10G12,4/)
34  90 FORMAT(1H ,100H*****
35  ***** /)
36  100 CONTINUE
37  IF(IB,EQ,2) GO TO 120
38  GO TO 140
39  120 WRITE(6,160)
40  160 FORMAT(1H , 120HCOOLING RATE IS TOO FAST TO CALCULATE THE NUMER
41  *ICAL SOLUTION BEARING GENUINE PHYSICAL MEANINGS ,SO THIS JOB STOPS
42  * AT J=,I4//)
43  140 CONTINUE
44  RETURN
45  END

```