

JAERI-M

6601

冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ
被覆管と水蒸気反応および延性変化

1976年6月

古田照夫・川崎 了・橋本政男・大友 隆

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）まで、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.

冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ被覆管と
水蒸気反応および延性変化

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

古田照夫・川崎 了・橋本政男・大友 隆

(1976年6月3日受理)

軽水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-4管の水蒸気による酸化速度と酸化による延性の変化を測定した。

ジルカロイ-4の水蒸気による酸化量は、反応温度1000℃以上で反応時間の平方根に比例し、反応速度定数は次式で与えられる。

$$K_p = 6.60 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{41600}{RT}\right) \quad (\text{g}_{\text{O}_2}/\text{cm}^2)^2/\text{sec}$$

反応温度900℃および950℃で短時間反応の場合、酸化量は反応時間の対数に比例し、原子炉運転中に生成される被膜はこれらの反応温度で酸化速度を遅らせる効果をもっている。

水蒸気との反応により酸化した試料の延性を100℃における扁平試験で測定した。延性は酸化量の増加とともに低下するが、その脆化挙動は水蒸気との反応温度によって異なる。同一酸化量の試料について比較すると、低温で反応させた試料は、高温で反応させた試料よりもβ相中への侵入α相が多いにもかかわらず延性の低下が少ない。

Zircaloy - Steam Reaction and Embrittlement of the oxidized
Zircaloy Cladding Tube in a Simulated Loss-of-Coolant Accident

Teruo FURUTA, Satoru KAWASAKI, Masao HASHIMOTO and Takashi OTOMO
Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

(Received June 3, 1976)

In a simulated loss-of-coolant accident, the reaction between zircaloy and steam, and embrittlement of the oxidized zircaloy tube have been studied.

The parabolic rate constant k_p in zircaloy-steam reaction above 1000 °C is represented as

$$k_p = 6.60 \times 10^{-1} \exp (-41600/RT) \quad (g_{O_2}^2 / cm^4 \cdot sec)$$

At temperatures of 900 °C, and 950 °C within 60 minutes, the reaction of oxidation follow a logarithmic law, and the rates are retarded by the existence of the oxide film produced under normal reactor operation.

Ductility loss of the steam-oxidized specimens was examined by ring compression test at 100 °C. Ductility of the specimens decreases with weight gain, but the deformation behaviour depends on the reaction temperature. For the same weight gain, the ductility loss of the specimen oxidized at low temperature is less than that of the specimen oxidized at high temperature, though many α -inclusions in β phase are observed in the specimen oxidized at low temperature.

目 次 な し

1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故 (LOCA) におけるジルカロイ被覆管の挙動については既に各国で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。我が国の場合、被覆管脆化防止条件として最高被覆管温度 1200℃、最大酸化量 15%以下と決められているが、この指針の妥当性について詳細な検討を加えた報告は少なく、かつ、安全性を調べるという研究の性格からデータの信頼性を確認する必要がある。さらに、評価をおこなうというだけでなく、安全余裕度がどの程度であるかを定量的に把握できることが安全性研究のうえで望ましい。以上の観点から、著者らは、ジルカロイ-4被覆管を用いてLOCA時に想定される温度領域にわたりジルカロイと水蒸気との反応について検討を加えるとともに、酸化反応後の延性低下について調べ、既にJAERI-M 6181¹⁾として報告をおこなったが、それ以後に得られた新たな知見を追加し、ジルカロイ被覆管の水蒸気反応ならびに反応後の延性変化に関する前回の報告を再検討した。

2. 実 験 方 法

用いた材料は外径 10.7 mm、内径 9.3 mmのPWR用ジルカロイ-4管で組成を Table 1 に示す。管より長さ 15 mm 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 Fig.1 および 2 に模式的に示される二種類の装置を各々の特徴に応じて用いた。Fig.1 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り、又昇温プログラムを組むことができるが、水蒸気流量調節に難点がある。この装置の外観を Fig.3 に示す。Fig.2 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いう利点をもつが、あまり高温での試験ができないことと温度プログラムを組めないという欠点がある。本報告書中の水蒸気反応試験はすべて1気圧の水蒸気中でおこなった。

通常運転時に生成する酸化被膜の水蒸気反応速度を調べるため、300℃、87.6気圧、74時間のオートクレイブ処理を施した試料を用いた反応試験もおこなった。この処理によって厚さ約 5 μの酸化被膜が表面に生成される。

反応後試料を大気中で放冷し、再び秤量して重量増加を測定し反応量を求めた。

水蒸気反応試料の延性は扁平試験で求めた。扁平試験の荷重-変位曲線の代表例を Fig.4 に示す。延性は応力が最大値の 80%に低下するまでのクロスヘッド移動距離で表わした。扁平試験はインストロン引張-圧縮試験機を用い、試験温度 100℃、歪速度 20 mm/min、雰囲気は大気である。

組織観察は試料を機械研磨後、HF : HNO₃ : グリセリン = 2 : 1 : 6 体積比の混合液で腐食し偏光のもとで顕微鏡観察をおこなった。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加速電圧 15KV、ビーム電流 0.1~0.2 μA の条件下でRAP分光結晶による酸素濃度分布測定をおこなった。硬度は試料を機械研磨後ビッカース硬度計、荷重 1 kg で測定した。

3. 実験結果

ジルカロイ-水蒸気反応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および反応量-反応時間の関係を求めた。Fig.5 に1000℃, 10 min. の反応量に及ぼす水蒸気流量の影響を、Fig.6 に1000℃および1100℃における反応量-反応時間の関係を示す。Fig.5 で水蒸気流速が約150 cm/sec のところで反応量が若干増加するように見えるが、これはむしろ実験誤差と考えられ、反応速度は水蒸気流速に依存しないと見なすべきであろう。

水蒸気反応量はFig.6 にみられるように、反応時間の平方根にほぼ比例して増加している。なお、定常運転時中に生成される酸化被膜をもつ試料は反応温度が1000℃以上であれば被膜をもたない試料と同じ反応速度を示し、定常運転時中の被膜は酸化反応に対して保護性をもたないことが認められる。

Fig 6 の結果から、酸化温度1000℃以上では、

$$W^2 = K_p \times t \quad (1) \quad \text{但し } W : \text{重量増加}$$

K_p : 反応速度定数

t : 反応時間

の関係が成立する。

(1)式から微小時間 Δt における重量増加増分 ΔW は

$$\Delta W_{i+1} = W_i + K_p/2 \cdot 1/W_i \cdot \Delta t \quad (2)$$

で与えられる。このため $K_p/2$ の温度依存性を求め Fig.7 に示す。同図中には比較のため、Baker-Just²⁾, Hobson³⁾, 本間⁴⁾, NRC⁵⁾, Leistikow⁶⁾らおよび池田⁷⁾などによって求められた反応速度も併せて示してある。本試験の結果から求められ反応式は、

$$K_p = 6.60 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{41600}{RT}\right) \quad (3) \quad \left(g_{O_2}^2/cm^4 \cdot sec\right)$$

である。この値は1000℃~1200℃の全温度領域にわたり Baker-Just²⁾の値より小さく、NRC⁵⁾の1000℃以上の値にほぼ等しい。上記他の報告データに比べれば Leistikow⁶⁾らを除く他のデータよりも反応速度定数が小さい。反応の活性化エネルギーは図中に示したとおりであり、本実験の場合は41.6 Kcal/mole である。(NRC, Hobson らについては著者らが計算をおこなった。)

Fig.8 に900℃および950℃における重量増加と保持時間との関係を示す。900℃では反応は対数型であり、通常運転時中の被膜が存在すると同一保持時間での反応量が少ない。この結果、重量増加 W (mg/cm^2) は反応時間 t (min.) との間に

$$W = -2.44 + 0.70 \ln t \quad (4) \quad \text{(被膜のある場合)}$$

$$W = -2.39 + 0.76 \ln t \quad (5) \quad \text{(被膜のない場合)}$$

なる関係式が成立する。一方、950℃では約60分以内の反応時間で900℃と同様な対数型を示し、60分以上になると急激な重量増加が生ずる。したがって、反応時間60分以内の範囲で重量増加 W (mg/cm^2) と反応時間 t (min.) との間には、

$$W = -4.55 + 1.25 \ln t \quad (6) \quad \text{(被膜のある場合)}$$

$$W = -3.68 + 1.19 \ln t \quad (7) \quad \text{(被膜のない場合)}$$

なる関係が成立する。また通常運転時中の被膜は反応時間75分以上で被膜の存在による影響が認められなくなる。

950～1200℃の水蒸気雰囲気中で種々に酸化された試料の延性をFig.9に示す。反応温度を一定とすれば酸化量が増えるにつれ延性が低下するが、反応温度1000℃だけは酸化増量に延性低下が依存しない。また、反応温度が1050℃以上になると酸化量と同じであっても反応温度が高くなるにつれて延性が低下していく。安全審査の基準にされる Baker-Just の式で計算された酸化量15% (図中に矢印で示される値) 以上の酸化が生じてても反応温度1200℃の場合で約1mm程度の延性が残っている。反応温度が950℃の場合酸化量が15%以下でも脆化が著るしいが、酸化量7mg/cm²で反応時間が75分を要し、LOCA時を考慮すれば実際的でなく延性は保たれるものと思われる。なお、950℃の場合通常運転時中の被膜が存在するとき、存在しない場合に比べ酸化量と同じであれば脆化が著るしく、1000℃以上における被膜の存在が延性に影響をおよぼさない場合とも異なっている。Fig.10に反応温度950℃の試料についての延性を酸化重量または反応時間の函数として整理した。この結果、酸化重量からみたととき通常運転時中の被膜はより一層脆化を促進するようにみえるが、950℃における反応時間で考えれば脆化は被膜の存在によらないことが認められる。Fig.11は各反応温度で10分間、水蒸気中、空気中または真空中に保持した試料における肉厚中心部での室温の硬さを示したものであるが、硬さは反応温度の上昇とともに増加している。硬さ上昇の原因は肉厚中心部への酸素侵入と冷却開始温度に帰因すると考えられるが、1000℃以上での水蒸気または空気中酸化された試料の硬さが真空中のそれよりも高くなるのは酸素侵入によるものと思われる。

水蒸気酸化した試料中のX線マイクロアナライザーによる酸素の分布測定結果の一例をFig.12-1、12-2に示す。これによると酸化被膜と酸素含有量の多いα相との界面は明瞭に求められるが、α相とβ相の界面は両者の酸素濃度に大きな違いがないため境界はあまり明瞭ではない。しかし、後述べる侵入α相が組織観察で認められる場合には明きらかに酸素濃度が高くなる部分が存在する。Fig.12-2は酸化増量をほぼ同じ9.1mg/cm²とした場合のX線マイクロアナライザーによる酸素濃度分布測定の結果であるが、反応温度が低くなれば反応時間が長くなり、このため侵入α相が低い反応温度ほど多く存在し、後述する組織観察結果と対応する。Fig.13とFig.14にX線マイクロアナライザー測定から求められた酸化被膜厚さおよびα相厚さについて示したが、酸化被膜厚さは酸化増量がすべて被膜(ZrO₂)になるとして計算された値に比べ測定結果はそれほどよい一致が認められない。一方α相厚さは組織観察結果から得られた測定値も併記したが、X線マイクロアナライザーで求められた値と組織観察結果の値とはほぼよい一致を示し酸化増量に対して直線的な増加を示さず、酸化量14mg/cm²程度までは徐々に増加し、それ以上で急激な増加が起る傾向が認められる。扁平試験で破断した試料の破面写真およびその酸素分析像をFig.15に示すが、破面観察からα相はβ相に比べ明きらかに脆い割れ方を呈しており、水蒸気反応後の試料の延性はβ相に依存していることが判る。破面上での酸素分析結果では酸化被膜厚さが明瞭に認められるのに対して、α相とβ相との界面は判然とせず、Fig.12-1およびFig.12-2の測定結果と矛盾していない。

Fig.16～18は酸化増量をほぼ同じとした場合における反応温度による組織の違いを示す写真である。Fig.16は酸化量7.0mg/cm²の場合であり、1000℃～1200℃の各反応温度とも侵入α相の存在が明瞭でないが、Fig.17の酸化量9.1mg/cm²の場合では反応温度が低く、したがって反応時間が長くなる1000、1050℃で侵入α相が認められる。酸化量12.3mg/cm²のFig.18では反応温度が1100℃でも侵入α相がみられる。

つまり、反応温度が低いいため反応時間が長くなるにしたがって、侵入α相が組織観察から認められ

る。Fig.12-2のX線マイクロアナライザーによる酸素分析結果とFig.17の組織観察結果とが対応するが、侵入 α 相がはっきりと認められない反応温度1150, 1200℃の場合でも高い酸素濃度を示す部分が存在することが分析結果から認められ、この点に関しては今後詳細な検討が必要である。反応温度950℃の場合Fig.8で認められるように通常運転時中の被膜が酸化速度に影響を与えている。そこで、酸化量3.5 mg/cm²および7.0 mg/cm²の場合における組織ならびに被膜の影響が認められない反応温度1000℃で酸化量が3.5 mg/cm²の場合の組織をFig.19に示す。Fig.19(a)および(b)では反応時間がFig.16(a)に比べて短いにもかかわらず侵入 α 相が認められ950℃という反応温度は1000℃以上の反応温度とは異なる傾向がみられる。なお、通常運転時中の被膜の影響は組織観察からは認められず、酸化速度が同じとなる反応温度1000℃の場合(Fig.19(c)および19(f))でも同様被膜の影響は明きらかでない。

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および反応温度が非常に高い場合か水蒸気供給が不足する場合を除けば、反応時間の平方根に比例すると言われており⁸⁾、本試験でもFig.6から認められるように反応温度が1000℃以上であれば同様な結果が得られた。この反応時間の平方根に比例する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、Fig.5でこの点が明きらかにされた。もちろん、Hessonら⁸⁾もジルカロイ-2の水蒸気中酸化におよ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。

反応温度が900, 950℃では上記のように反応の酸化量は反応時間の平方根に比例せず、Fig.8のように反応は対数型と呼ばれる型をとる。ところが、Leistikowら⁶⁾はZry-4を用いて900℃で酸化量が反応時間の平方根に比例する事実を、池田ら⁷⁾はZry-2で900℃で同様な結果を認め報告している。しかし、NRC⁵⁾でおこなわれた900℃の反応定数をみると1000℃以上での直線から外挿されるそれと比べ極端に低く、本試験の場合同様反応が放物線型と異なっているかもしれない。反応が対数型であるか放物線型であるかによって、LOCA条件を考慮すると酸化反応の評価がかなり異なる。即ち、反応時間が数分以下のところでは対数型反応の方がむしろ放物線型反応よりも酸化が進むことを意味しており、LOCA条件の900℃における時間はおよそ数分以内であるから対数型反応と仮定した方がより一層現実にあった評価をおこなうことになる。反応温度が950℃になると反応時間が約60分以内では対数型となり、それ以上の時間では酸化量の急激な増加がFig.8で認められる。ジルカロイと水蒸気反応は900℃で酸化速度の遅い対数型であり、950℃になると対数型反応から酸化速度の早い放物線型への移動が生じ、1000℃以上では放物線型反応へと変化するのではないかと思われる。なお、本間ら⁴⁾は920℃における反応では放物線型であると報告している。

通常運転時中の被膜が酸化速度におよぼす影響として、本試験のFig.6, 8から反応温度950℃以下では被膜の影響が無視できない。池田ら⁷⁾は400℃、12時間で形成される被膜と化学研磨した場合とを比較して反応速度を求め、被膜の影響は反応温度900℃以上であまりないものと考えている。

しかし、本試験の場合、反応温度950℃、60分以内と900℃では被膜が存在したとき酸化速度が遅く、LOCAが原子炉運転後に起るならば、被膜の効果を考慮に入れると安全評価上酸化量が少なくてすむ。しかしながら、Fig.9の試料延性結果から考えると、反応時間だけで延性が求まるから、前述の酸化量計算はそれほど重要ではなくなる。

本試験で求めた K_p は1000℃以上でBaker-Justの値より低く、反応温度の上昇とともにその差が広がっているが、LOCAでジルカロイの酸化が問題にされる温度範囲では彼らの値は高過ぎるといわれている。Fig.7にまとめられた反応の活性化エネルギーおよび他の報告書のそれを比較すれば、Klepfer⁹⁾の33.5 kcal/moleを最小として、Hobsonら³⁾、本間ら⁴⁾などの40 kcal/mole以下に対して、本試験の値は41.6 kcal/moleであり、NRC⁵⁾の値44.4 kcal/mole(著者らが1000℃以上で求めた)そしてBaker-Just²⁾の45.5 kcal/moleの順になる。そして、Baker-Justよりも大きい値としてLeistikowら⁶⁾および池田ら⁷⁾のものが存在する。Fig.7から本試験の反応速度は反応温度1000℃以上とすればNRC⁵⁾のそれにもっとも一致しており、全反応温度領域にわたり安全評価に用いられるBaker-Justによる値より低いから、LOCA時の解析はBaker-Justを用うるかぎり酸化反応に対しては十分安全側であると考えられる。

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格と大きさを検討して試験方法および結果の整理をおこなうことが望ましい。しかし、LOCA時の炉内挙動が完全に解明されていない現状では、試験方法を決定することが出来ない。

Scatna¹⁰⁾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から、他の荷重を無視できるならば、水蒸気中で加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最も妥当であろう。しかし、燃料集合体の急冷時に生ずる曲げ応力を前述の方法では模擬できないため、試料の脆性が最も厳しくなる反応後冷却した後の延性を調べておくのが安全であろう。Hobson³⁾は試験速度が早いほど試料の脆化が厳しくなるとして、衝撃扁平試験の採用を提案している。この結果を参照すれば、本試験の場合の扁平試験速度20 mm/min.では、Hobson³⁾らの結果に比べや、大き目の延性を与えることになる。

本試験の扁平試験で得られた荷重-変位曲線から延性を求める方法もいくつか考えられる。普通に考えられる最大荷重までの変位量(Fig.4中の d_m)で延性を表わす方法では、最大荷重点で割れが入る場合(脆い試料)も、この点を越えてさらに変形が進む場合にも差が生じない。したがって、本試験で採用した荷重が最大値から20%低下(Fig.4中の $d_{0.8}$)した点までの変形で表わす方法には更に詳細な検討が必要とされるが、人為的な修正を加えずに扁平試験結果を処理できる有為な方法であろうと思われる。酸化量と延性の関係はFig.9で認められるように、反応温度が1050℃以上であれば酸化量が同じであっても反応温度が高い方が脆化している。この傾向はLeistikowら⁶⁾の結果および本間ら⁴⁾の結果と一致している。この場合にはFigs.6~18の組織観察からみられるように、反応温度が低くなるにつれて β 相中への侵入 α 相が著るしくなる。一般に β 相中へ α 相の侵入が生じるとジルカロイは脆化する³⁾といわれているが、1000℃で処理した試料の侵入 α 相の著るしい酸化量12.3 mg/cm²のもの(Fig.18(a))であってもあまり脆化していない。これに対して、1200℃で処理した試料には α 相の侵入がほとんど見られないのに脆化が著るしい。このような組織と延性のずれは主に β 相の性質、つまり β 相中の酸素含有量に起因していると思われる¹¹⁾。Fig.11に水蒸気中または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℃付近から両雰囲気による硬度の

差が生じ、かつ温度が高くなるにつれてその差が広がっていく結果は上述の推論を裏付けるものである。なお、図中の大気中酸化した試料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。延性が酸素濃度に依存しているかどうかは、Fig.10 の反応温度 950°C の場合、延性は通常運転時中の被膜の有無に関係なく反応時間のみで決まるという結果が得られており、この結果から拡散による試料中の酸素濃度分布が延性を支配していると考えられる。さらにジルカロイの延性におよぼす酸素濃度分布を調べた著者ら¹²⁾の結果やFig.15 の破面観察で延性が β 相のみに依存している結果などからも、今後延性と酸素濃度分布との関係が明らかにされることが望ましい。

LOCAの安全審査は酸化反応を Baker - Just の式で計算をおこない最大酸化量が 15 % 以下であれば被覆管の脆化が防止されるものと仮定している。そこで、Fig.9 で得られた各試料につき、各反応温度毎に Baker - Justの式から計算される酸化量と実際の酸化量を横軸として延性を整理したのが Fig.20 である。評価上の最高温度 1200°C でも酸化量 15 % では約 1mm の変位が認められ、反応温度が下がるにつれて酸化量 15 % のときの変位は大きくなる。しかし、950°C の場合酸化量 10 % でも 0.2mm 程の変位しかなく、評価上の基準では矛盾するが、実際の LOCA時を考えれば酸化量 10 % の反応時間 75 分というような長い時間で、950°C の温度が続くことはないと考えられるから現在の基準で十分であると思われる。また、反応温度 1000°C の延性が他の反応温度と異なる傾向を示す原因として、ジルカロイと水蒸気との反応で生ずる水素が試料中に侵入し、侵入酸素による脆化にさらに水素による脆化が加えられたためであると考えられる¹³⁾。

X線マイクロアナライザーによる酸素分析からの酸素濃度変化は組織観察の結果と対応がほぼ認められるが、一部については組織観察のうえで侵入 α 相が見られないのに、酸素分析では高い酸素濃度が存在する。このような場合の解析は今後X線マイクロアナライザーによる分析精度を向上させることによって詳細な検討が可能になるものと思われる。X線マイクロアナライザーによる酸化被膜厚さ測定では、重量増加が多くなるにつれて、重量増加がすべて酸化被膜 (ZrO_2) になると仮定した計算値からのズレが大きくなる。この原因として、試料端面の研磨時に生ずるダレ以外に下地金属相への酸化侵入が重量増加とともに増加すること⁷⁾が考えられる。酸化被膜が厚くなるにつれて、 α 相の厚さも成長するが、この厚さは被膜の厚さの 0.36~0.38¹⁴⁾となるとされるが、反応時間の短い場合はほぼ 1 になるといわれる³⁾。Fig.13 および Fig.14 からでは、 α 相の厚さと被膜厚さはほぼ同程度である。 α 相厚さの測定はX線マイクロアナライザーおよび組織観察から求められた値がよい対応を示し、この関係から α 相と β 相界面における酸素濃度分析に対する今後の指針が得られるだろう。

5. 結 論

ジルカロイ-4 管を水蒸気中で加熱・酸化させて反応速度を求めるとともに酸化による延性の変化を測定して下記の結論を得た。

- (1) 反応温度 900°C および反応時間 60 分以内の反応温度 950°C においては、酸化反応は対数型を示し酸化重量は次式で与えられる。なお、原子炉運転中に生成される酸化被膜は高温酸化を遅くする効果を示す。

$$\begin{array}{l}
 900^{\circ}\text{C} \quad \left\{ \begin{array}{l} W (\text{mg}/\text{cm}^2) = -2.44 + 0.70 \ln t (\text{min.}) \quad (\text{被膜 : 有}) \\ W (\text{mg}/\text{cm}^2) = -2.39 + 0.76 \ln t (\text{min.}) \quad (\text{被膜 : 無}) \end{array} \right. \\
 950^{\circ}\text{C} \quad \left\{ \begin{array}{l} W (\text{mg}/\text{cm}^2) = -4.55 + 1.25 \ln t (\text{min.}) \quad (\text{被膜 : 有}) \\ W (\text{mg}/\text{cm}^2) = -3.68 + 1.19 \ln t (\text{min.}) \quad (\text{被膜 : 無}) \end{array} \right.
 \end{array}$$

- (2) 反応温度 1000~1200°C での反応は水蒸気流速によらず放物線型となり、さらに、原子炉運転中に形成される酸化被膜は高温酸化に全く影響を与えない。反応速度定数 K_p は

$$K_p = 6.60 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{41600}{RT}\right) \quad \left((\text{gmo}_2)^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sec} \right)$$

で与えられ、Baker - Just の値より全温度範囲で小さく、温度上昇とともにその差は広がっていく。

- (3) 水蒸気で酸化された試料の延性は酸化量の増加とともに低下していくが、同一酸化量の試料を比較した場合には、反応温度 1050°C 以上で酸化温度が低い場合の方が一般に脆化が少ない。
- (4) 反応温度 1000°C の試料では、酸化量 10 mg/cm² 以上で延性低下はそれほど起らずにはば一定の延性を示す。
- (5) 反応温度 950°C の場合には、原子炉運転中に形成される被膜をもつ試料の延性は、同一酸化量では被膜のない試料に比べむしろ低下するが、反応時間を考慮すれば被膜の存在によらず一定の延性低下が起る。また、この反応温度の試料の延性は、酸化量が 1000°C 以上の酸化量よりも極めて少ないにもかかわらず低下が激しい。
- (6) 所定の酸化量を得る場合に、低温で反応された試料では β 相中への侵入 α 相がより著るしい。しかし、低温反応材は侵入 α 相が存在するにもかかわらず延性の低下が少ない。
- (7) 水蒸気で酸化された試料の被膜厚さは酸化増量とともに直線的に増加するが、 α 相の厚さは被膜厚さの増加よりもゆるやかな増加を示す。

謝 辞

X線マイクロアナライザー分析に御協力いただいた島津製作所の方々、とくに測定に多大な尽力と御助言をいただいた若林忠男氏、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。

References

- (1) Kawasaki S., Furuta T. and Hashimoto M. : JAERI-M 6181 (1975)
- (2) Baker L. and Just L.C. : ANL-6548 (1962)
- (3) Hobson D. O. and Rittenhous P.L. : ORNL-4758 (1972)
- (4) Homma K. et al. : 1974 Joint Meeting on Nuclear Fuels & Materials
Nuclear Chemistry & Chemical Engineering & Nuclear
Health Physics (Atomic Energy Society of Japan)
B-7 (1974)
- (5) Johnston W.V. : private communication
- (6) Leistikow S. et al. : KFK-2195 (1975)
- (7) Ikeda S., Ito G. and Ohashi S. : J. Metals of Japan 39 (1975) 710
- (8) For examples, Hessen J.C. et al. : ANL-7609 (1970)
- (9) Klepfer D.H.H. : APED-5454 (1968) (cf. ref. 10)
- (10) For examples, Scatena G. J. : CREST Special Meeting on the Safety
of Water Reactor Fuel Element (1973)
- (11) Suzuki M. : JAERI-M 6538 (1976)
- (12) Furuta T., Hashimoto M. and Kawasaki S. : JAERI-M 6182 (1975)
- (13) Homma K. et al. : JAERI-M (to be published)
- (14) Rosa C. J. : J. Less-Common Metals 16 (1968) 173

Table 1 Chemical composition of Zircaloy - 4

| Element | Sn | Fe | Cr | Fe+Cr+Ni | Al | B | Cd | Co | Cu | Hf | Mn | Si |
|-------------|--------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|--------|--------|---------|--------|
| Content(%b) | 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(%b) | 0.0010 | <0.0010 | <0.00035 | <0.0010 | <0.0020 | <0.0005 | <0.0005 | 0.0080 | 0.1280 | 0.0020 | 0.0018 | Bdl. |

JAERI - FRUJ - 12

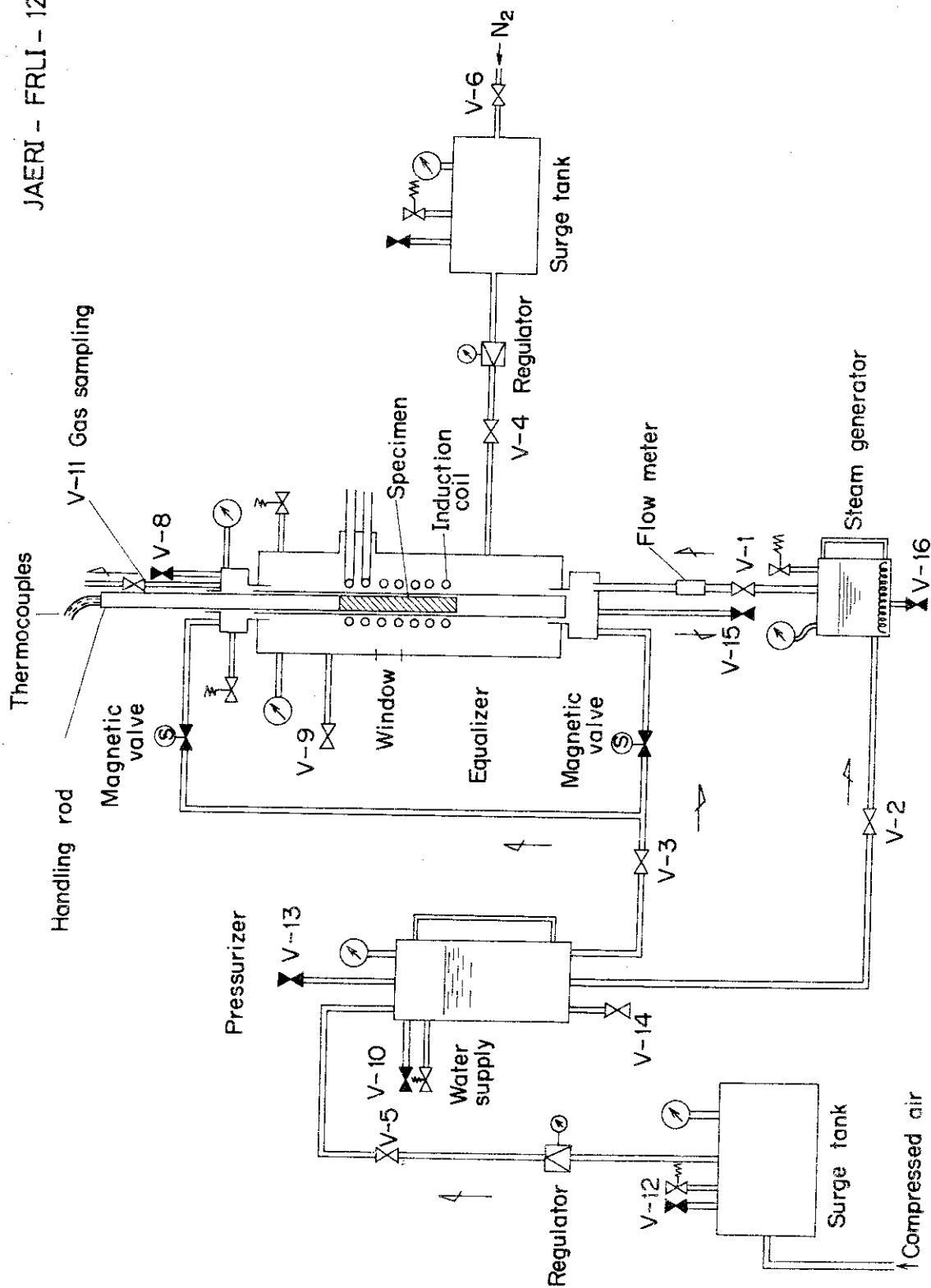


Fig. 1 Apparatus for Zircaloy - Steam Reaction

JAERI - FRL3 - 21

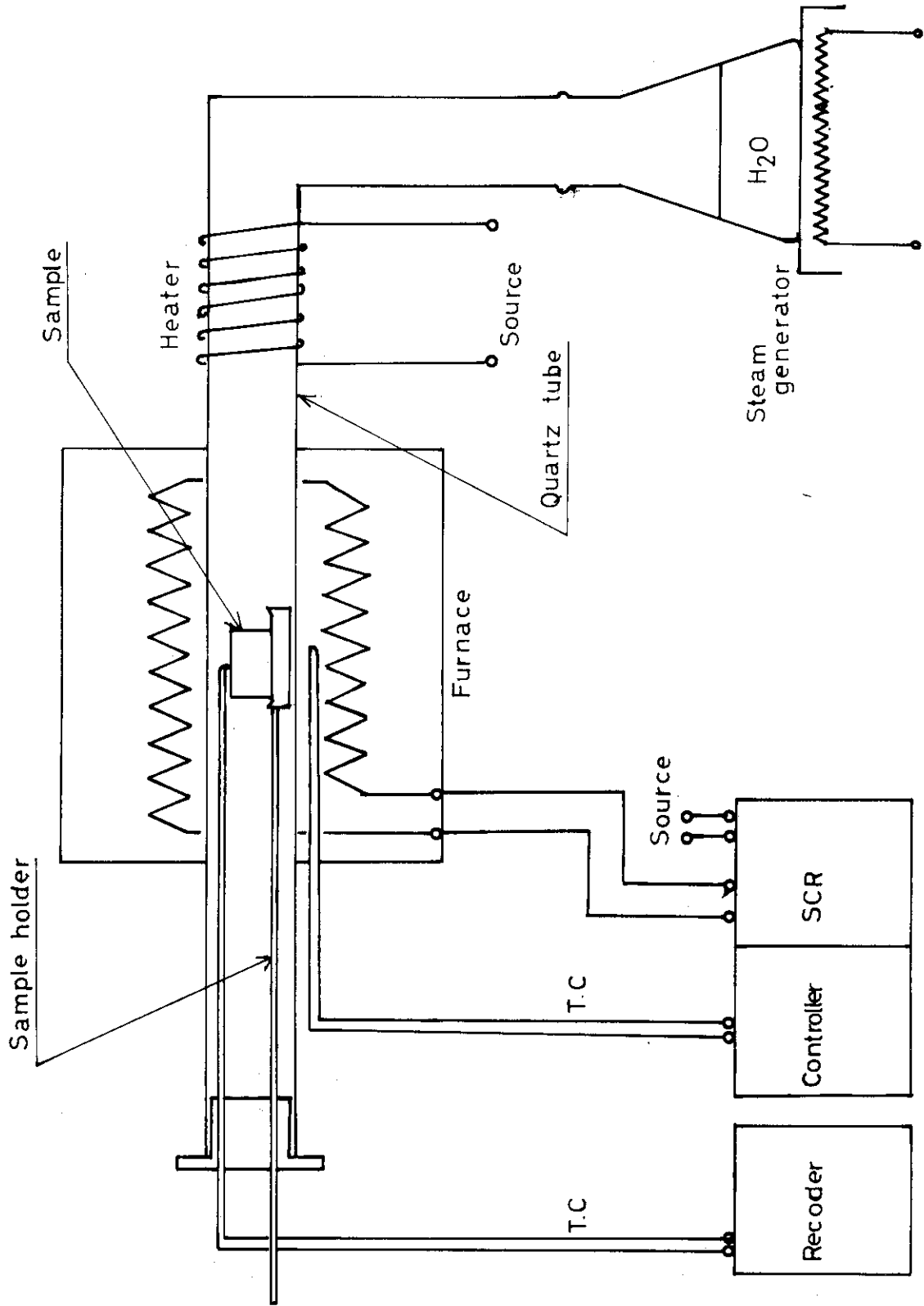


Fig. 2 Apparatus for Zircaloy - Steam Reaction

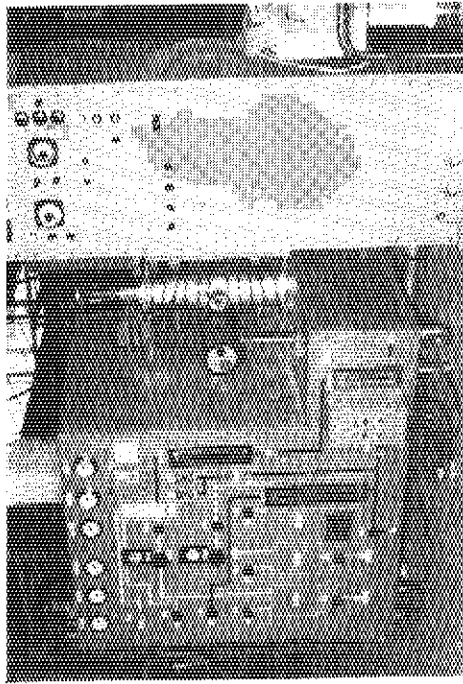
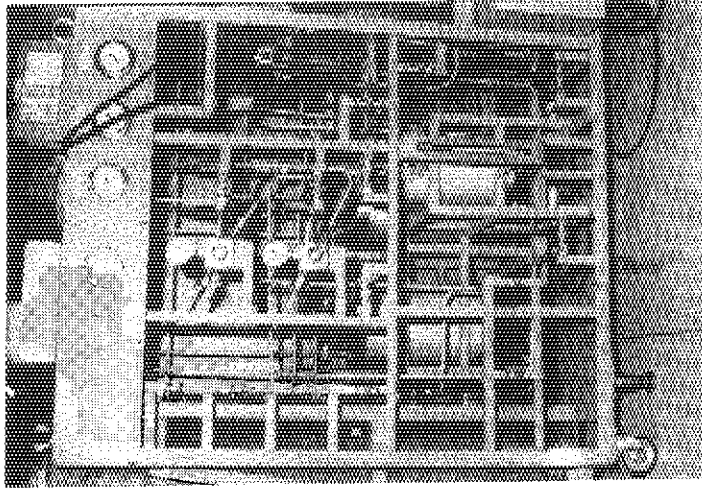


Fig. 3 Aparatus for Zircaloy-Steam reaction (induction heating method)

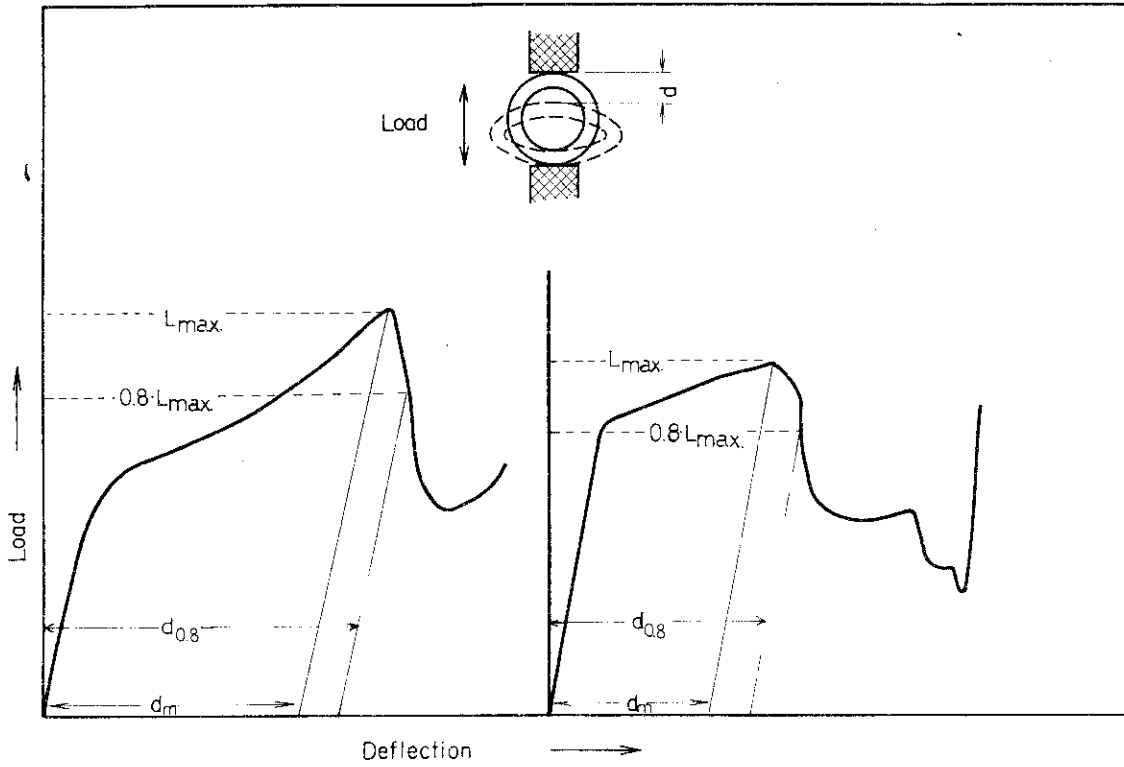


Fig. 4 Ring Compression Test

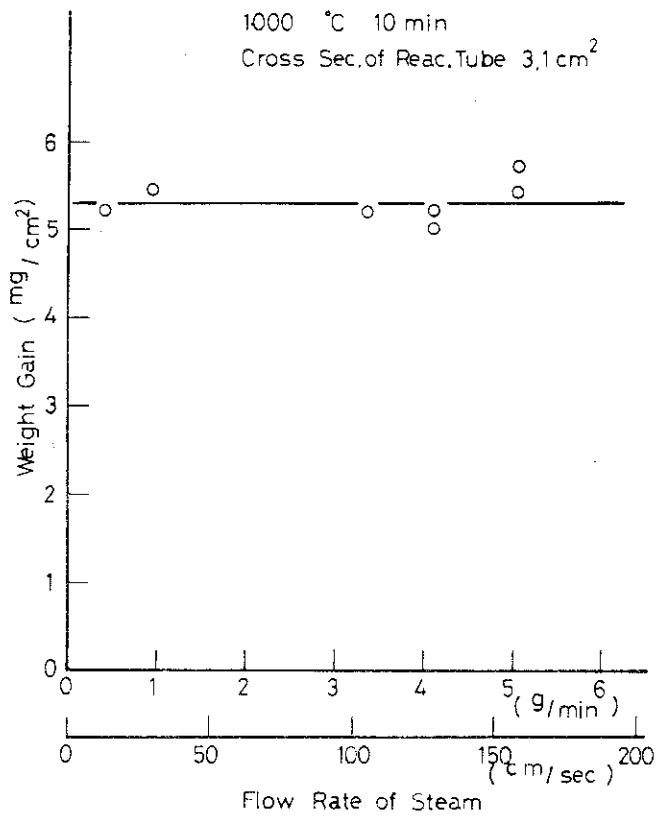


Fig. 5 Weight Gain of Zircaloy-4 vs. Flow Rate of Steam.

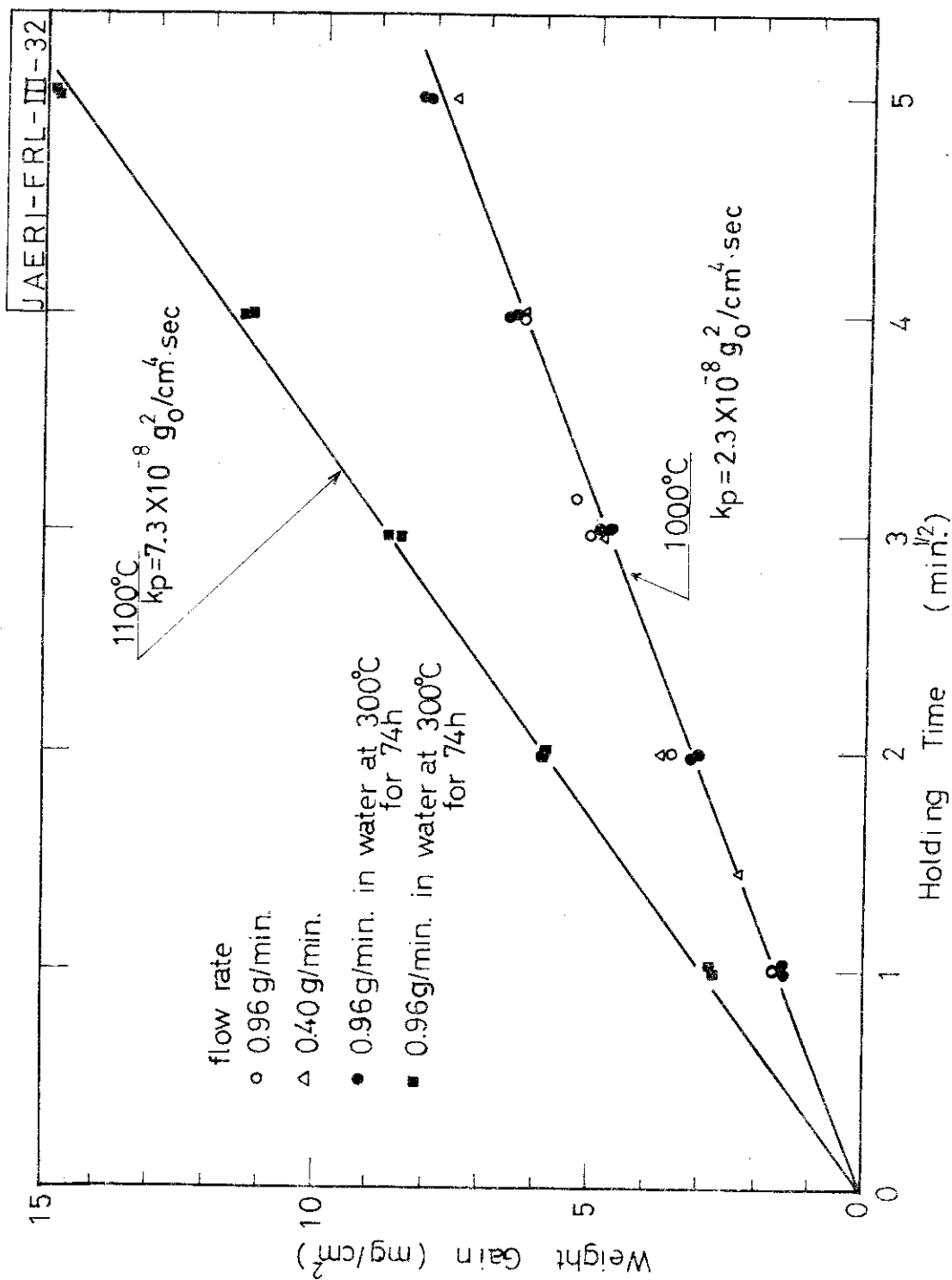


Fig. 6 Oxidation of Zircaloy-4 as a Function of Holding Time in 1000°C and 1100°C Steam

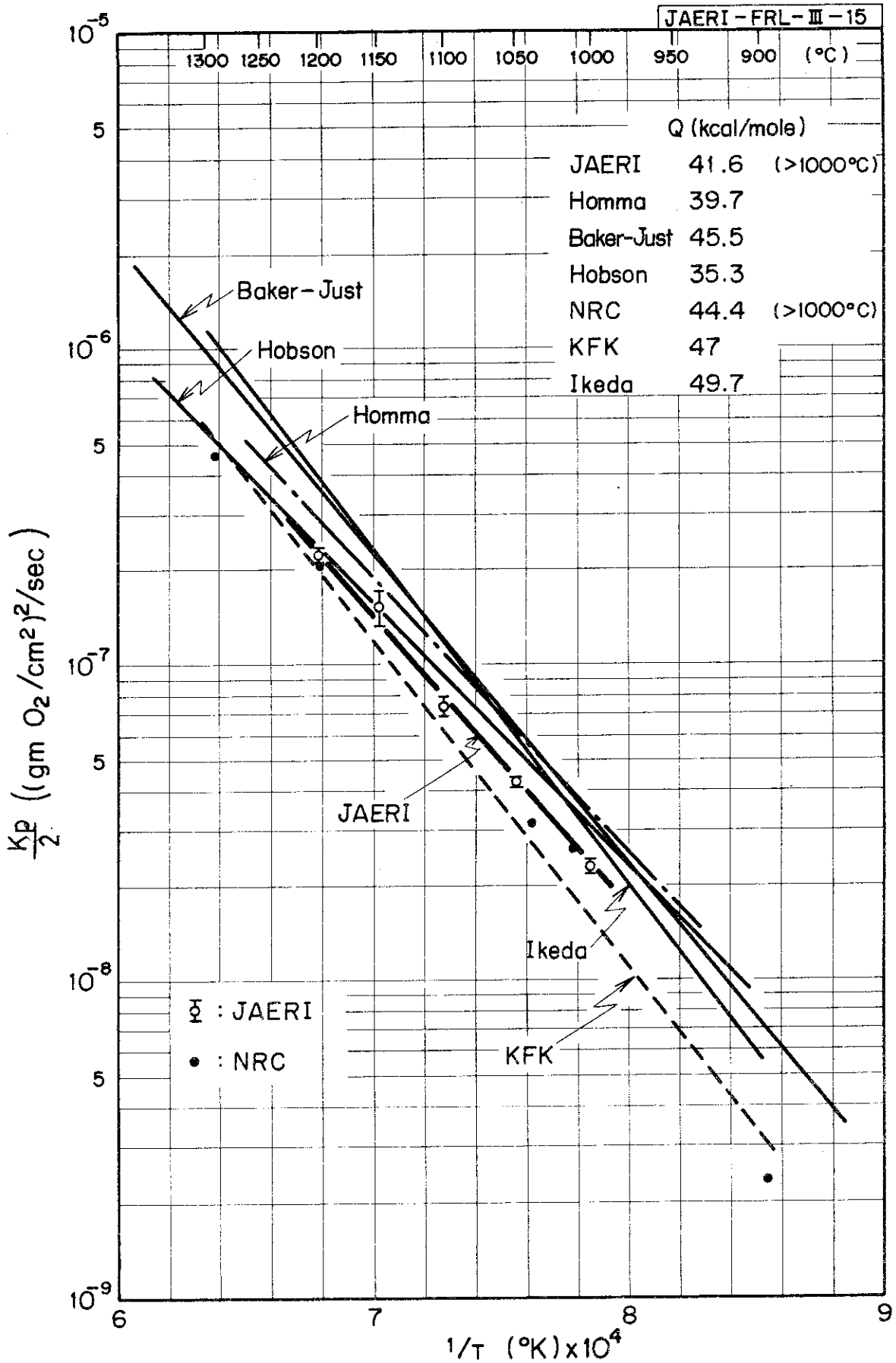


Fig. 7 Zircaloy-steam reaction rate

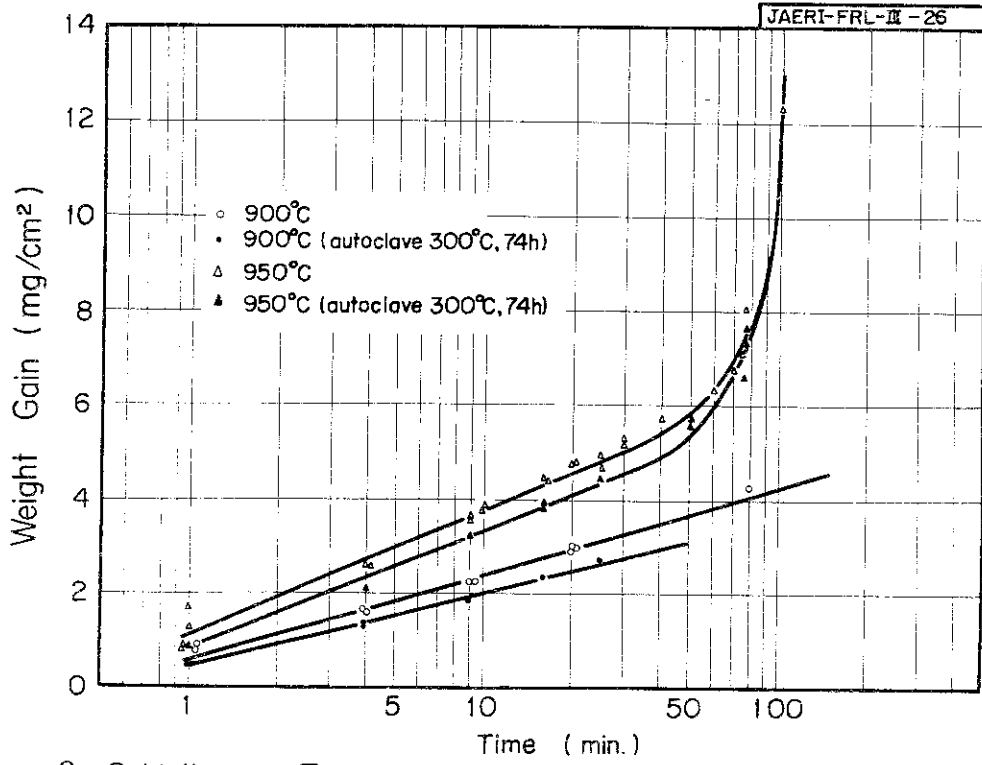


Fig. 8 Oxidation of Zircaloy-4 as a Function of Holding Time in 900°C and 950°C Steam

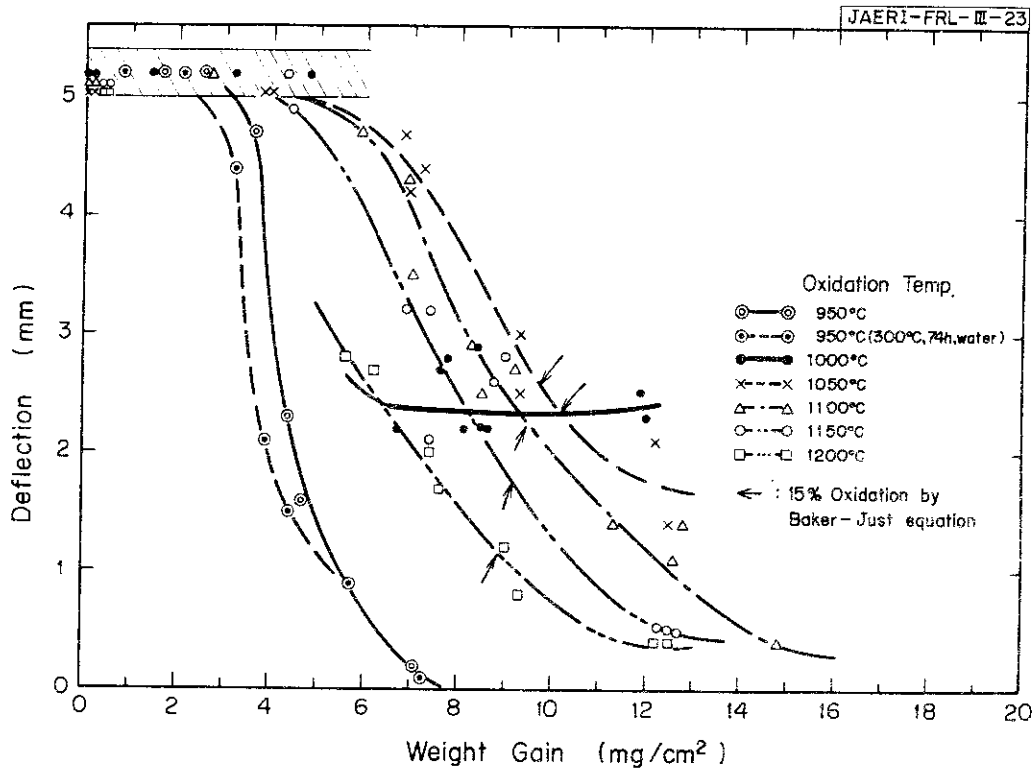


Fig. 9 Ductilities of Steam Reacted Zircaloy-4 Tubes as Functions of Reacted Amounts and Reacted Temperatures (Test Temp: 100°C)

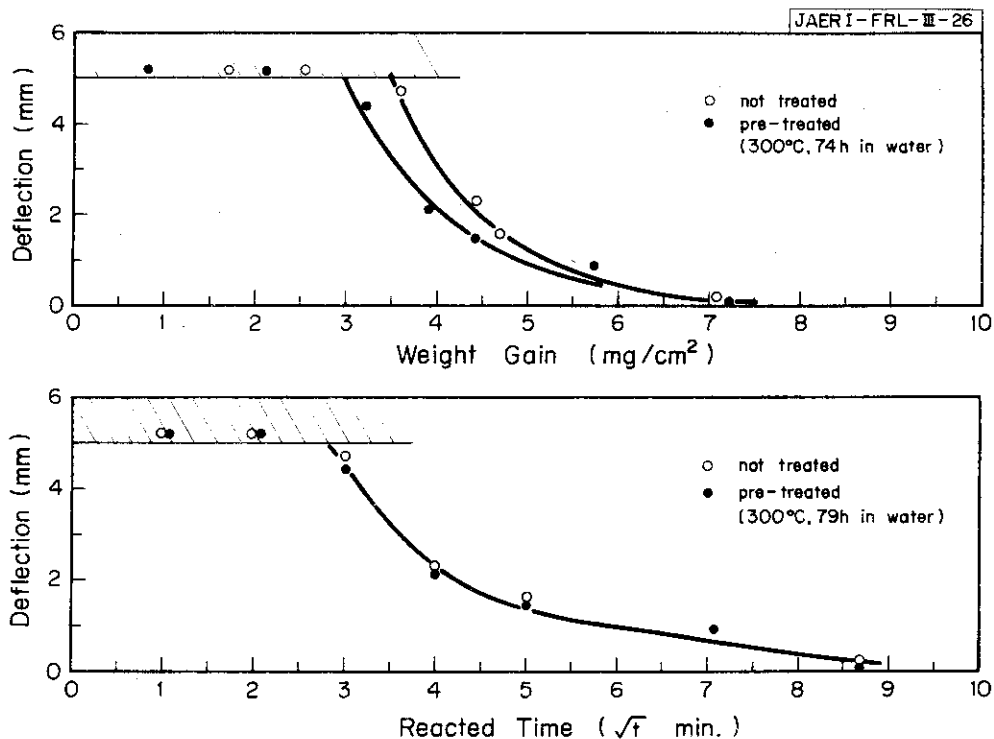


Fig. 10 Ductilities of Steam Reacted Zircaloy-4 Tubes as Functions of Reacted Amounts and Reacted Time at 950°C (Test Temp.:100°C)

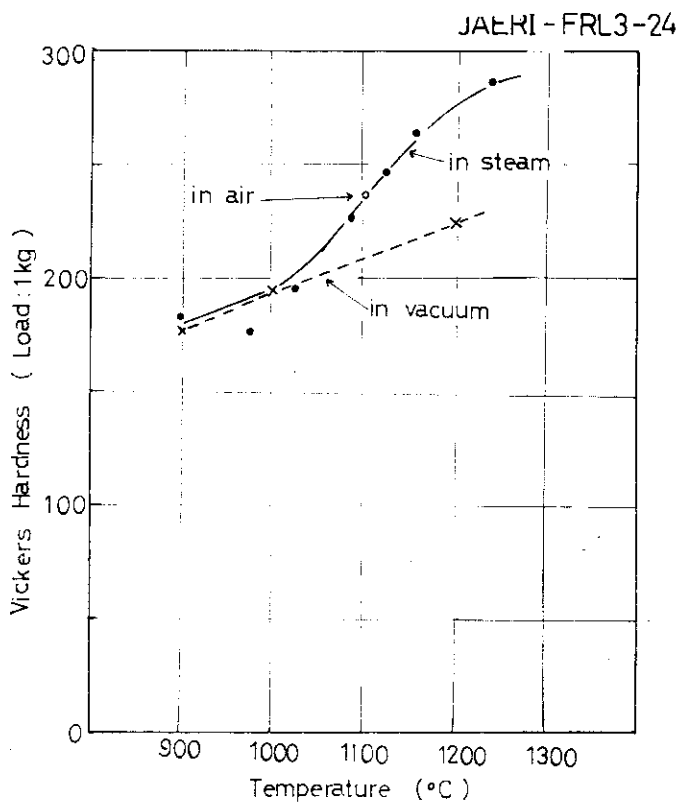


Fig. 11 Room Temperature Midwall Hardness Zry-4 Tube Heated in Steam, Vacuum and Air for 10 min.

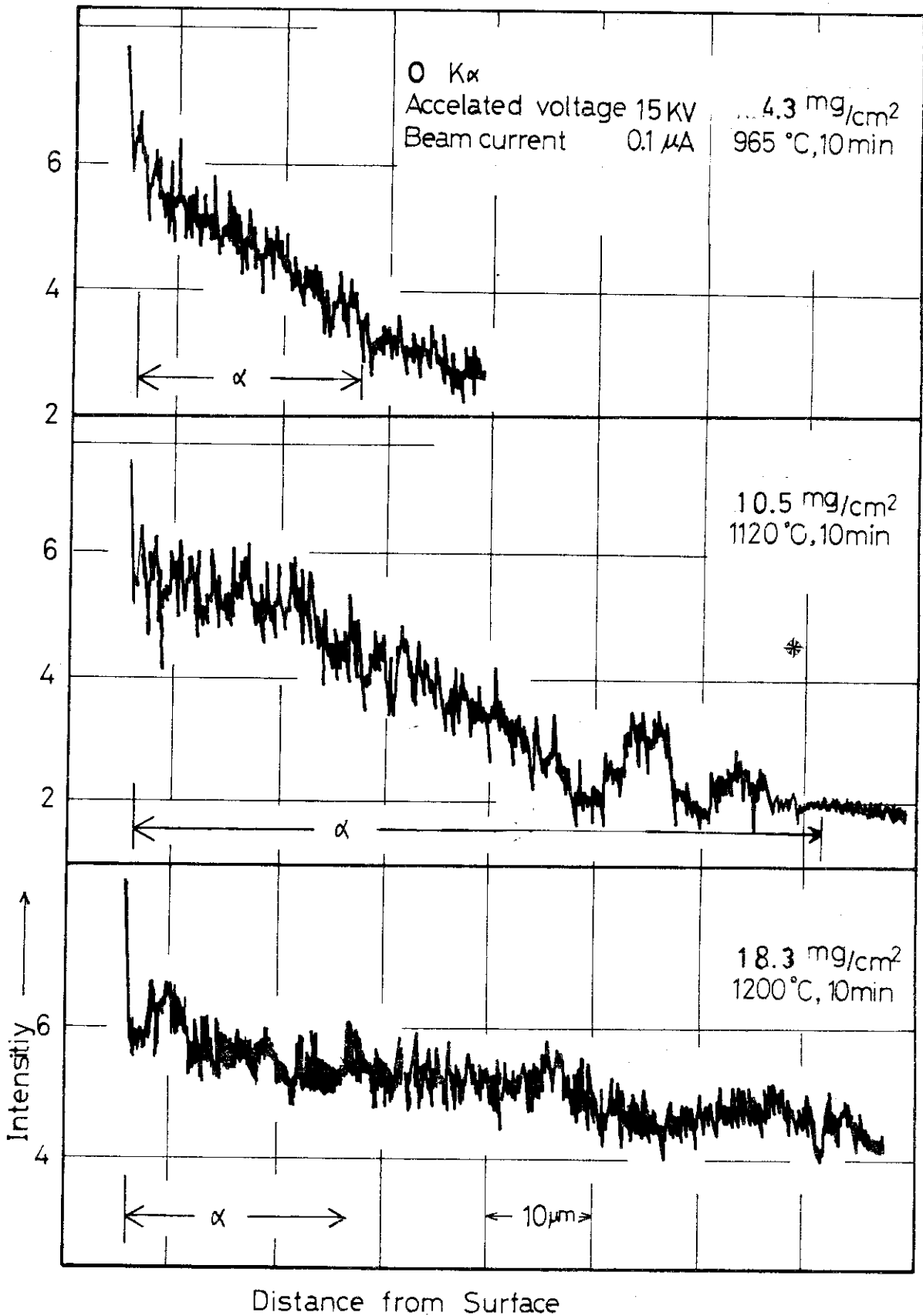


Fig. 12-1 Penetration of Oxygen in Zircaloy-4 Heated in Steam

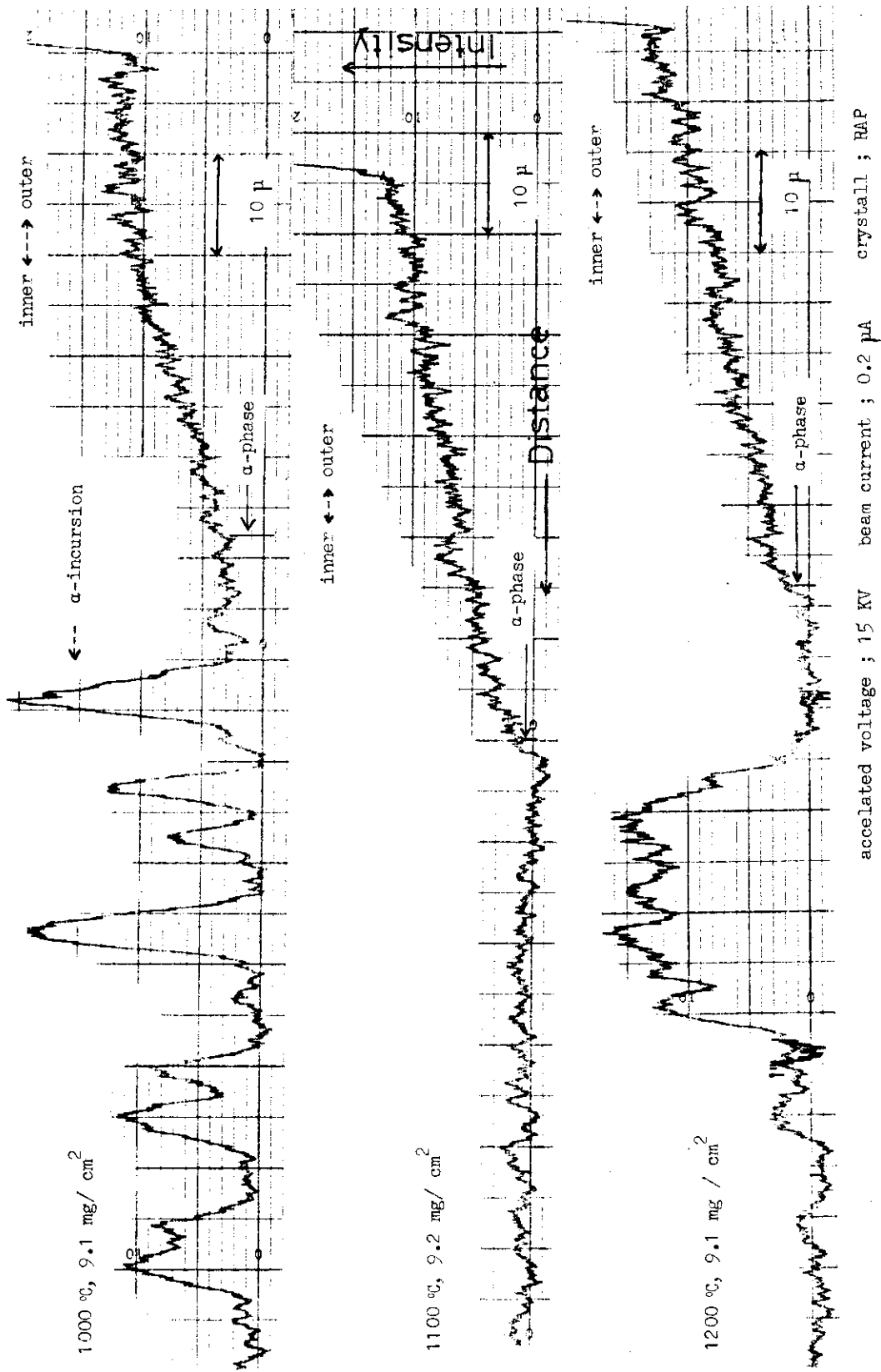


Fig. 12-2 Penetration of oxygen in zircaloy-4 heated in steam

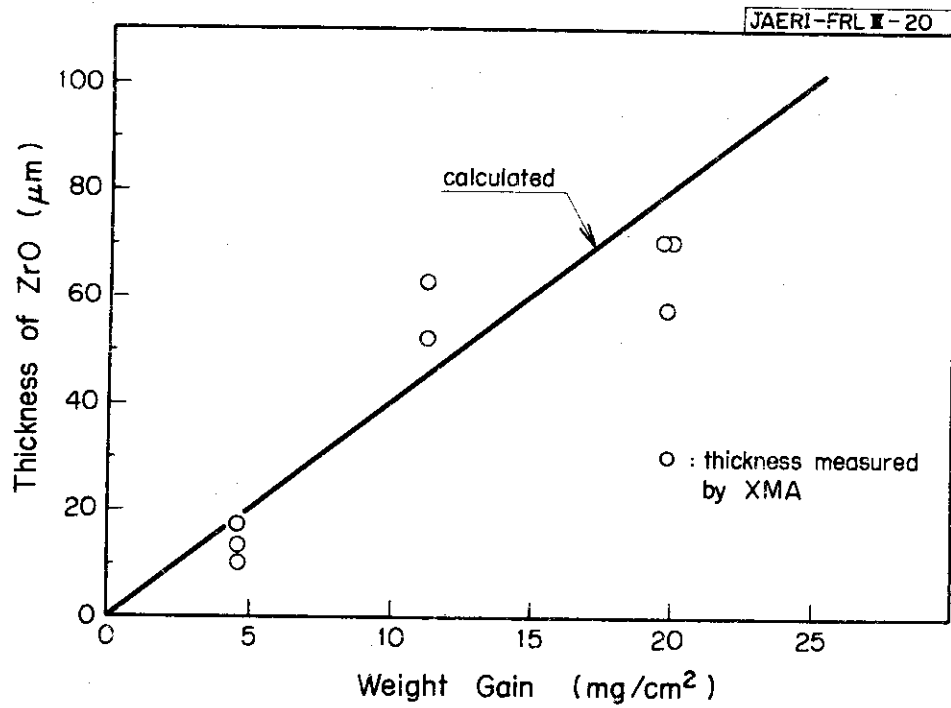


Fig. 13 Thickness of ZrO_2 vs. Weight Gain of Zircaloy-4 heated in Steam

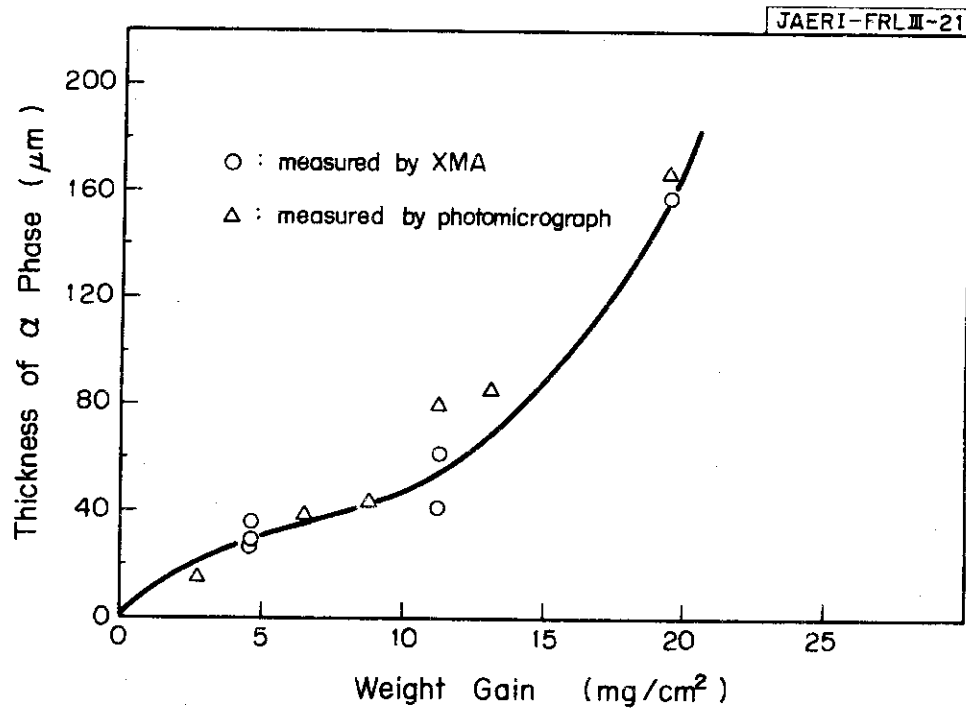


Fig. 14 Thickness of α Phase vs. Weight Gain of Zircaloy-4 heated in Steam

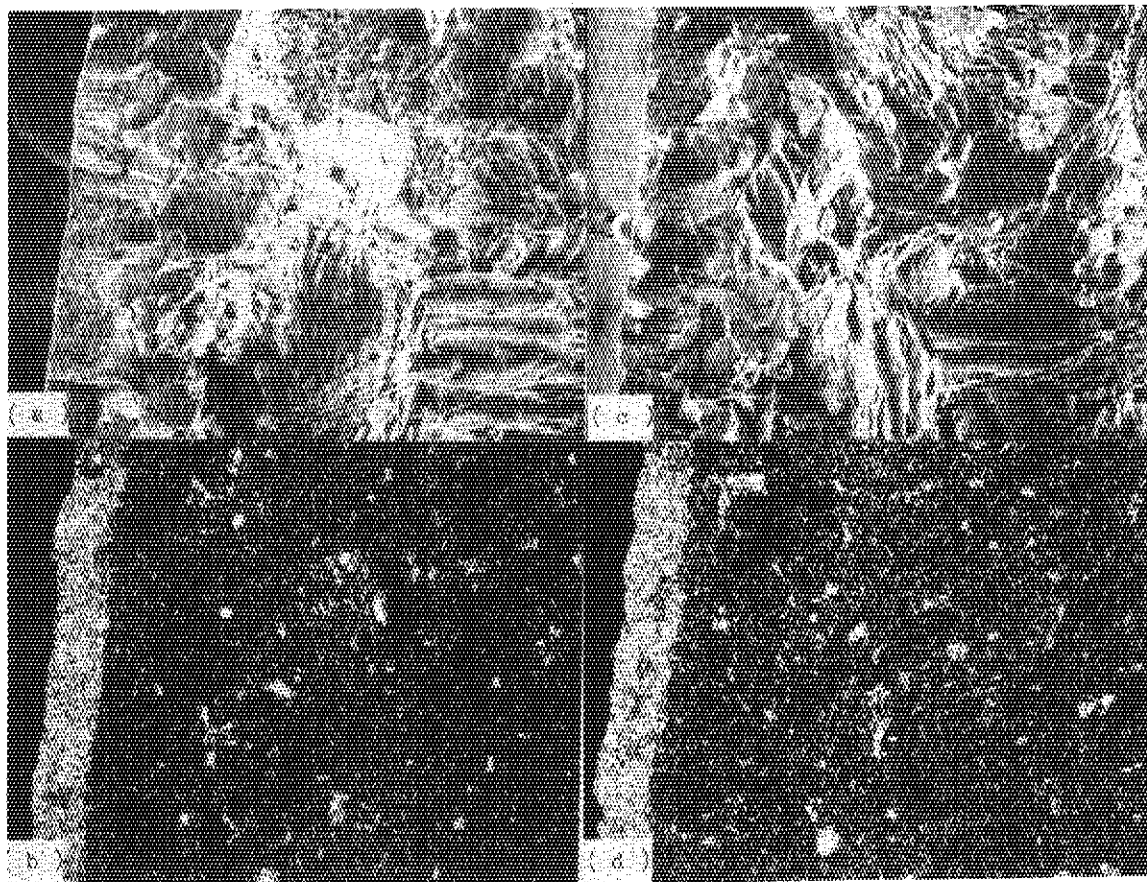


Fig. 15 Oxygen distribution maps for steam reacted Zircaloy-4
 oxidation ... 1150 °C, 5.5 min.

50 μ

ring compression test temperature ... 100 °C

- (a) , (c) secondary electron images
- (b) $O_{K\alpha}$ image at the same area of (a)
- (d) $O_{K\alpha}$ image at the same area of (c)

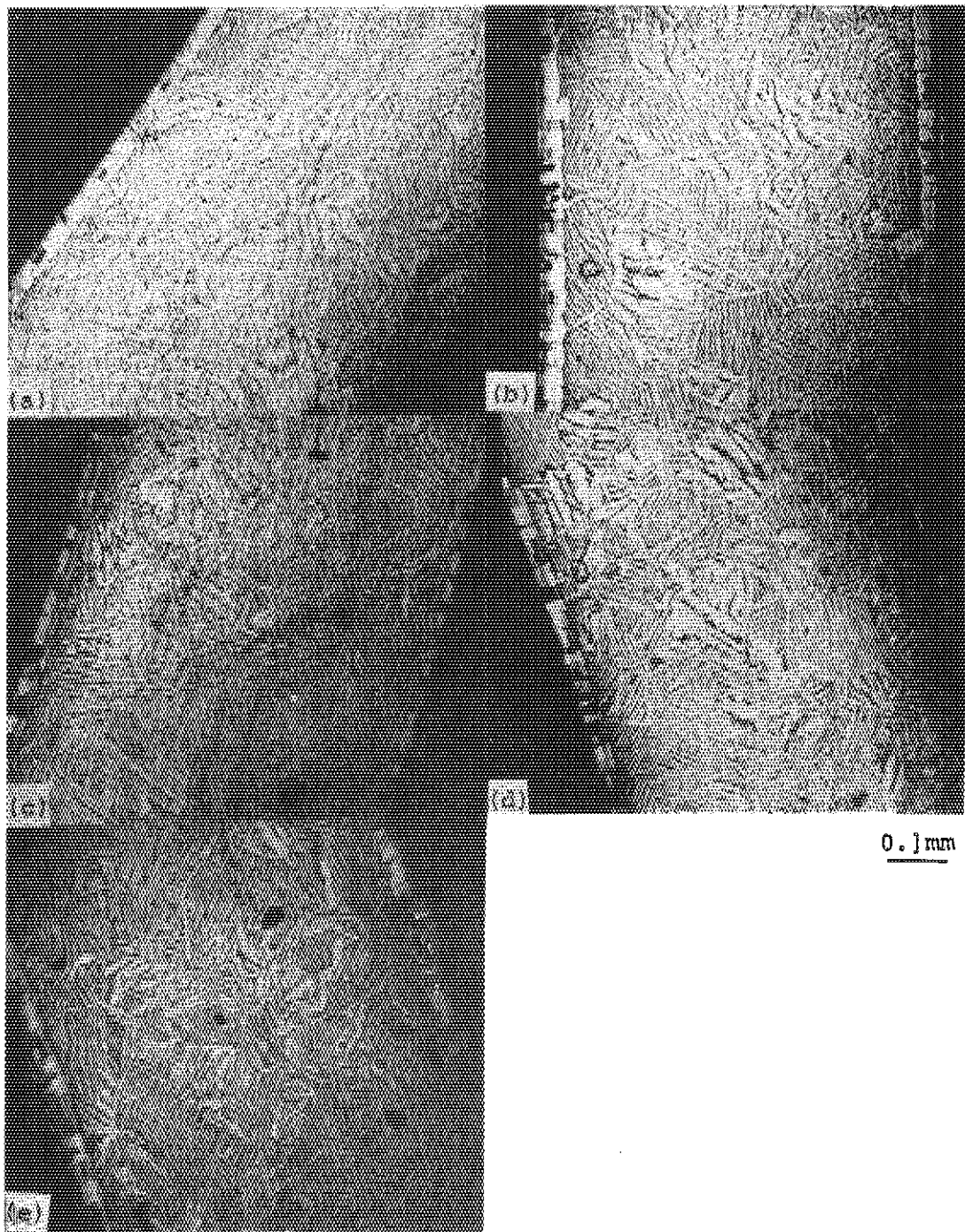


Fig. 16 Photomicrographs of Oxidized Zircaloy-4 Heated in Steam.

(weight gain ; 7.0 mg/cm^2)

(a); 1000°C , 17 min. (b); 1050°C , 8 min. (c); 1100°C , 5 min.
 (d) 1150°C , 3 min. (e) 1200°C , 2 min.

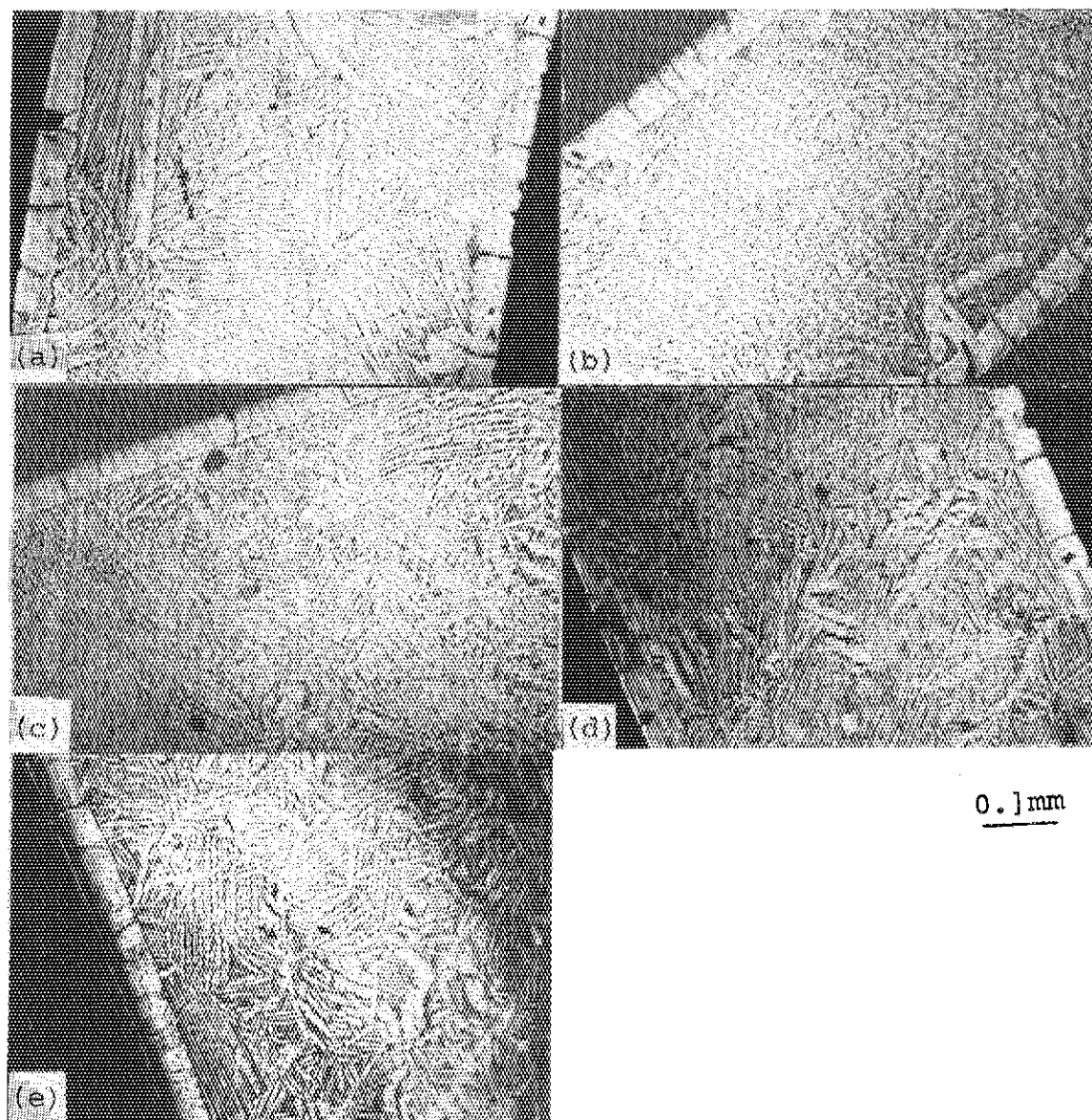


Fig. 17 Photomicrographs of Oxidized Zircaloy-4 Heated in Steam.

(weight gain ; 9.1 mg/cm^2)

(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.

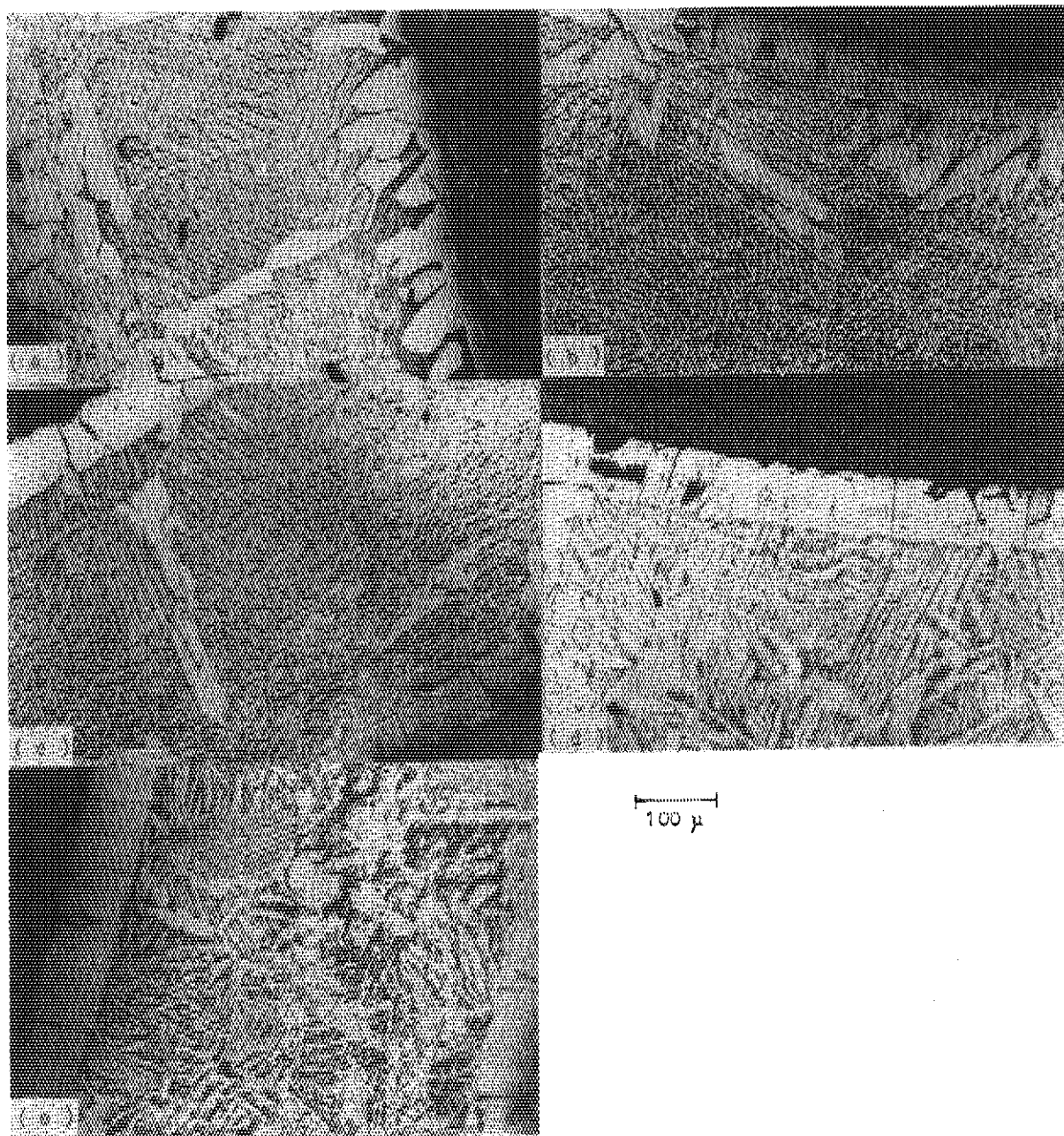
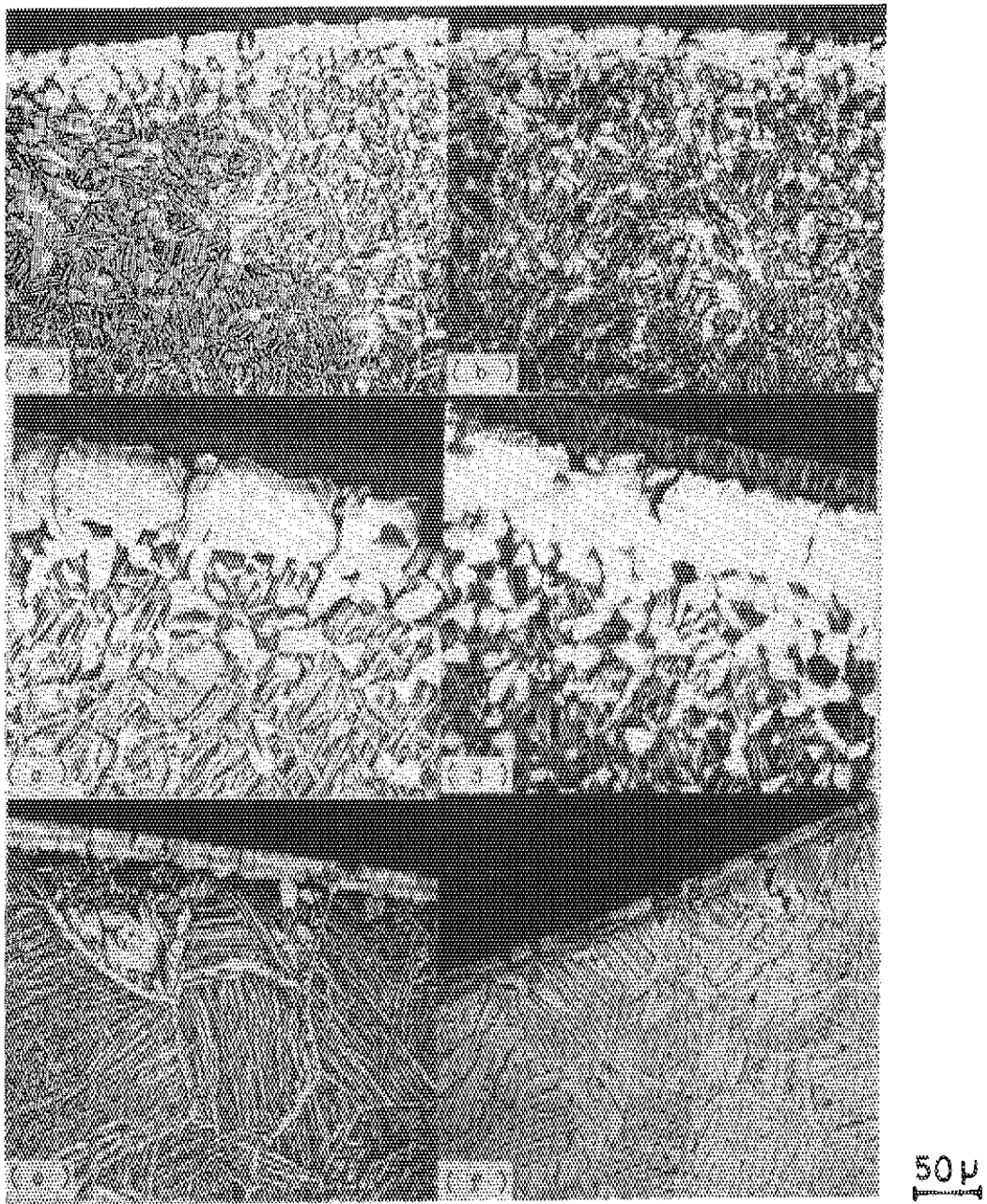


Fig. 18 Photomicrographs of Oxidized Zircaloy-4 Heated in Steam.
 (weight gain ; 12.3 mg/cm^2)
 (a); $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 53 min, (b); $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, 32 min, (c); $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 17 min,
 (d); $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 9 min, (e); $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, 6.5 min.



(a) ; 950 °C, 9 min., pre-oxidized, 3.2 mg/cm² (b) ; 950 °C, 9 min., 10 mg/cm²
 (c) ; 950 °C, 75 min., pre-oxidized, 7.0 mg/cm² (d) ; 950 °C, 75 min., 7.0 mg/cm²
 (e) ; 1000 °C, 4 min., pre-oxidized, 3.5 mg/cm² (f) ; 1000 °C, 4 min., 3.5 mg/cm²
 pre-oxidized ; 300 °C, 74 h, in water

Fig. 19 Effect of pre-oxidized film on high temperature oxidation for Zircaloy-4

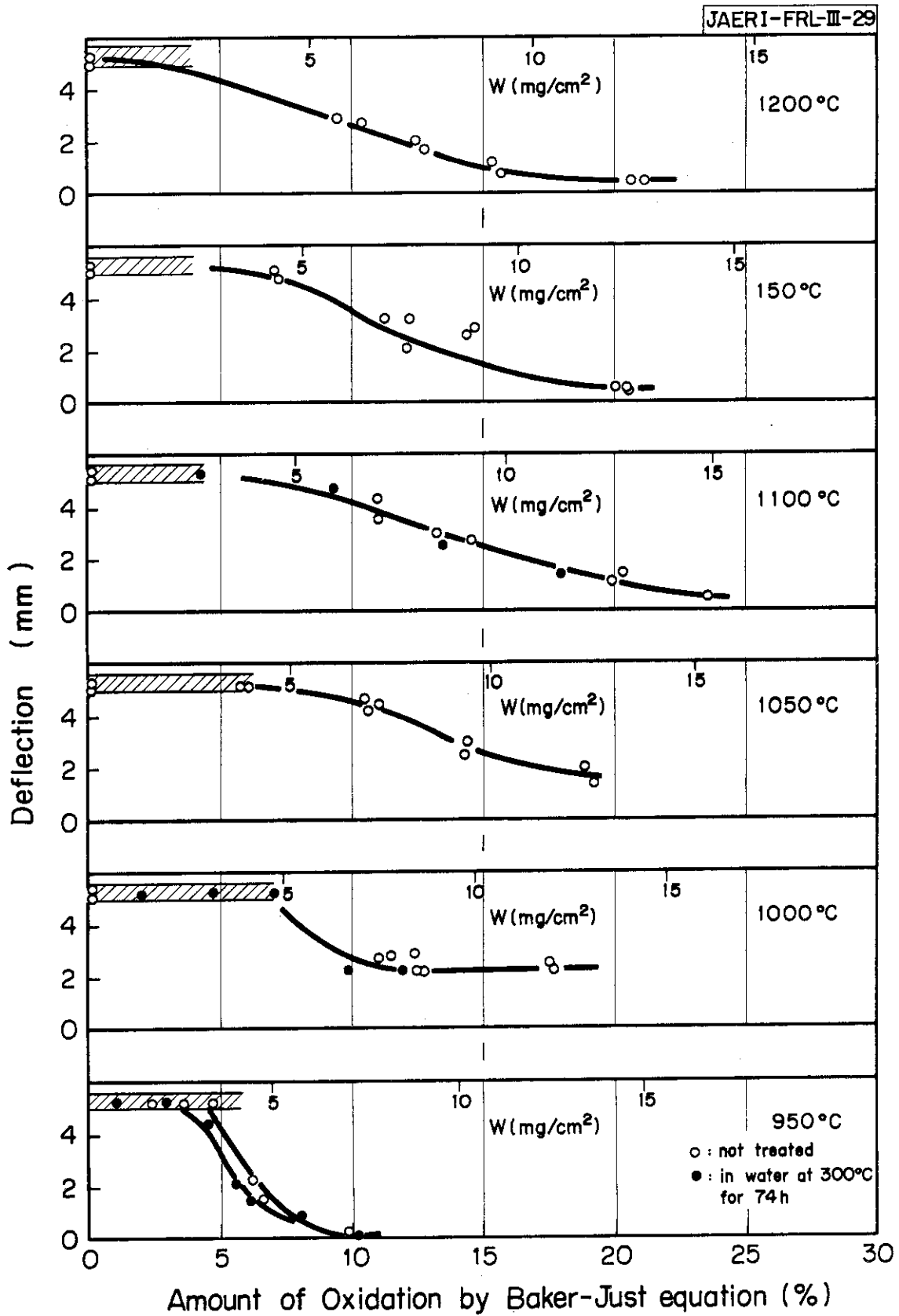


Fig. 20 Ductilities of steam reacted Zircaloy-4 tubes as reacted amounts and reacted temperature (Test Temp. : 100°C)
 W : weight gain (mg/cm²)