

JAERI-M
6602

LOCA時におけるジルカロイ被覆管
内面酸化の挙動

1976年6月

本間功三^{*}・橋本政男・吉田照夫・大友 隆・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時におけるジルカロイ被覆管内面酸化の挙動

日本原子力研究所東海研究所安全工学部
本間功三^{*}・橋本政男・古田照夫・大友 隆
川崎 了
(1976年6月3日受理)

軽水炉の冷却材喪失事故におけるジルカロイ被覆管の内面酸化挙動を模擬するために、滞留水蒸気雰囲気下でジルカロイ-水蒸気反応実験を行った。

滞留水蒸気中での酸化反応量は水蒸気流中で酸化させた場合より著しく減少した。

滞留水蒸気との反応によって酸化した試料の延性は、リング圧縮試験によって調べた。水蒸気流中で同一温度、同一時間酸化させた試料と比べると、延性は著しく低下した。滞留水蒸気中で酸化させた試料には水素がかなり吸収されていたが、水蒸気流中で酸化させた試料には水素はほとんど含まれていなかった。

従って、滞留水蒸気にさらされる場合の酸化挙動は、酸化反応量は減少するが延性は水素の吸収があるために低下することがわかった。

* 三菱原子力工業(株)

Behavior of Inner Surface Oxidation of the Zircaloy
Cladding Tube in a Loss-of-Coolant Accident

Kozo HONMA*, Masao HASHIMOTO, Teruo FURUTA
Takashi OTOMO and Satoru KAWASAKI

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

(Received June 3, 1976)

In simulation of inner surface oxidation of the fuel cladding in a LOCA, oxidation of the zircaloy cladding in stagnant steam has been studied. Weight gain of the oxidized specimen in stagnant steam is less than that of the oxidized specimen in flowing steam. Ring compression test shows, however, that ductility loss of the oxidized specimen in stagnant steam is more than that of the oxidized specimen in flowing steam despite its less oxidation. The oxidized specimen in stagnant steam absorbs hydrogen but the oxidized specimen in flowing steam doesn't. The ductility is decreased with the hydrogen content.

* Permanent address: Research & Engineering Laboratory,
Mitsubishi Atomic Power Ind., Inc. Saitama Japan

目 次

| | |
|-------------|---|
| 1 緒 言 | 1 |
| 2 方 法 | 1 |
| 3 結 果 | 2 |
| 4 考 察 | 3 |
| 5 結 論 | 5 |

1 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故において、燃料被覆管が温度上昇に伴い破裂した場合の管内面の酸化挙動は安全性評価上重要である。しかしながら内面酸化に関する報告^{1)~8)}は非常に少なく、今後データの蓄積が望まれる。

内面酸化を評価する際は、破裂した管内面の雰囲気を考慮すべきで、破裂開口部が小さい場合、管内面は水蒸気の流れのない滞留した雰囲気にさらされると考えられる。古田ら⁽¹⁾は破裂部面積が小さい場合管内面の酸化膜は外面の酸化膜より厚くなっていたと報告している。

従って現在の安全評価指針では、内面酸化を外面酸化と同等に扱うこととしているが、滞留水蒸気雰囲気下での内面酸化挙動と外面の水蒸気流中での酸化挙動の相異を調べる必要があろう。本研究では、被覆管内面酸化を模擬した滞留水蒸気とジルカロイ管の酸化挙動を調べ、さらに、酸化後の試料の機械的性質についても調べた。

2 方 法

実験に用いた試料はPWR用ジルカロイ-4被覆管で外径10.7 mm内径9.7 mmの管から15 mmの長さに切り出したものである。管の組成をTable 1に示す。滞留水蒸気とジルカロイ管との反応装置の概略図をFig. 1に示す。実験方法は先ず反応装置内を真空に引き、水タンクから1 gの水を装置に注入した後加熱した。酸化温度は950°Cから1200°Cで保持時間は3分から30分である。反応させた後試料を放冷し反応前と後との重量変化から酸化反応量を求めた。

試料の延性はリング圧縮試験で求めた。延性の評価は、荷重-変位曲線で荷重が最大荷重を経て最大値の80%に落ち込む迄のクロスヘッドの移動距離で求めた。リング圧縮試験に用いたのはインストロン型引張り圧縮試験機で、圧縮速度は20 mm/min、試験温度は100°Cで雰囲気は大気である。一部の試料については試験については試験温度200°C、300°Cでも試験した。

試料の組織観察は機械研磨後、HF : HNO₃ : グリセリン = 2 : 1 : 6 の容積比の混合液で腐食して行った。一部の試料は、試料の水素吸収の影響を見るために、H₂O₂ : HNO₃ : HF = 30 : 3 : 1 の容積比の混合液で腐食した。硬度はマイクロビックカース硬度計を用いて測定した。一部の試料については、ガス分析法を用いて試料に吸収された水素量をまた、X線マイクロアナライザーを用いて酸素濃度分布をそれぞれ測定し、また酸化被膜同定のためにX線回折を行った。

なお、水蒸気流雰囲気下での酸化挙動との比較のためFig. 2に示す装置で、酸化条件(温度・時間)を同一にして酸化実験を行った。この場合の水蒸気流量は毎分5 gで水蒸気の流速は1000 cm/secの酸化温度で約160 cm/secである。

1 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故において、燃料被覆管が温度上昇に伴い破裂した場合の管内面の酸化挙動は安全性評価上重要である。しかしながら内面酸化に関する報告^{1)~3)}は非常に少なく、今後データの蓄積が望まれる。

内面酸化を評価する際は、破裂した管内面の雰囲気を考慮すべきで、破裂開口部が小さい場合、管内面は水蒸気の流れのない滞留した雰囲気にさらされると考えられる。古田ら⁽¹⁾は破裂部面積が小さい場合管内面の酸化膜は外面の酸化膜より厚くなっていたと報告している。

従って現在の安全評価指針では、内面酸化を外面酸化と同等に扱うこととしているが、滞留水蒸気雰囲気下での内面酸化挙動と外面の水蒸気流中での酸化挙動の相異を調べる必要があろう。本研究では、被覆管内面酸化を模擬した滞留水蒸気とジルカロイ管の酸化挙動を調べ、さらに、酸化後の試料の機械的性質についても調べた。

2 方 法

実験に用いた試料はPWR用ジルカロイ-4被覆管で外径10.7 mm 内径9.7 mm の管から15 mm の長さに切り出したものである。管の組成をTable 1に示す。滞留水蒸気とジルカロイ管との反応装置の概略図をFig. 1に示す。実験方法は先ず反応装置内を真空に引き、水タンクから1 g の水を装置に注入した後加熱した。酸化温度は950°Cから1200°Cで保持時間は3分から30分である。反応させた後試料を放冷し反応前と後との重量変化から酸化反応量を求めた。

試料の延性はリング圧縮試験で求めた。延性の評価は、荷重-変位曲線で荷重が最大荷重を経て最大値の80%に落ち込む迄のクロスヘッドの移動距離で求めた。リング圧縮試験に用いたのはインストロン型引張り圧縮試験機で、圧縮速度は20 mm/min, 試験温度は100°Cで雰囲気は大気である。一部の試料については試験については試験温度200°C, 300°Cでも試験した。

試料の組織観察は機械研磨後、HF : HNO₃ : グリセリン = 2 : 1 : 6 の容積比の混合液で腐食して行った。一部の試料は、試料の水素吸収の影響を見るために、H₂O₂ : HNO₃ : HF = 30 : 3 : 1 の容積比の混合液で腐食した。硬度はマイクロビックカース硬度計を用いて測定した。一部の試料については、ガス分析法を用いて試料に吸収された水素量をまた、X線マイクロアナライザーを用いて酸素濃度分布をそれぞれ測定し、また酸化被膜同定のためにX線回折を行った。

なお、水蒸気流雰囲気下での酸化挙動との比較のためFig. 2に示す装置で、酸化条件（温度・時間）を同一にして酸化実験を行った。この場合の水蒸気流量は毎分5 g で水蒸気の流速は1000 cm/sec の酸化温度で約160 cm/sec である。

3 結 果

滞留水蒸気雰囲気下における酸化反応量と保持時間の関係をFig. 3に示す。酸化反応量は、吸収した酸素が全て化学量論的に ZrO_3 になるとして、それに反応した単位面積当たりのジルコニウム量で表わしている。なお、酸化温度、保持時間が同一条件でも反応量にバラツキがあり、プロットした点はその平均値である。950°Cから1200°Cまでの酸化温度における滞留水蒸気中での酸化反応量は、流れのある場合に比べ著しく減少した。また、水蒸気流れのある場合反応速度はparabolic rate lawになるが、^{(3)～(6)}滞留水蒸気中ではparabolic rate lawにならなかった。酸化反応量と酸化膜の厚さの関係は水蒸気流中での挙動と異なった関係を示した。Fig. 4は滞留水蒸気中で1000°C、10 min酸化させた試料の酸化增量と酸化膜の厚さの関係を示している。酸化量が少ないものは酸化被膜の厚さにバラツキがある。Fig. 5に示すように、薄い酸化膜は通常水蒸気流中で見られるような密な酸化膜であったが、厚い酸化膜は多孔質で粗な組織であった。Fig. 5に示した試料の酸化膜をX線回折（35KV, 40μA）で同定した結果、Fig. 6に示したように粗な酸化膜にはmonoclinic型 ZrO_3 以外にtetragonal型 ZrO_3 と ZrO が混在していたが、密な酸化膜にはmonoclinic型 ZrO_3 しか存在していないことが判った。950°Cで酸化させた試料は水蒸気流中で酸化させた場合より若干酸化膜の厚さは減少していた。1050°Cで酸化させた試料の酸化膜の厚さは水蒸気中の試料より薄かったが、僅かながら多孔質で酸化膜を形成してたものがあった。

1100°C以上で酸化させた試料は僅かに酸化膜が形成されているだけであった。

滞留水蒸気中で酸化させた試料の延性をFig. 7～Fig. 12に各酸化温度毎に示した。なお図中には水蒸気流中で酸化させた試料の延性も併せて載せてある。1000°C以上の酸化温度では、保持時間が同じでも延性は著しく低下し、酸化反応量を同一にしても延性は低下することが判った。なお、1000°Cにおいて反応装置内に注入した水が10g, 20gの場合の試料は水蒸気流中に近い延性を持った。また、Fig. 8, 9に示したように、予め試料に酸化膜をつけるためにオートフレーブで熱処理（87.6 kg/cm² 300°C, 74時間保持）した試料を滞留水蒸気中1050°C, 1100°Cでそれぞれ10 min酸化させた場合熱処理していないものと同様に延性は低下した。

酸化した試料の中央部の金属相の厚さと延性の関係をFig. 13に示す。ここでは中央部金属相の厚さの酸化前の全肉厚に対する割合、いわゆる F_w で表わした。滞留水蒸気の試料の F_w は水蒸気流のそれより大きくても延性が低下することが判った。

また、酸化したジルカロイ管の中央部の金属相は延性があり、中央部の硬さは延性の目安になるとも言われているが^{(7), (8)}酸化温度で950°C～1100°Cで10 min酸化させた試料の中央部金属相の硬度を各酸化温度ごとにFig. 14に示した。酸化温度が1000°C以上になると滞留水蒸気の試料は水蒸気流の試料に比べ硬くなっていた。Fig. 15に酸化反応量と硬さの関係を示した。滞留水蒸気の試料は水蒸気流の試料に比べ酸化反応量が少ないと拘らず硬くなっていることが判った。これは酸素の吸収の他に Zr -水蒸気反応で発生した水素も影響を与えていていることを示唆している。

所定の温度で酸化させ室温まで放冷させた試料の金相観察の結果、滞留水蒸気及び水蒸気流の試料共水素化物は認められなかった。水素が含まれている場合本実験の冷却速度では水素は過飽和になっていると考えられないが、クラスターまたは顕微鏡（光顯）では見えない程の小さな析出物を成長さ

せるために、酸化後の試料を真空中 300°C で 22 時間加熱し、室温までゆっくりと冷却した。

1050°C で 10 分間酸化させた試料の熱処理前と熱処理後の組織写真を Fig. 16 に示す。熱処理後の組織では滞留水蒸気の試料には針状のマルテンサイトに沿って水素化物が見られるが、水蒸気流の試料には水素化物がほとんど見られなかった。

試料の水素分析の結果を Table 2 に示す。また試料の水素含有量と延性の関係を Fig. 17 に示す。水蒸気流中で酸化させた試料には水素はほとんど含まれていなかつたが、滞留水蒸気中で酸化させた試料では、延性が低下しているもの程水素の吸収が多いことが判った。なお Table 2 に示したように素管の水素含有量は 20 ppm で、酸化後の試料の水素含有量の最小値は 10 ppm 以下であったが、この分析値の差は、試料から水素が抜け出たためというよりも、測定法や測定者が異なるために表わされたものと思われる。

X 線マイクロアナライザー (15 KV, 0.1 μ A) を用いて測定した滞留水蒸気中で酸化させた試料の内厚方向の酸素濃度分布を Fig. 18 に示す。

リング圧縮試験における試験温度の影響を見るために滞留水蒸気中 1100°C で 10 min 酸化させた試料を試験温度 100°C の他に 200°C 及び 300°C で圧縮させた結果を Fig. 19 に示す。300°C の試験温度では急激に延性が回復する傾向を示した。

4 考 察

各酸化温度における水蒸気流中での酸化反応量に対する滞留水蒸気での反応量の比と保持時間の関係を Fig. 20 に示した。ジルカロイ-4 管と滞留水蒸気との酸化反応量は Fig. 3 からわかるように同一温度同一時間の水蒸気流中での酸化反応量に比べ著しく減少し、しかも酸化温度が高くなる程、酸化反応量の減少の割合は大きくなることが判った。

また、酸化反応量と酸化膜の厚さの関係は、水蒸気流中における関係と一致しなかつた。滞留水蒸気中で酸化させた試料 (1000°C, 10 min) には monoclinic 型 ZrO_2 以外にも tetragonal 型 ZrO_2 と ZrO が存在しその被膜は厚く粗なものであることが認められた。古田らは⁽¹⁾ 水蒸気流量 5 g/min の水蒸気流雰囲気におけるジルカロイ-4 被覆管の破裂試験において 1000°C で酸化した試料の管内面に monoclinic 型 ZrO_2 以外に tetragonal 型 ZrO_2 が存在し、しかもその酸化膜は厚く粗であると報告している。従って滞留水蒸気雰囲気下での酸化は LOCA 時の管内面で十分起き得るといえる。破裂部の管内面における滞留水蒸気とジルカロイ-4 との酸化反応を評価する場合、酸化反応量は管外面酸化に比べ少なく見積ってよいことになり、被覆管が高温にさらされる程外面酸化より少なく見積ってよいことになる。

中山ら⁽⁹⁾ は Zr 表面に形成される酸化被膜中の tetragonal 型 ZrO_2 の生成原因の一つとして水素の存在があると報告している。本実験の水素分布の結果、滞留水蒸気中で酸化させた試料には水素がかなり含まれていたことから、 tetragonal 型 ZrO_2 の生成に水素が何らかの役割を果たしていると考えられる。

Fig. 4 に示した酸化膜が厚く粗で多孔質な試料は密な酸化膜を形成した試料より延性をかなり保持していた。粗な酸化膜の試料は酸化膜の試料より酸化反応量が少なかつたために延性を保っていた。

せるために、酸化後の試料を真空中 300°C で 22 時間加熱し、室温までゆっくりと冷却した。

1050°C で 10 分間酸化させた試料の熱処理前と熱処理後の組織写真を Fig. 16 に示す。熱処理後の組織では滞留水蒸気の試料には針状のマルテンサイトに沿って水素化物が見られるが、水蒸気流の試料には水素化物がほとんど見られなかった。

試料の水素分析の結果を Table 2 に示す。また試料の水素含有量と延性の関係を Fig. 17 に示す。水蒸気流中で酸化させた試料には水素はほとんど含まれていなかつたが、滞留水蒸気中で酸化させた試料では、延性が低下しているもの程水素の吸収が多いことが判った。なお Table 2 に示したように素管の水素含有量は 20 ppm で、酸化後の試料の水素含有量の最小値は 10 ppm 以下であったが、この分析値の差は、試料から水素が抜け出たためというよりも、測定法や測定者が異なるために表わされたものと思われる。

X 線マイクロアライザ (15 KV, 0.1 μA) を用いて測定した滞留水蒸気中で酸化させた試料の内厚方向の酸素濃度分布を Fig. 18 に示す。

リング圧縮試験における試験温度の影響を見るために滞留水蒸気中 1100°C で 10 min 酸化させた試料を試験温度 100°C の他に 200°C 及び 300°C で圧縮させた結果を Fig. 19 に示す。300°C の試験温度では急激に延性が回復する傾向を示した。

4 考 察

各酸化温度における水蒸気流中での酸化反応量に対する滞留水蒸気での反応量の比と保持時間の関係を Fig. 20 に示した。ジルカロイ-4 管と滞留水蒸気との酸化反応量は Fig. 3 からわかるように同一温度同一時間の水蒸気流中での酸化反応量に比べ著しく減少し、しかも酸化温度が高くなる程、酸化反応量の減少の割合は大きくなることが判った。

また、酸化反応量と酸化膜の厚さの関係は、水蒸気流中における関係と一致しなかつた。滞留水蒸気中で酸化させた試料 (1000°C, 10 min) には monoclinic 型 ZrO_2 以外にも tetragonal 型 ZrO_2 と ZrO が存在しその被膜は厚く粗なものであることが認められた。古田らは⁽¹⁾ 水蒸気流量 5 g/min の水蒸気流雰囲気におけるジルカロイ-4 被覆管の破裂試験において 1000°C で酸化した試料の管内面に monoclinic 型 ZrO_2 以外に tetragonal 型 ZrO_2 が存在し、しかもその酸化膜は厚く粗であると報告している。従って滞留水蒸気雰囲気下での酸化は LOCA 時の管内面で十分起き得るといえる。破裂部の管内面における滞留水蒸気とジルカロイ-4 との酸化反応を評価する場合、酸化反応量は管外面酸化に比べ少なく見積ってよいことになり、被覆管が高温にさらされる程外面酸化より少なく見積ってよいことになる。

中山ら⁽⁹⁾ は Zr 表面に形成される酸化被膜中の tetragonal 型 ZrO_2 の生成原因の一つとして水素の存在があると報告している。本実験の水素分布の結果、滞留水蒸気中で酸化させた試料には水素がかなり含まれていたことから、 tetragonal 型 ZrO_2 の生成に水素が何らかの役割を果たしていると考えられる。

Fig. 4 に示した酸化膜が厚く粗で多孔質な試料は密な酸化膜を形成した試料より延性をかなり保持していた。粗な酸化膜の試料は酸化膜の試料より酸化反応量が少なかつたために延性を保っていた。

と思われる。

予め酸化被膜をつけるためにオートクレイブ処理し、滞留水蒸気中で酸化させ初期酸化被覆の影響を調べた。オートクレイブ処理しなかった試料には均一で密な酸化膜を持つものや粗で多孔質な酸化膜を持つものがあったが、オートクレイブ処理した試料は均一で密な酸化膜を形成した。オートクレイブ処理した試料の酸化膜の延性はFig. 9, Fig. 10に示したようにオートクレイブ処理しなかった試料と同じように低下した。オートクレイブ処理したところにより5 μm程度の酸化膜が形成されるが、この程度の酸化被膜が予め形成されていても滞留水蒸気中では脆くなることが判った。

Fig. 14, 15に示したように中央部金属相の硬度測定の結果、酸化反応量の少ない滞留水蒸気の試料は反応量の多い水蒸気流の試料より硬くなっていた。また水素分析の結果、滞留水蒸気の試料の方が水蒸気流の試料に比べて水素をかなり多く含んでいたことから、酸化反応によって吸収した酸素の他に水素吸収の効果の競合により滞留水蒸気の試料の中央部金属相がより硬くなったといえるだろう。なお、滞留水蒸気で酸化させた試料の中央部金属相の硬度を決定する因子として酸素と水素があるが、どちらが律速性があるかは判明しなかった。

滞留水蒸気中で酸化させた試料の酸素濃度分布はFig. 18に示すように延性のない試料の方がむしろ中央部金属相の酸素濃度が低くなる傾向を示した。滞留水蒸気中で酸化させた場合、酸素だけでなく水素の影響もあるから酸素濃度分布によって試料の延性を評価することはできない。

Brown と Hardie¹⁰⁾は β Zr の水素固溶は酸素が存在すれば減少すると報告している。Mallet と Alberecht¹¹⁾は α Zr において酸素濃度が高くなると水素固溶は増すと報告し、Martin と Rees¹²⁾は β Zr において酸素濃度が高くなると水素固溶は減少すると報告している。従って Fig. 18 の(b)のように滞留水蒸中の酸化反応によって延性が低下した原因是、中央部 β 相の酸素濃度レベルが減少したために、水素をより多く吸収しそのため延性が低下したものと考えられる。

Fig. 8に見られるように滞留水蒸気中1000°Cで酸化させた試料のうち反応装置に注入した水量を10 g, 20 g にした試料は注入量が1 g の試料に比べかなり延性を保っていた。これは水蒸気と水素の分圧の比が注入量によって影響を受け、注入水量が多い場合、水素分圧／水蒸気分圧の比が注入量が少ない場合より小さくなるために延性を保っていたと思われる。

水素を吸収したジルコニウムは材料試験における試験温度や歪速度によってその機械的性質が変化すると言われている。^{13), 14)} Fearnehough¹³⁾らは180 ppm入ったジルカロイ-2の曲げ試験(歪速度: 13.7 mm/min)を行い、100°Cの試験温度では脆性であったものが200°Cになると延性を示したこと、また衝撃試験では300°Cで延性が回復したことを報告している。本実験では水素をかなり吸収していて延性のほとんどないと思われる滞留水蒸気中の試料(1100°C, 10 min)を100°C, 200°C, 300°Cの各温度で圧縮速度20 mm/minで圧縮させ試験温度の影響を調べたが、Fig. 19に見られるように試験温度が300°Cになると延性が回復する傾向を示した。これらの試料には水素だけでなく酸素も吸収しているので、Fearnehough らが報告しているように顕著に延性は回復しなかったものと思われる。

LOCA時の内面酸化に関する報告^{1)~3)}は僅かであるが、その多くは酸化量についてだけであり、延性について議論しているものはない。Scatena²⁾は内面酸化は少なく、Baker-Just式で内面酸化を評価するのは過大評価になると述べている。さらに、Baker-Just式自体がZr-水蒸気反応を過大に評価していると⁴⁾言われている。

被覆管内面酸化を模擬した滞留水蒸気雰囲気での酸化は、外観上酸化膜が厚くなるものがあつても酸化反応量は外面酸化を模擬している水蒸気流雰囲気での反応より少なくなることが判った。現在のECCS評価指針では、内面酸化の反応量を外面酸化と同様にBaker-Just式を用いて解析することとなっているが、この場合、酸素の吸収量だけを問題にし、延性を考慮しなければ、Baker-Just式を内面酸化に適用するのは過大評価になるだろう。しかしながら酸化反応量が少ないことが直ちに被覆管の延性にとって安全側に働くことはないといえる。本実験は被覆管の両面共滞留水蒸気雰囲気中での酸化反応であり、実際のLOCA条件（外面は水蒸気流、内面は滞留水蒸気）を満足してはいないが、滞留水蒸気中で酸化した試料の延性は水素を吸収したためにかなり低下することが判った。従って内面酸化を評価する際に、単に酸化量が少ないと安全側だとは言えず、破裂部内の雰囲気を考慮し被覆管の延性を評価する必要があろう。

さらに内面酸化の評価・検討を推し進めるために、ジルカロイの延性に影響を与える水素と水蒸気の存在比等について定量的な検討を行い、より多くのデータが蓄積されることが望まれる。

5 結 論

軽水炉の冷却材喪失事故において被覆管が破裂した場合の内面酸化挙動を模擬する目的で滞留水蒸気雰囲気下での酸化実験を行ない、酸化後の試料の延性を調べた。実験結果から得られた結論は以下のとおりである。

- 1) 滞留水蒸気雰囲気下における酸化反応量は同一温度・時間条件の水蒸気流れのある場合の反応量に比べ著しく減少した。
- 2) 1000°Cで酸化させた試料では反応量が少ないものほど酸化膜の厚さにバラツキがあり粗で多孔質な酸化膜を形成した。この粗な酸化膜にはmonoclinic型ZrO₂の他のtetragonal型ZrO₂及びZrOが存在していた。
- 3) リング圧縮試験による試料の延性は、1000°Cから1200°Cで酸化させた場合、酸化反応量が同一時間の水蒸気流中のものに比べ少ないにも拘らず、著しく低下した。また、酸化膜が厚く粗な組織をもつ試料は密な酸化膜をもつものに比べより延性は保たれていた。
- 4) 滞留水蒸気中で酸化した試料の延性が低下した原因は酸素の吸収だけでなく水素が吸収されたためである。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、酸化被膜のX線回折を行なつて下さった中性子回折研究室本橋治彦氏また、水素分析を行なつて下さった分析センター星野 昭・磯 修一の両氏ならびにX線マイクロアナライザーで酸素濃度分布を測定して下さった三菱原子力工業(株)研究所矢野隆義氏に心から感謝の意を表します。

被覆管内面酸化を模擬した滞留水蒸気雰囲気での酸化は、外観上酸化膜が厚くなるものがあつても酸化反応量は外面酸化を模擬している水蒸気流雰囲気での反応より少なくなることが判った。現在のECCS評価指針では、内面酸化の反応量を外面酸化と同様にBaker-Just式を用いて解析することとなっているが、この場合、酸素の吸収量だけを問題にし、延性を考慮しなければ、Baker-Just式を内面酸化に適用するのは過大評価になるだろう。しかしながら酸化反応量が少ないことが直ちに被覆管の延性にとって安全側に働くことはないといえる。本実験は被覆管の両面共滞留水蒸気雰囲気中での酸化反応であり、実際のLOCA条件（外面は水蒸気流、内面は滞留水蒸気）を満足してはいないが、滞留水蒸気中で酸化した試料の延性は水素を吸収したためにかなり低下することが判った。従って内面酸化を評価する際に、単に酸化量が少ないと安全側だとは言えず、破裂部内面の雰囲気を考慮し被覆管の延性を評価する必要があろう。

さらに内面酸化の評価・検討を推し進めるために、ジルカロイの延性に影響を与える水素と水蒸気の存在比等について定量的な検討を行い、より多くのデータが蓄積されることが望まれる。

5 結 論

軽水炉の冷却材喪失事故において被覆管が破裂した場合の内面酸化挙動を模擬する目的で滞留水蒸気雰囲気下での酸化実験を行ない、酸化後の試料の延性を調べた。実験結果から得られた結論は以下のとおりである。

- 1) 滞留水蒸気雰囲気下における酸化反応量は同一温度・時間条件の水蒸気流れのある場合の反応量に比べ著しく減少した。
- 2) 1000°Cで酸化させた試料では反応量が少ないものほど酸化膜の厚さにバラツキがあり粗で多孔質な酸化膜を形成した。この粗な酸化膜にはmonoclinic型ZrO₂の他のtetragonal型ZrO₂及びZrOが存在していた。
- 3) リング圧縮試験による試料の延性は、1000°Cから1200°Cで酸化させた場合、酸化反応量が同一時間の水蒸気流中のものに比べ少ないにも拘らず、著しく低下した。また、酸化膜が厚く粗な組織をもつ試料は密な酸化膜をもつものに比べより延性は保たれていた。
- 4) 滞留水蒸気中で酸化した試料の延性が低下した原因は酸素の吸収だけでなく水素が吸収されたためである。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、酸化被膜のX線回折を行なつて下さった中性子回折研究室本橋治彦氏また、水素分析を行なつて下さった分析センター星野 昭・磯 修一の両氏ならびにX線マイクロアナライザーで酸素濃度分布を測定して下さった三菱原子力工業(株)研究所矢野隆義氏に心から感謝の意を表します。

References

- (1) 古田照夫, 橋本政男, 大友 隆, 川崎 了, 本間功三: JAERI-M 6339 (1975)
- (2) USAEC : Concluding Statement of Position of the Regulatory Staff
DOCKET NO. RM-50-1 April (1973)
- (3) Scatena G. J. : Crest Special Meeting on the Safety of Water Reactor
Fuel Element SNI 1/32 (1973)
- (4) 川崎 了, 古田照夫, 橋本政男: JAERI-M 6181 (1975)
- (5) Lemmon A. W. : BMI-1154 Sec. C (1957)
- (6) Baker L. and Just L. C. : ANL-6548 (1962)
- (7) Bentley M. J. and Trowse F. W. : Crest Special Meeting on the Safety
of Water Reactor Fuel Element SNI 1/6
(1973)
- (8) Hobson D. O. and Rittenhouse P. L. : ORNL-4758 (1972)
- (9) 中山忠行, 小泉達也: 日本金属学会誌 : 29 (1965) 472
- (10) Brown A. and Hardie D. : J. Nucl. Mater. 4 (1961) 110
- (11) Mallet M. W. and Alerecht W. M. : J. Electrochem. Soc. 104 (1953) 142
- (12) Martin S. L. H. and Rees A. L. G. : Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 353
- (13) Fearnehough G. D. and Cowan A. : J. Nucl. Mater. 22 (1967) 137
- (14) Coleman C. E. and Hardie D. : J. Nucl. Mater. 19 (1966) 1

Table 1 Chemical composition of Zircaloy - 4

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

Table 2 Hydrogen Analysis

| Sample Number | Steam Atmosphere | Condition °C | min | Reacted Zr Zr mg/cm² | Deflection d 0.8 (mm) | Hydrogen Content ppm |
|---------------|------------------|--------------|-----|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 36 | Stagnant | 950 | 10 | 6.16 | 4.06 | < 10 |
| 42 | " | " | 20 | 7.33 | 1.24 | 32 |
| 46 | " | " | 30 | 12.93 | 0.76 | 22 |
| 547 | flowing | " | 10 | 11.03 | 5.07 | < 10 |
| 545 | " | " | 20 | 13.77 | 2.08 | < 10 |
| 544 | " | " | 30 | 15.48 | 1.40 | < 10 |
| 21 | Stagnant | 1000 | 10 | 4.07 | 5.36 | < 10 |
| 23 | " | " | " | 7.73 | 0.34 | 57 |
| 18 | " | " | 20 | 10.45 | 3.90 | 10 |
| 11 | " | " | " | 10.02 | 0.28 | 93 |
| 31 | " | " | 30 | 15.24 | 0.32 | 45 |
| 753 | flowing | " | 10 | 15.75 | 4.96 | < 10 |
| 752 | " | " | 20 | 22.13 | 2.64 | < 10 |
| 550 | " | " | 30 | 28.28 | 2.86 | < 10 |
| 51 | Stagnant | 1050 | 10 | 6.75 | 2.04 | 27 |
| 52 | " | " | " | 7.30 | 0.40 | 17 |
| 54 | " | " | 15 | 12.96 | 0.20 | 127 |
| 59 | " | " | 20 | 11.03 | 0.16 | 63 |
| 757 | flowing | " | 10 | 20.97 | 2.40 | < 10 |
| 65 | Stagnant | 1100 | 10 | 8.12 | 0.22 | 61 |
| 761 | flowing | " | " | 37.08 | 2.96 | < 10 |

Note

Initial Hydrogen 20 ppm

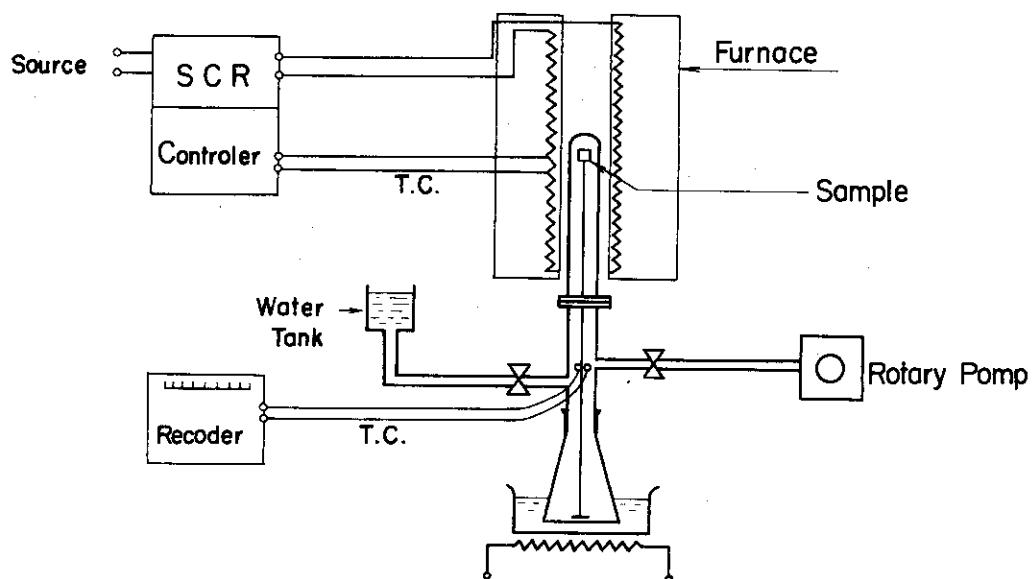


Fig.1 Apparatus for Zircaloy-Stagnant steam Reaction

JAERI - FRL3 - 21

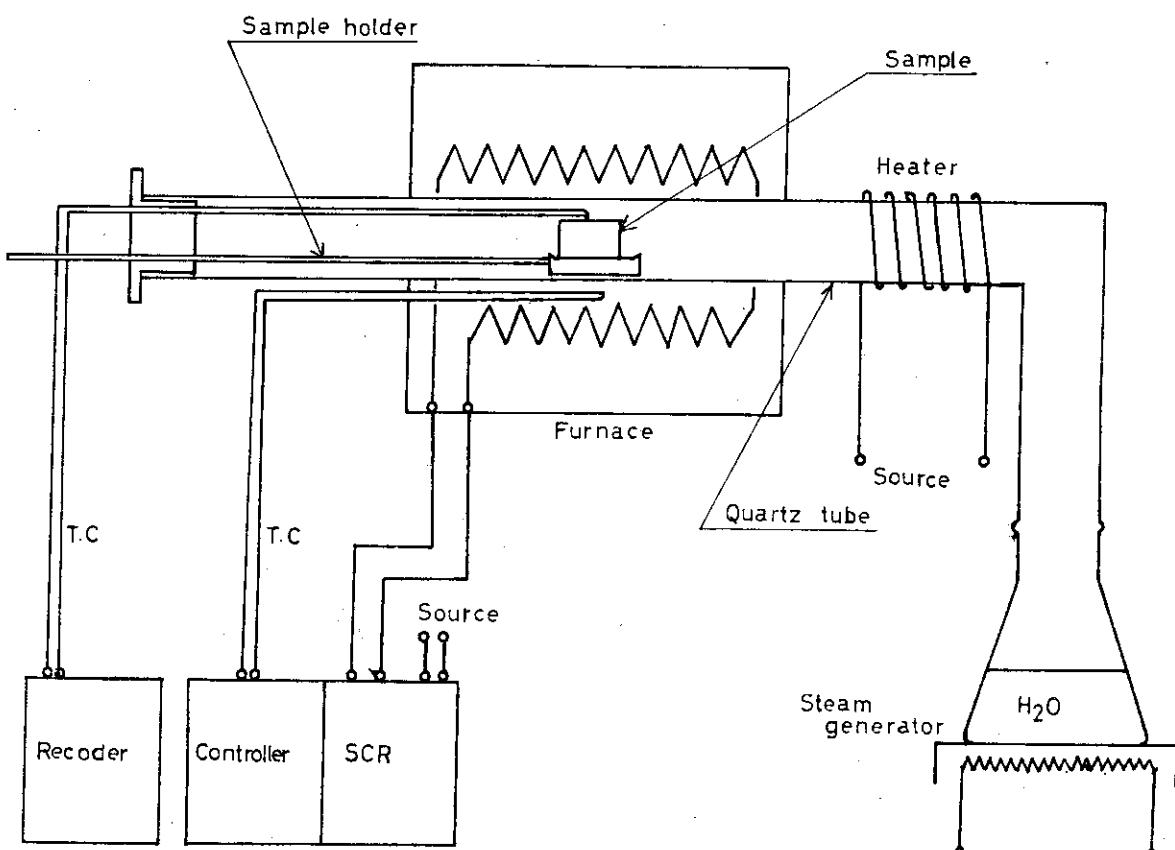


Fig.2 Apparatus for Zircaloy- Steam Reaction

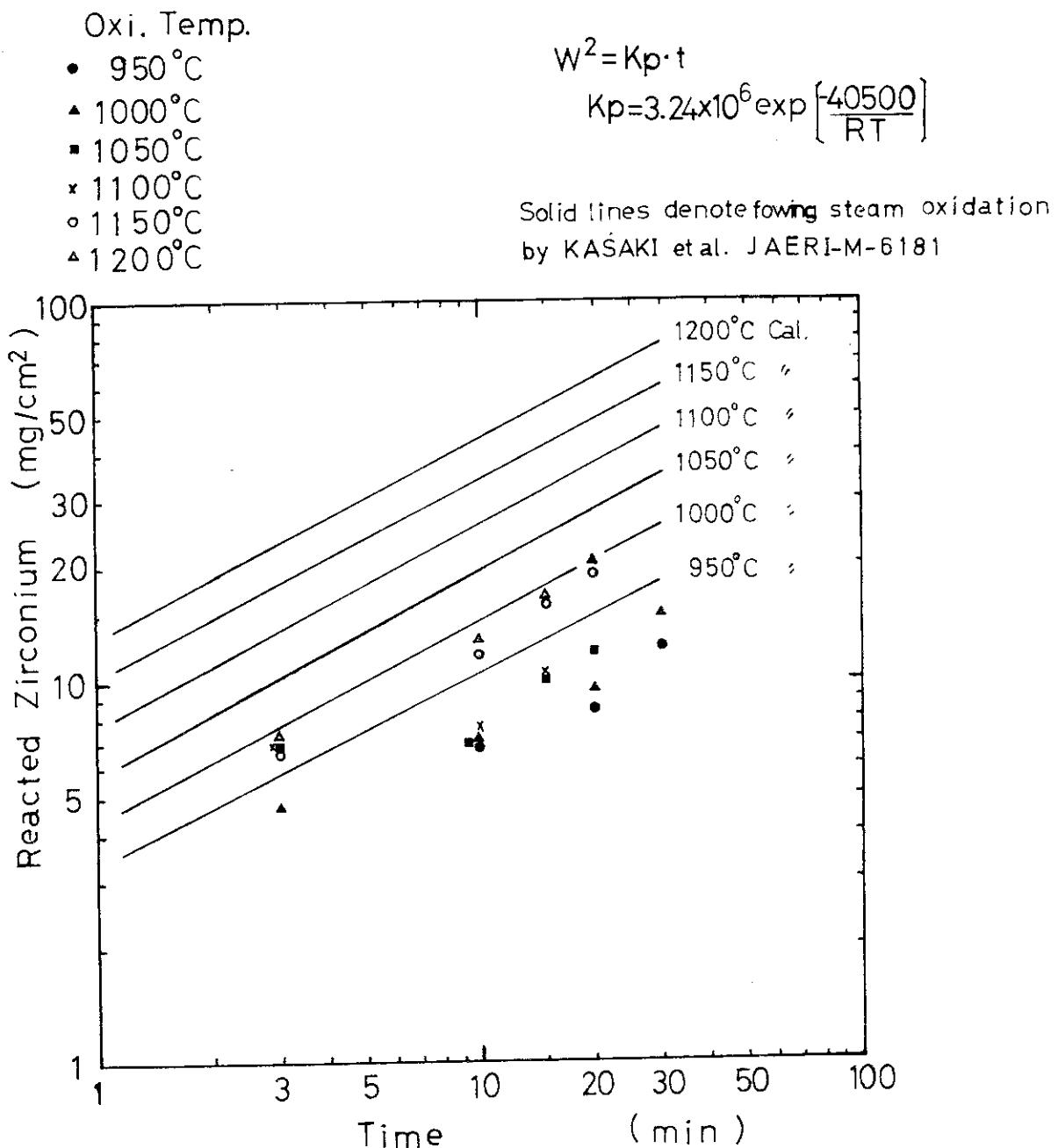


Fig. 3 Stagnant Steam Oxidation of Zircaloy-4
as a Function of Holding Time for various
Temperature

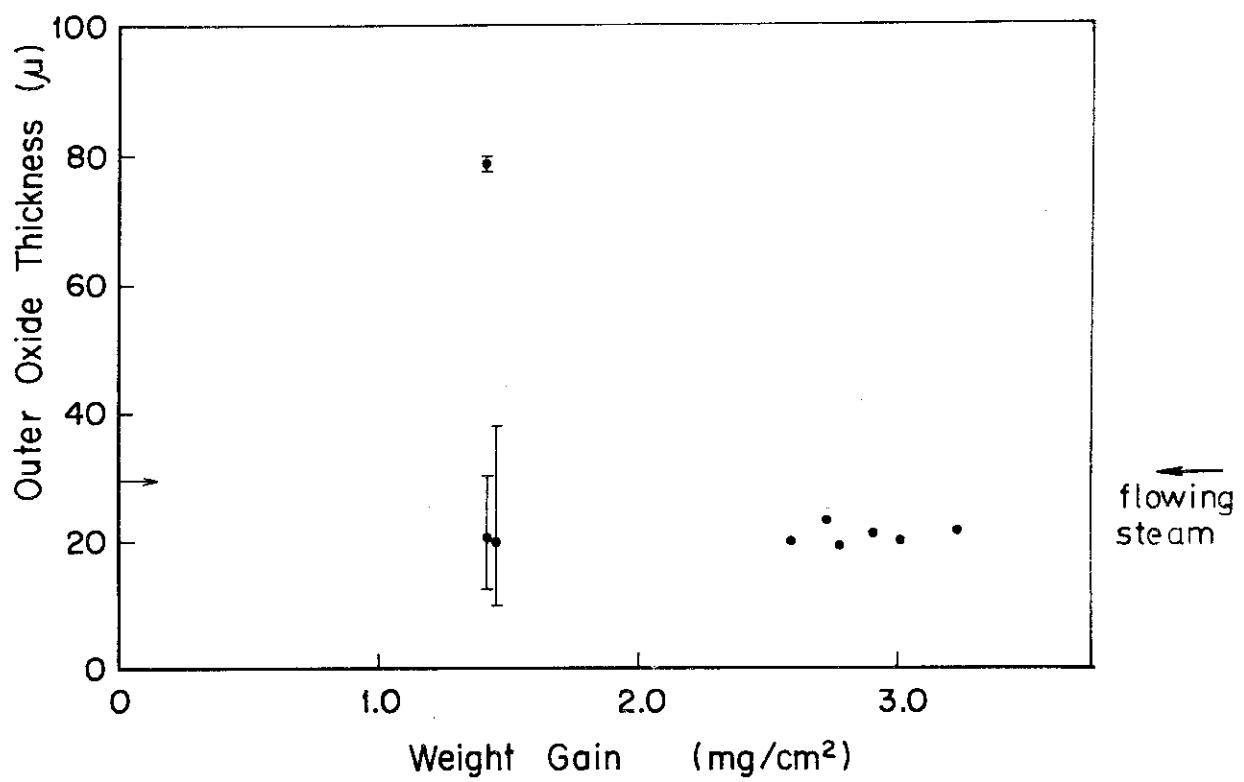
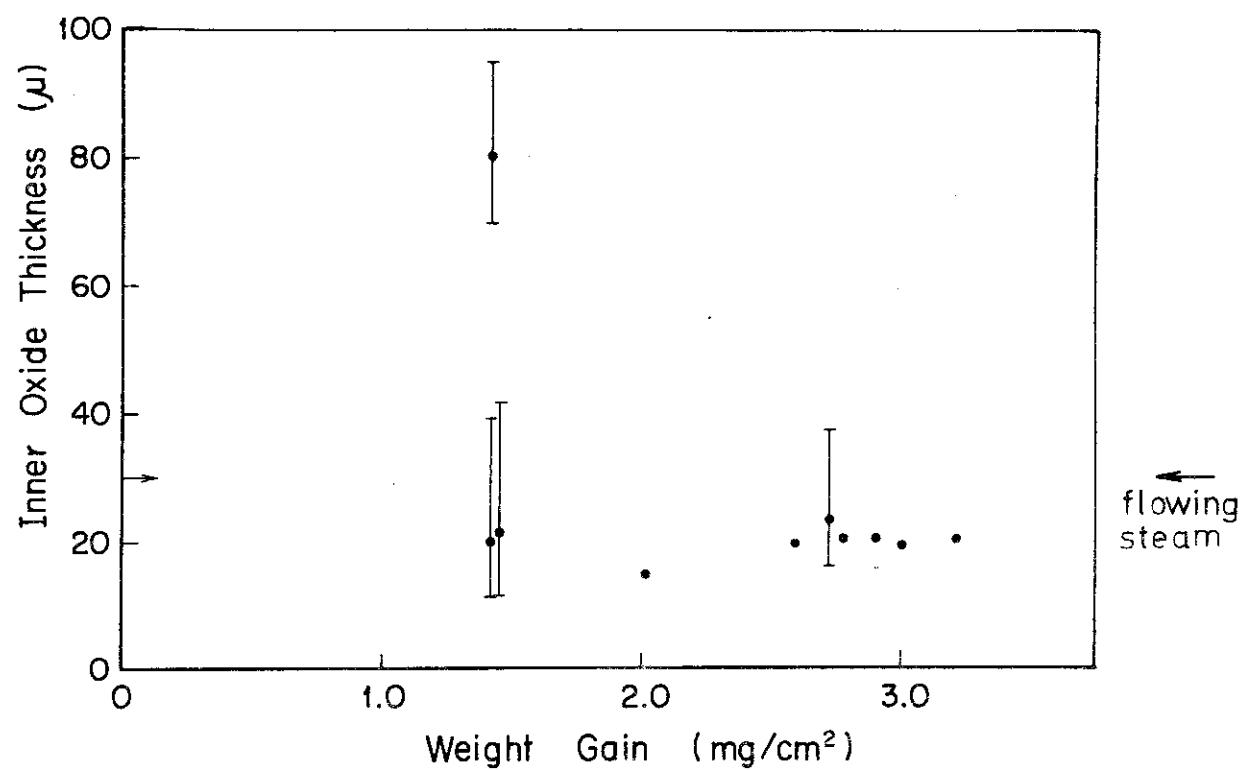


Fig.4 Oxide Thickness vs. Weight Gain in Stagnant Steam
Oxidation at 1000°C for 10 min

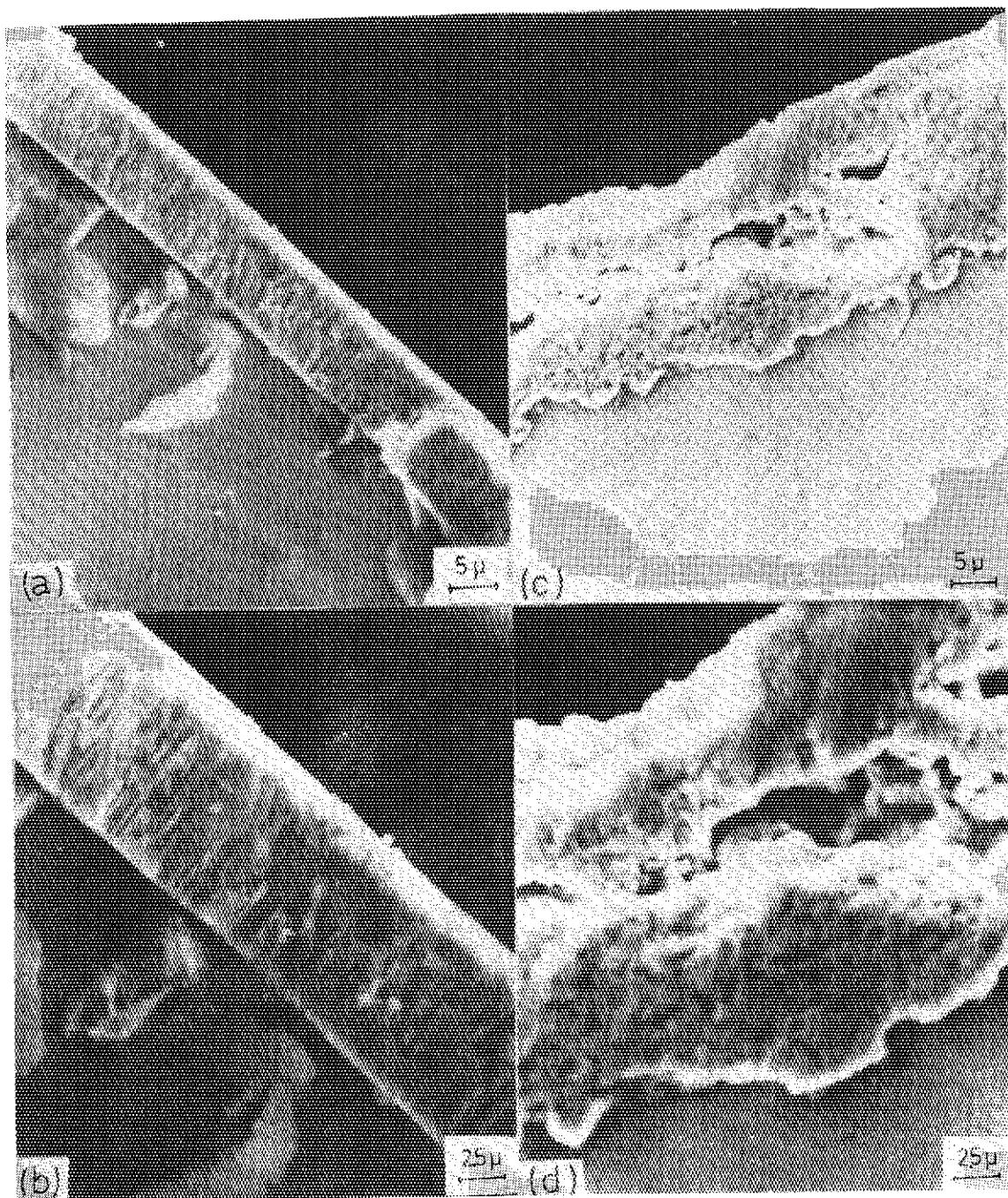


Fig.5 Secondary Electromicrographs of Stagnant Steam Oxidized
Zircaloy-4 Exposure Time 10 min. at 1000°C
(a) and (b) reacted Zr 7.9 mg/cm^2
(c) and (d) reacted Zr 4.1 mg/cm^2

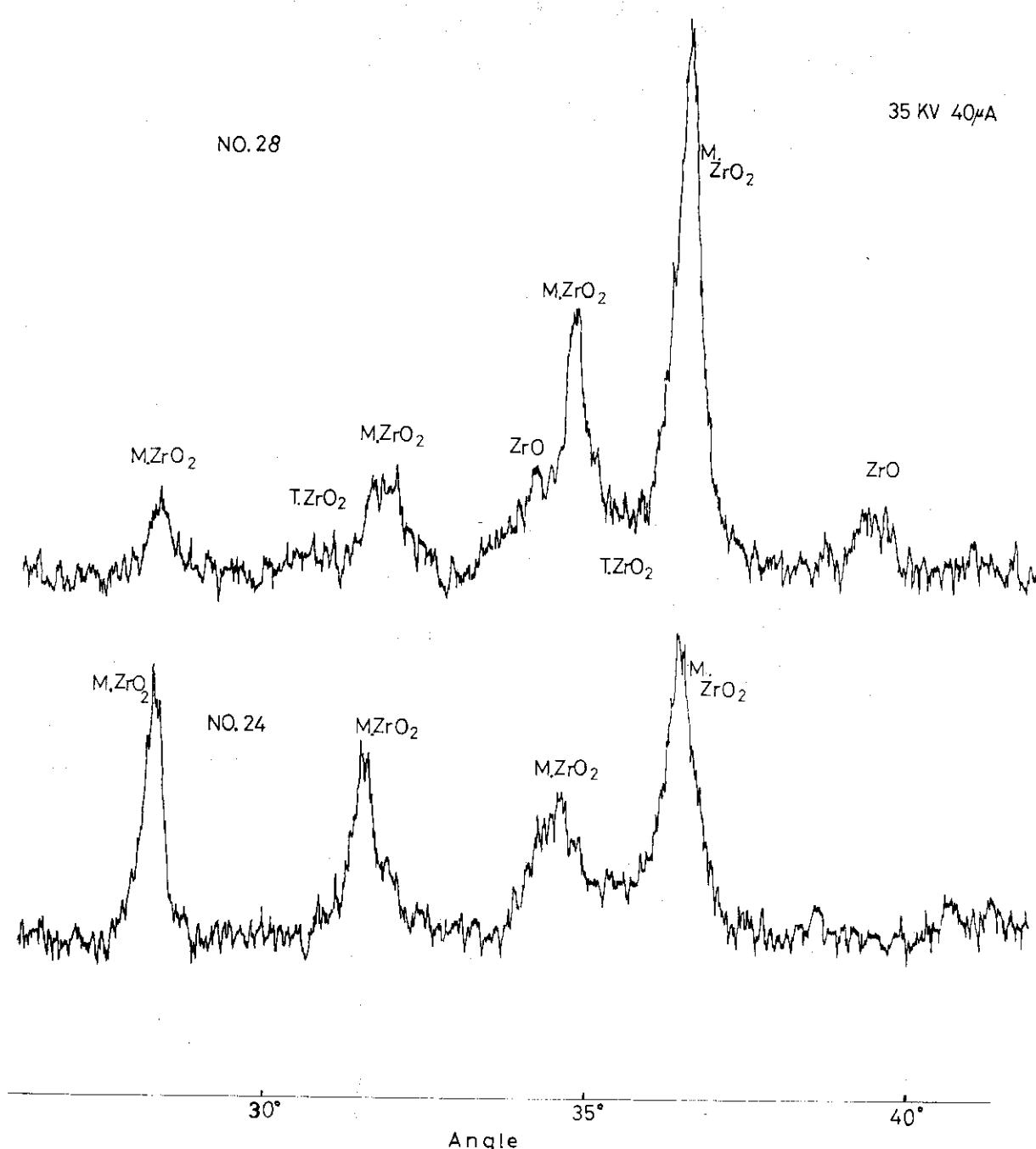


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for Oxide Film

NO.28 reacted Zr 4.1 mg/cm² at 1000 C in stagnant steam (porous oxide film)

NO.24 reacted Zr 7.9mg/cm² " " " (dense oxide film)

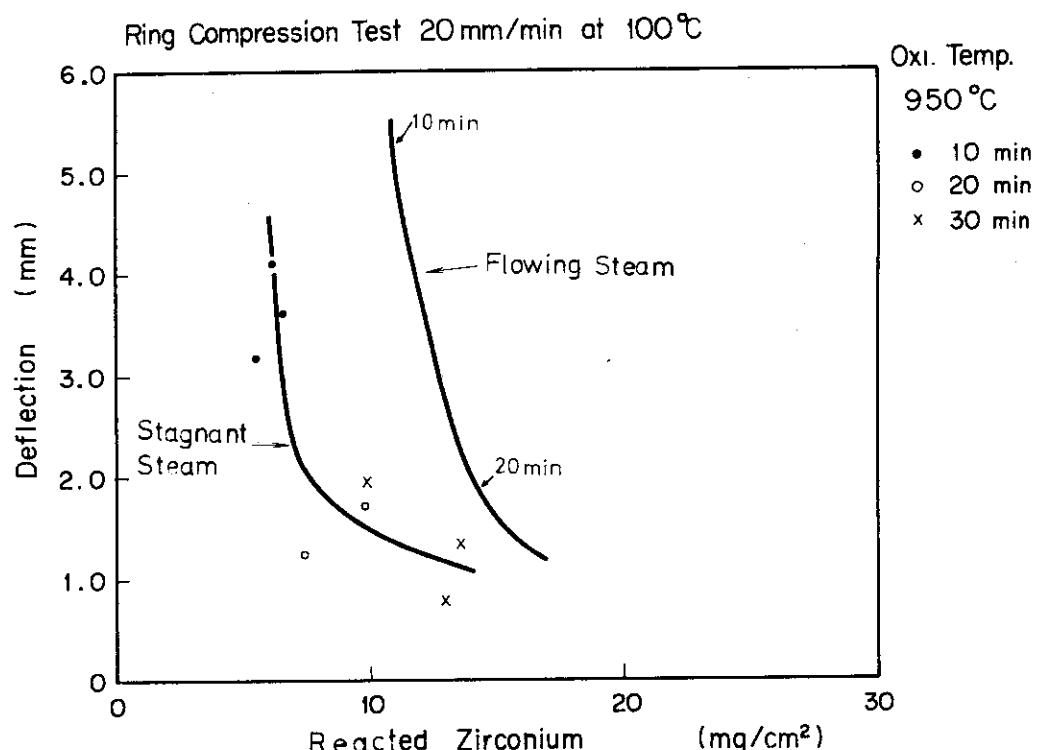


Fig. 7 Specimen Ductilities as a Function of
Steam Reacted Zircaloy-4

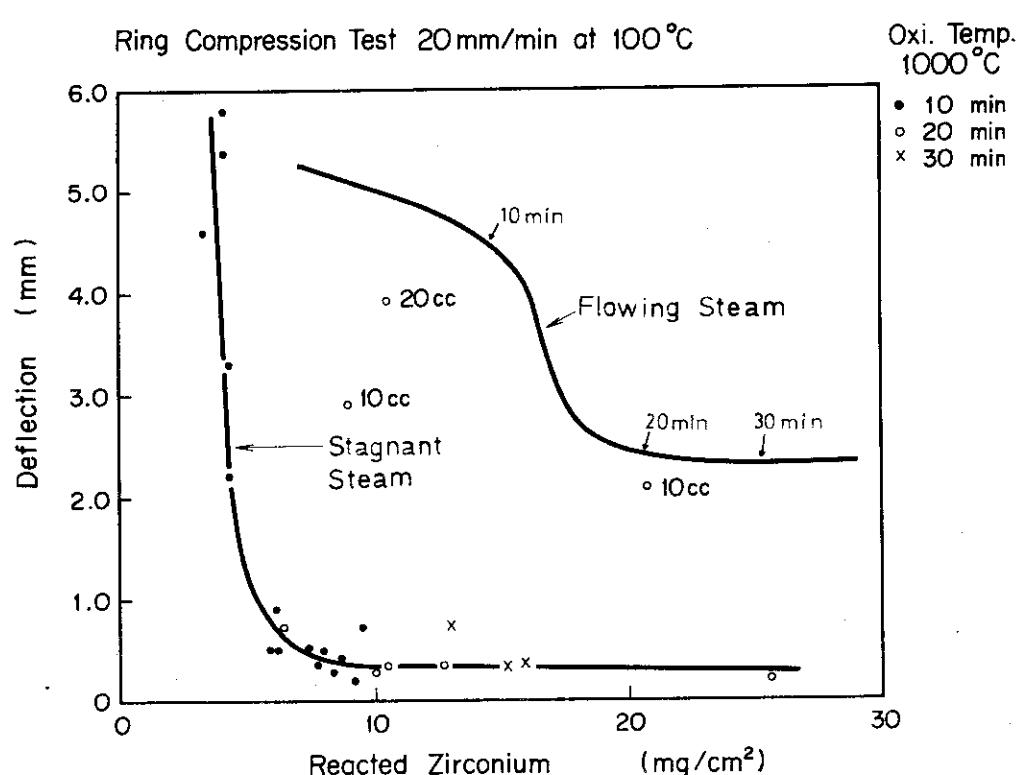


Fig. 8 Specimen Ductilities as a Function of
Steam Reacted Zircaloy-4

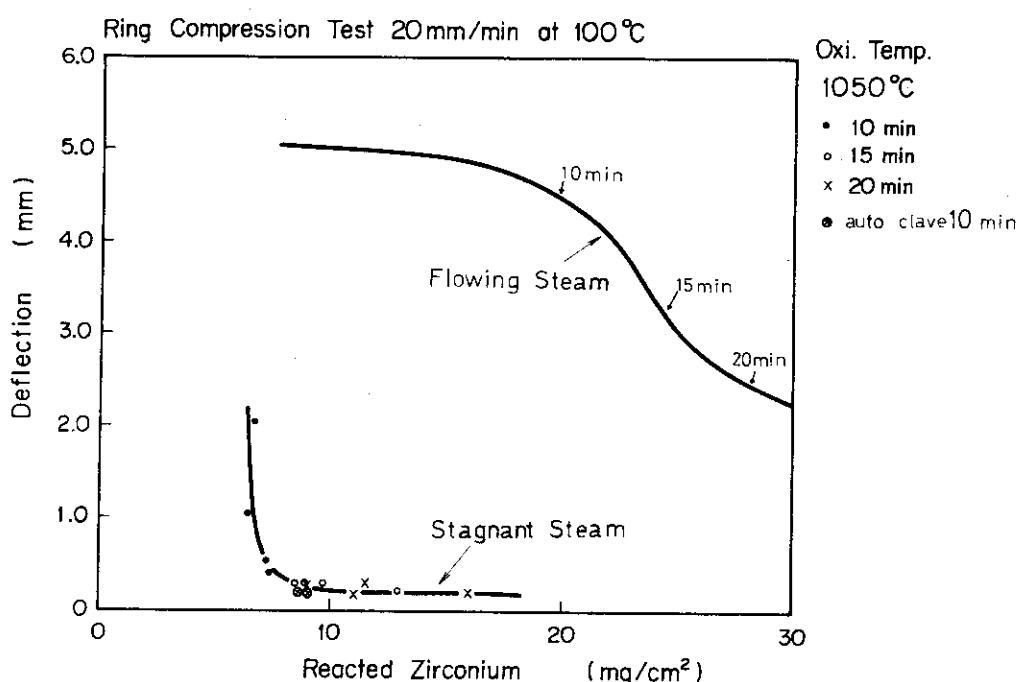


Fig. 9 Specimen Ductilities as a Function of
Steam Reacted Zircaloy - 4

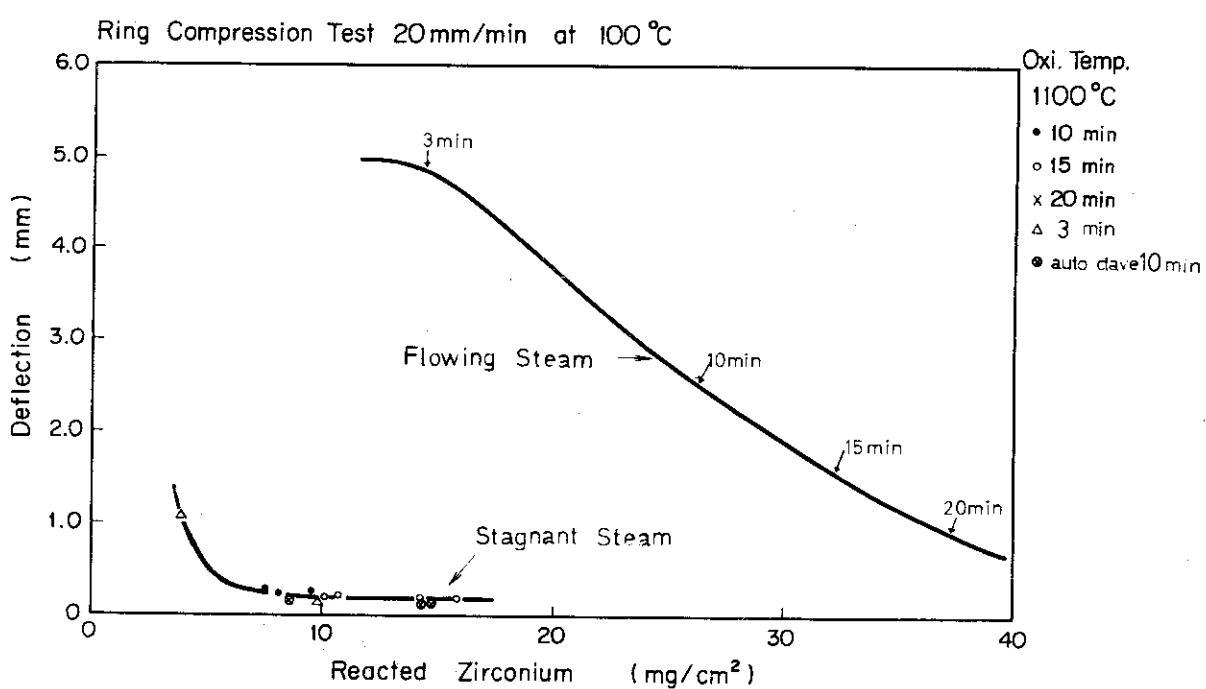


Fig. 10 Specimen Ductilities as a Function of
Steam Reacted Zircaloy - 4

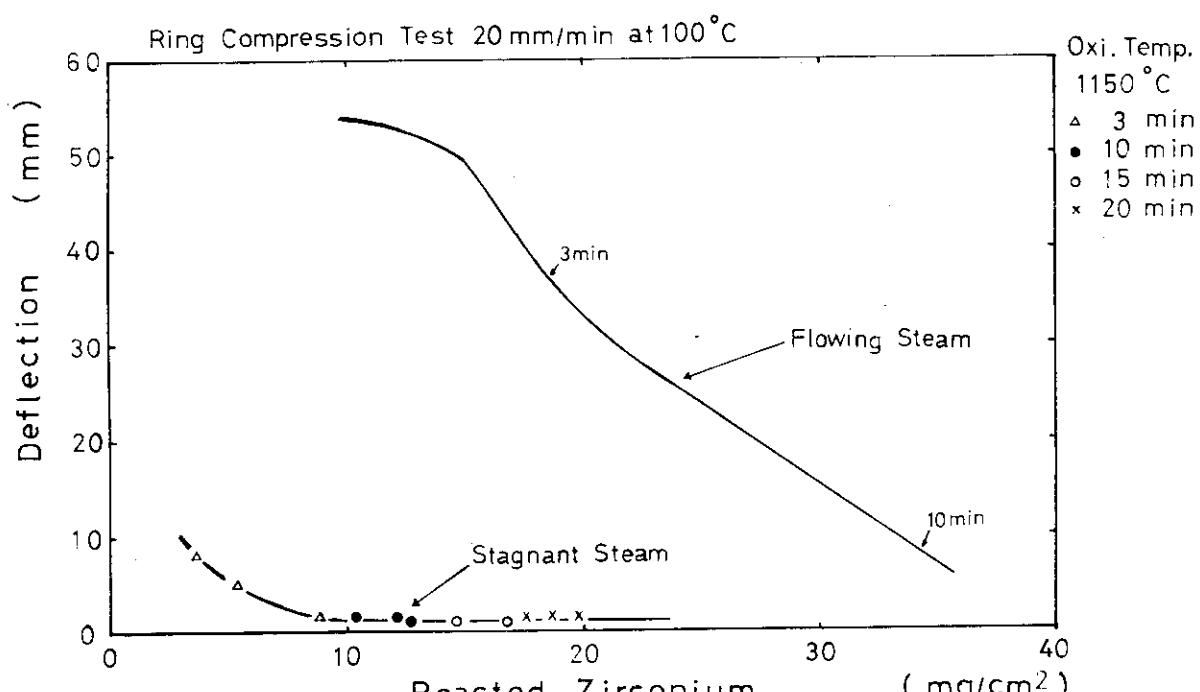


Fig.11 Specimen Ductilities as a Function of
Steam Reacted Zircaloy-4

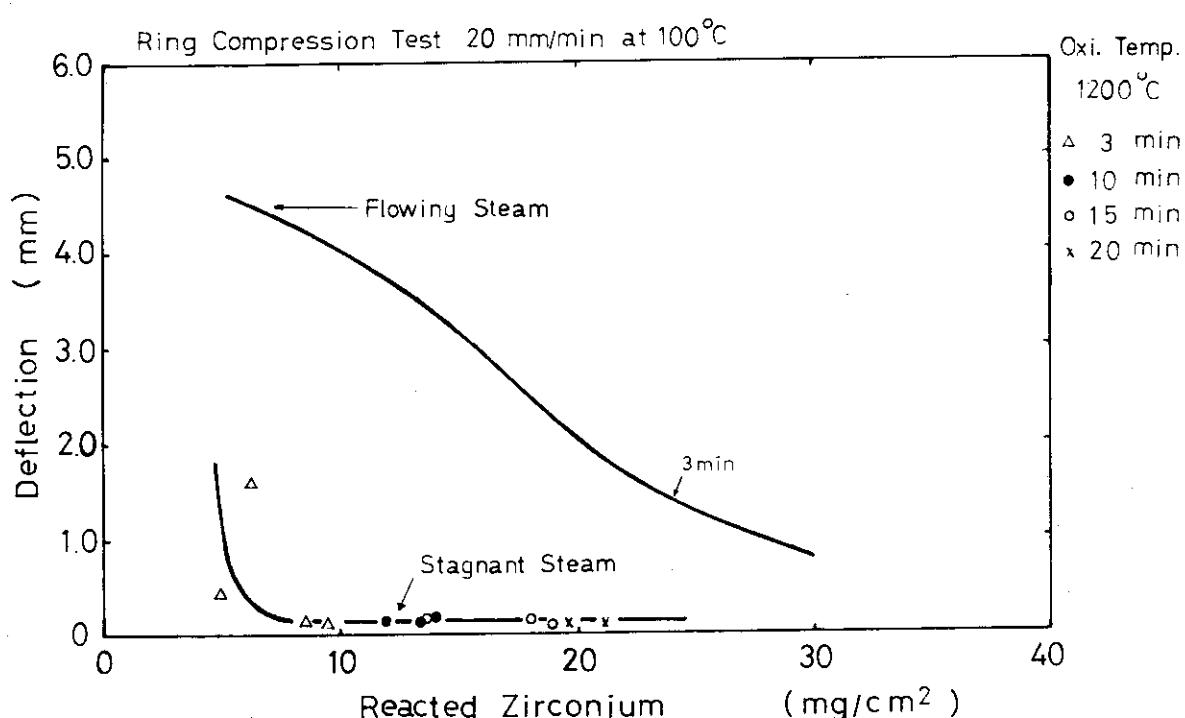


Fig.12 Specimen Ductilities as a Function of
Steam Reacted Zircaloy-4

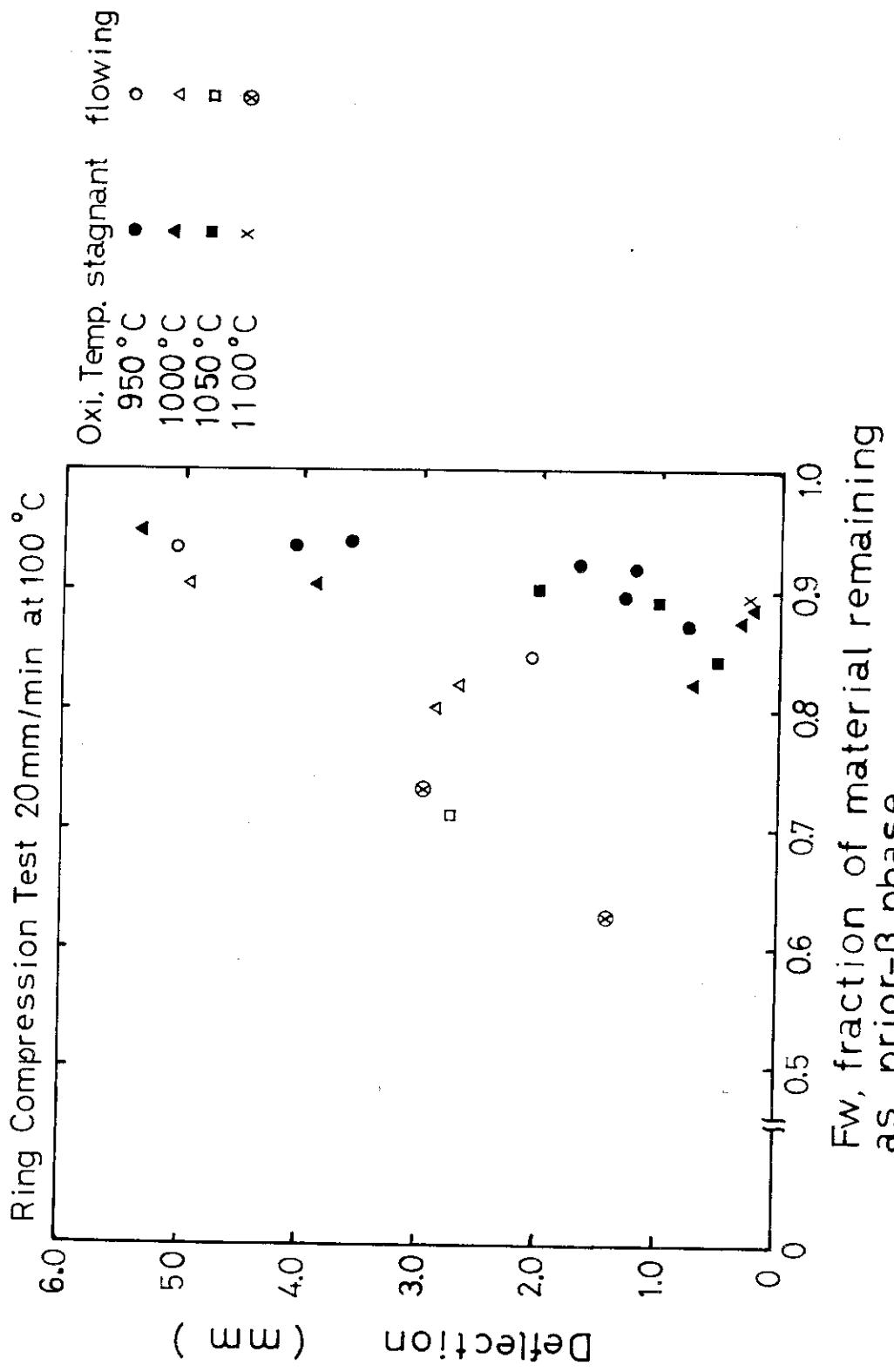
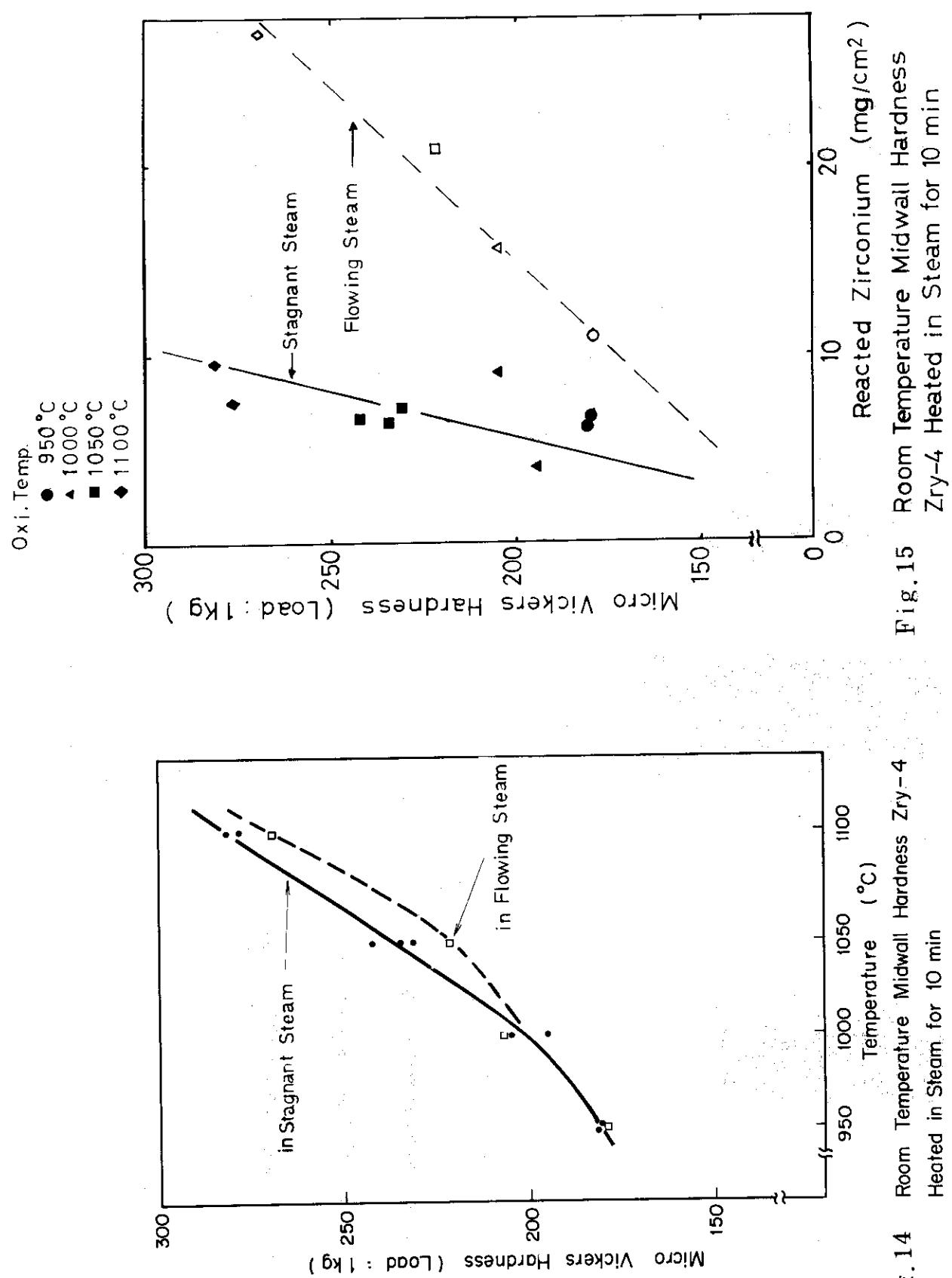
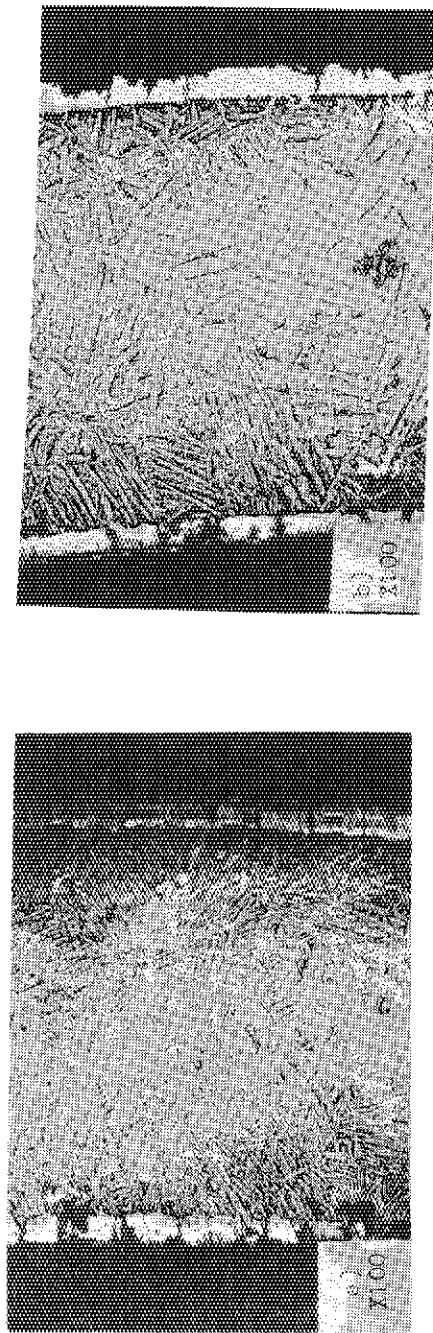


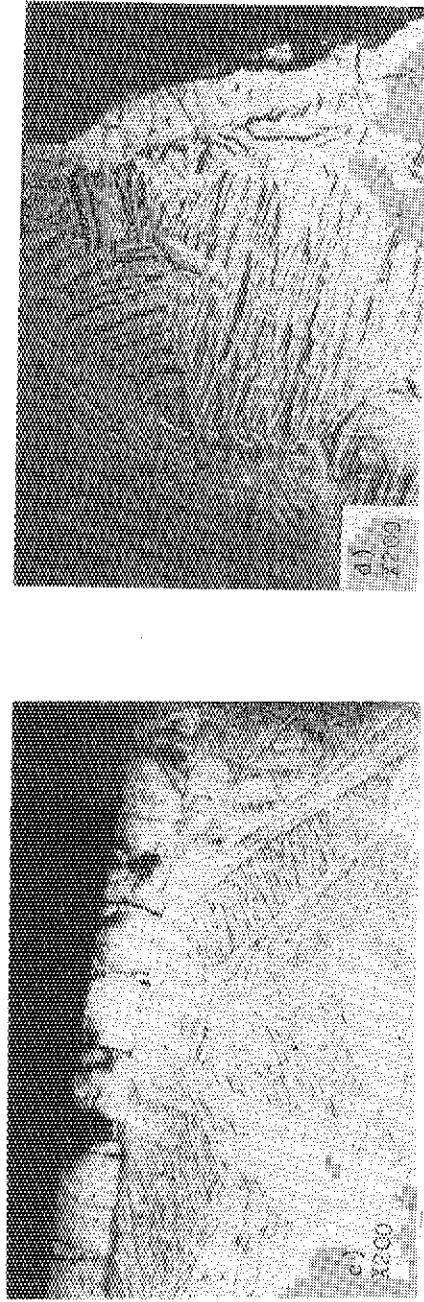
Fig.13 Specimen Ductilities as a Function of F_w





Photomicrographs of oxidized Zry-4 in steam

- a) 1050°C for 10 min in flowing steam (reacted Zr 20.97mg/cm²)
 b) 1050°C for 10 min in stagnant steam (reacted Zr 6.42mg/cm²)



Photomicrographs of the specimen treated 300°C for 22 hrs
 in vacuum after oxidized 1050°C for 10 min in steam
 c) in flowing steam (reacted/Zr 20.97mg/cm²)
 d) in stagnant steam (reacted Zr 7.30mg/cm²)

Fig.16

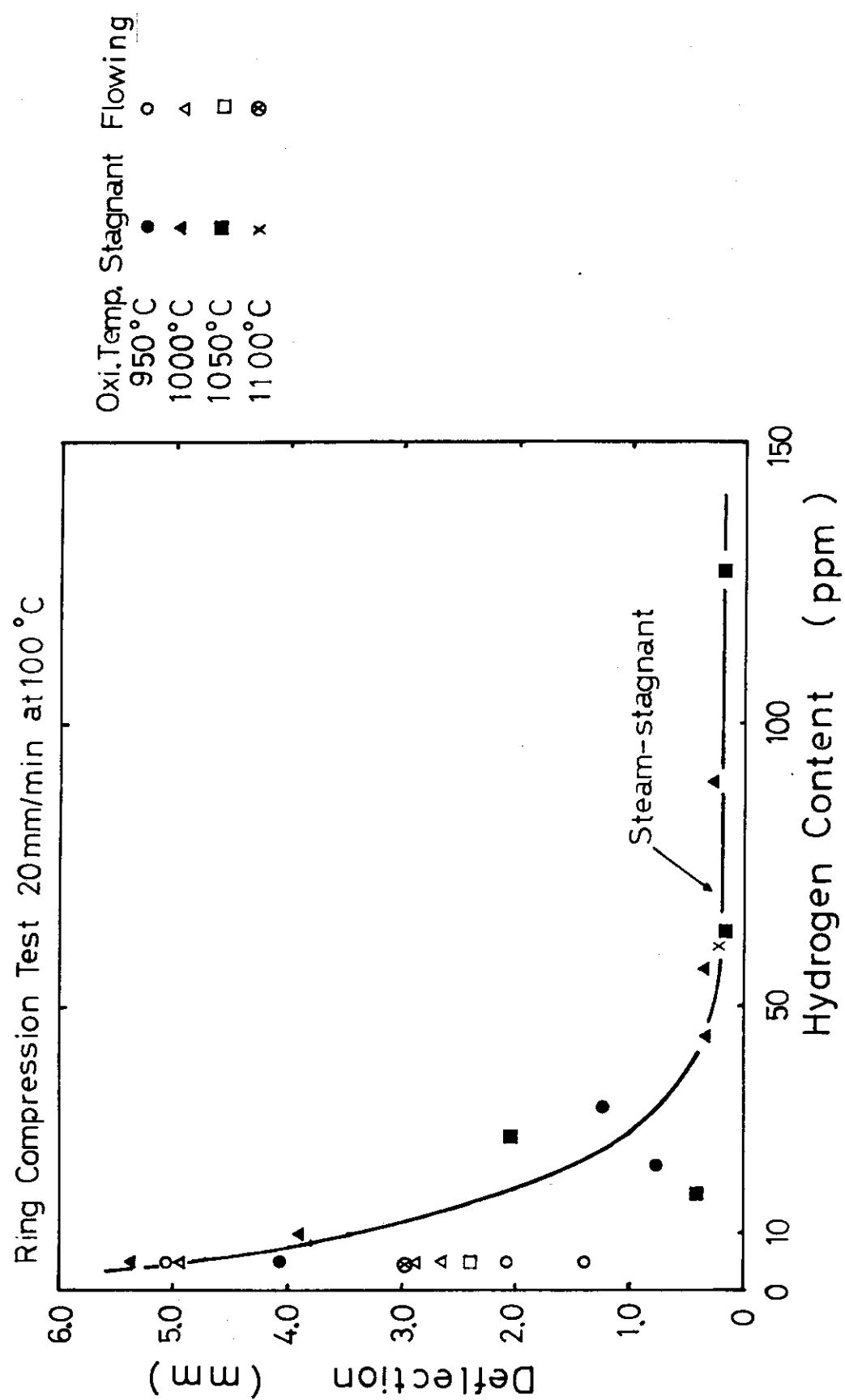


Fig.17 Specimen Ductilities as a Function of Hydrogen Content

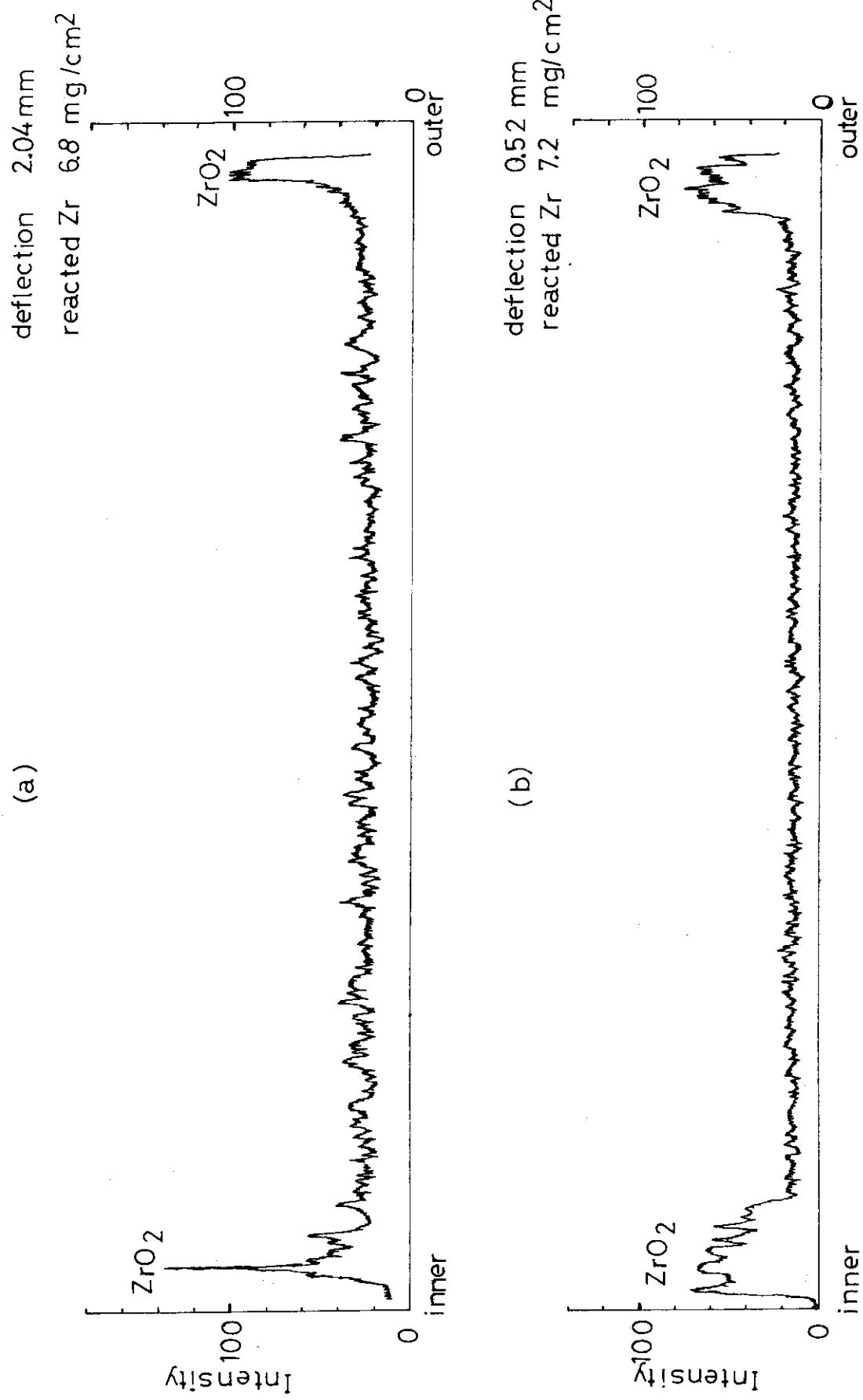


Fig. 18 Oxygen Distribution in Zry-4 in Stagnant Steam
at 1050°C for 10 min

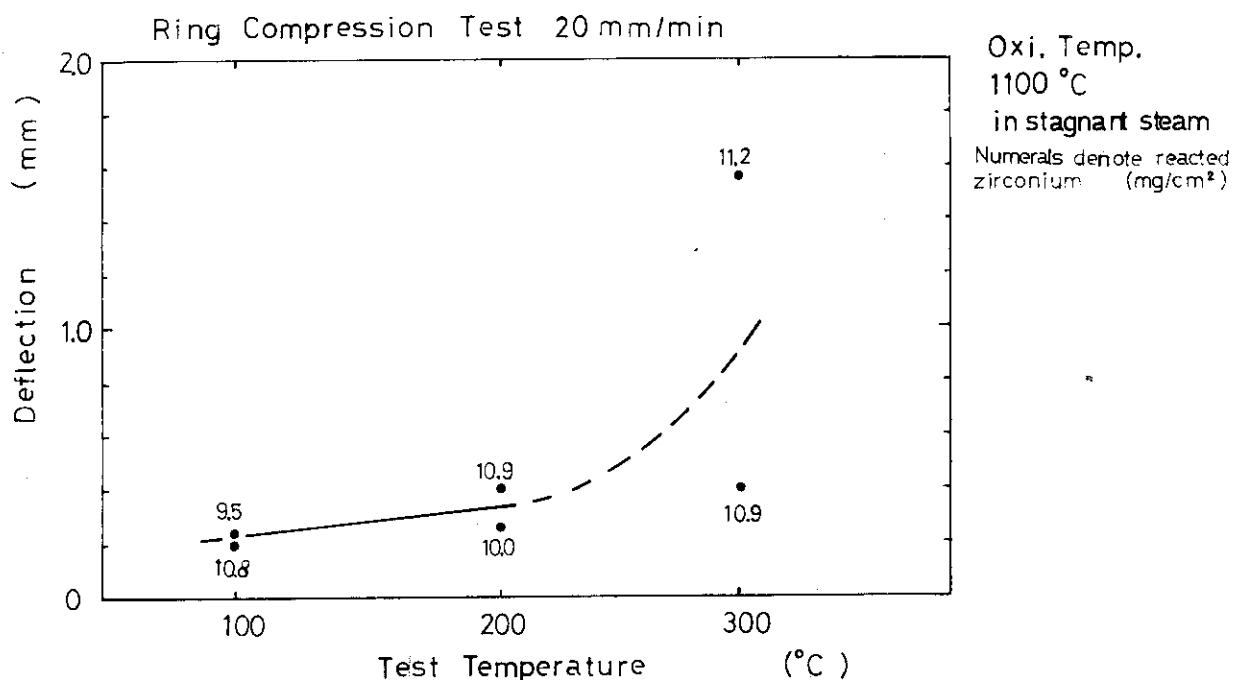


Fig.19 Specimen Ductilities as a Function of Test Temperature

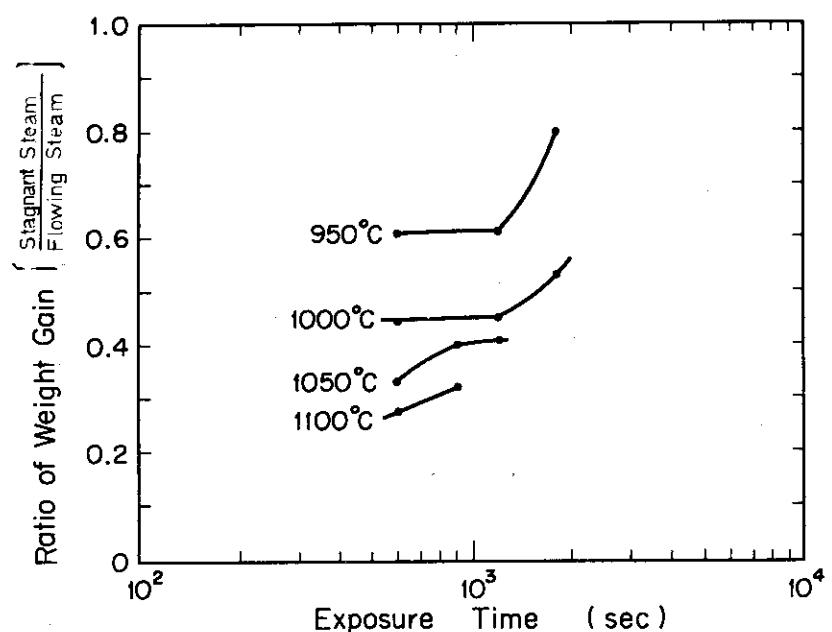


Fig.20 Ratio of Stagnant Steam specimen Average Weight Gain to Flowing Steam