

JAERI-M

6879

冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ被覆管と
水蒸気との反応および延性変化

(1200°C以上におけるジルカロイ被覆管と水蒸気との反応)

1977年1月

鈴木元衛・川崎 了・古田照夫

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.

冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ被覆管と水蒸気との反応および延性変化
(1200°C以上におけるジルカロイ被覆管と水蒸気との反応)

日本原子力研究所東海研究所安全工学部
鈴木 元衛・川崎 了・古田照夫
(1976年12月21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調べるため、ジルカロイ-4管の水蒸気による酸化反応速度と反応による延性変化を反応温度範囲1184°C~1330°Cにわたって測定した。

酸化による重量増加、 ZrO_2 層及び ξ (Oxide + α 相)層の厚み変化は、いずれも放物線則にしたがうことを見出した。この結果と、反応温度1000°C~1200°Cにおけるデータとを総合すると、次の反応速度定数がえられた。

重量増加に対して

$$K_L = 0.468 \exp(-40710/RT) (\text{gmox}/\text{cm}^2)^2/\text{sec}$$

ZrO_2 層の厚み変化に対して

$$K_\theta = 0.02150 \exp(-35860/RT) (\text{cm}^2/\text{sec})$$

ξ 層の厚み変化に対して

$$K_\xi = 0.3960 \exp(-39420/RT) (\text{cm}^2/\text{sec})$$

酸化した試料の延性変化を、100°Cにおける扁平試験によって調べた。延性は、酸化量の増大とともに低下するが、同一の酸化量に対しては、反応温度が高いほど延性の低下は大きい。

JAERI-M 6879

Zircaloy-Steam Reaction and Embrittlement of the Oxidized
Zircaloy Tube under postulated Loss of Coolant Accident
Conditions

(Oxidation Kinetics and Embrittlement of Zircaloy
at above 1200°C)

Motoye SUZUKI, Satoru KAWASAKI, Teruo FURUTA

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI

(Received December 21, 1976)

Zircaloy-Steam reaction and embrittlement of the Zircaloy tube have been studied under postulated Loss of Coolant Accident conditions. Over the reaction temperature range of 1184 to 1330°C, the weight gain, oxide and xi layer thickness changes proved to follow a parabolic rate law.

The reaction constants at above 1000°C are :

$$K_p = 0.468 \exp(-40710/RT) \quad (\text{gm/cm}^2)^2/\text{sec}$$

$$K_\delta = 0.02150 \exp(-35860/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

$$K_\xi = 0.3960 \exp(-39420/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

Ductility change of the oxidized specimens was examined at 100°C by ring compression test.

The ductility decreases with increase of the weight gain. For the same weight gain, the ductility of the specimens oxidized at high temperature is lower than those at low.

目 次

| | |
|----------------------|---|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 方 法 | 1 |
| 3. 実験結果 | 2 |
| 4. 温度立ち上がり時間の効果の補正計算 | 3 |
| 5. 反応速度定数のまとめ | 4 |
| 6. 考 察 | 5 |
| 7. ま と め | 7 |
| 謝 辞 | 8 |
| References | 8 |

1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故において、ジルカロイ被覆管は水蒸気と反応して酸化し、脆化が進む。こうした高温におけるジルカロイと水蒸気の反応に関する研究は、1957年のLemmon⁽¹⁾を初めとしているが、^{(2), (3)}特に冷却材喪失事故が問題となって以来最近までは、多数の研究例が報告されている。^{(4), (5), (6), (7)}ところが、これらの報告において、反応速度定数などは相互に差が大きく、したがって安全性研究の立場から考えると、原研においても独自のデータを持つことが要請される。川崎ら⁽⁴⁾は、これまでに、反応温度900~1200℃の範囲について、酸化速度、延性変化などを調べた。一方1200℃以上については、試料温度が目標値に昇温するまでの時間が、目標値温度における反応時間に比較して無視し得ぬ程度のものになり、かつ、測温も困難であるという、実験技術上の困難さが存在した。本研究では、こうした問題の解決を一つの方法ではかりつつ、1200℃以上の反応温度について、酸化と延性変化について調べた。また、川崎ら⁽⁴⁾の試料を計測して、反応温度900~1200℃の範囲の ZrO_2 層、 ξ (Oxide + α 相)層の厚み変化をも調べた。

2. 方 法

用いた材料は、外径10.7mm、内径9.3mmのPWR用Zry-4管であり、組成をTable 1に示す。長尺の管より軸方向長さ15.0mmに切り出された試料を、アセトン洗浄後、秤量して試験に用いた。水蒸気との反応は、Fig. 1に示される白金炉を中心とする装置を用いた。水蒸気はすべて1気圧とし、流速は、約 $1g / (min \cdot cm^2)$ である。

試料温度の計測方法は、次のようにした。Pt-Pt-13Rhの熱電対とZryが反応を起こすことを防ぐため、試料表面にタンタルの薄片をはさんで一本目の熱電対(Aとする)の先端をSpot溶接した。その試料の内側中心に、二本目の熱電対(Bとする)の先端が届くようにセットし、試料は磁器パイプでつり下げられるようにして、炉内に挿入した。この二本の熱電対A、Bを記録計に接続し、二本の温度曲線を記録した(Fig. 2)。ただし、記録計の読みと、熱電対の温度とは、校正して対応をつけてある。この二本の温度曲線のうち、熱電対Aによるもの(カーブA)を、試料温度とした。A、B二本の曲線は、同一条件の反応については十分な再現性がみられた。一方、試料の重量増測定においては、Spot溶接は大きな誤差を生じさせる。したがって、重量増測定を含む測定の対象としての試料に対する熱電対は、Bのみとし、その温度曲線が、前述の二本の温度曲線のうちのカーブBに一致したとき、その場合の試料温度はカーブAであるとみなすこととした。

反応後試料を炉外へ引き出し、大気中放冷し、再び秤量して、増加重量を求めた。

反応試料の延性は、扁平試験により求めた。扁平試験の、荷重-変位曲線の典型例をFig. 3に示す。延性は、荷重が最大値の80%に落ちるまでのクロスヘッドの変位で表した。これにはインストロン引張試験機を用い、圧縮速度は、20mm/min、試料温度は100℃、雰囲気は大気である。

1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故において、ジルカロイ被覆管は水蒸気と反応して酸化し、脆化が進む。こうした高温におけるジルカロイと水蒸気の反応に関する研究は、1957年のLemmon⁽¹⁾を初めとしているが、^{(2), (3)}特に冷却材喪失事故が問題となって以来最近までは、多数の研究例が報告されている。^{(4), (5), (6), (7)}ところが、これらの報告において、反応速度定数などは相互に差が大きく、したがって安全性研究の立場から考えると、原研においても独自のデータを持つことが要請される。川崎ら⁽⁴⁾は、これまでに、反応温度900~1200℃の範囲について、酸化速度、延性変化などを調べた。一方1200℃以上については、試料温度が目標値に昇温するまでの時間が、目標値温度における反応時間に比較して無視し得ぬ程度のものになり、かつ、測温も困難であるという、実験技術上の困難さが存在した。本研究では、こうした問題の解決を一つの方法ではかりつつ、1200℃以上の反応温度について、酸化と延性変化について調べた。また、川崎ら⁽⁴⁾の試料を計測して、反応温度900~1200℃の範囲のZrO₂層、 ξ (Oxide + α 相)層の厚み変化をも調べた。

2. 方 法

用いた材料は、外径10.7mm、内径9.3mmのPWR用Zry-4管であり、組成をTable 1に示す。長尺の管より軸方向長さ15.0mmに切り出された試料を、アセトン洗浄後、秤量して試験に用いた。水蒸気との反応は、Fig. 1に示される白金炉を中心とする装置を用いた。水蒸気はすべて1気圧とし、流速は、約1g/(min・cm²)である。

試料温度の計測方法は、次のようにした。Pt-Pt-13Rhの熱電対とZryが反応を起こすことを防ぐため、試料表面にタンタルの薄片をはさんで一本目の熱電対(Aとする)の先端をSpot溶接した。その試料の内側中心に、二本目の熱電対(Bとする)の先端が届くようにセットし、試料は磁器パイプでつり下げられるようにして、炉内に挿入した。この二本の熱電対A、Bを記録計に接続し、二本の温度曲線を記録した(Fig. 2)。ただし、記録計の読みと、熱電炉の温度とは、校正して対応をつけてある。この二本の温度曲線のうち、熱電対Aによるもの(カーブA)を、試料温度とした。A、B二本の曲線は、同一条件の反応については十分な再現性がみられた。一方、試料の重量増測定においては、Spot溶接は大きな誤差を生じさせる。したがって、重量増測定を含む測定の対象としての試料に対する熱電対は、Bのみとし、その温度曲線が、前述の二本の温度曲線のうちのカーブBに一致したとき、その場合の試料温度はカーブAであるとみなすこととした。

反応後試料を炉外へ引き出し、大気中放冷し、再び秤量して、増加重量を求めた。

反応試料の延性は、扁平試験により求めた。扁平試験の、荷重-変位曲線の典型例をFig. 3に示す。延性は、荷重が最大値の80%に落ちるまでのクロスヘッドの変位で表した。これにはインストロン引張試験機を用い、圧縮速度は、20mm/min、試料温度は100℃、雰囲気は大気である。

組織観察は、試料断面を機械研磨後、HF:HNO₃:グリセリン=2:1:6の体積比の混合液でエッチした後、顕微鏡にて行った。また、試料の外側のZrO₂層、α相の厚みを、試料断面の機械研磨後、マイクロビッカース硬度計に付属した接眼測微計によって計測した。

3. 実験結果

Fig. 4に、水蒸気との反応による重量増加-反応時間の関係を示す。Fig. 4より、みかけ上、

$$W^2 = K_p t \quad (1)$$

の関係が成り立つ。ただし、 W :増加重量(gm/cm²)、 K_p :反応速度定数((gm/cm²)²/sec)、 t :反応時間(sec)である。Fig. 4より、見かけ上の値として

$$K_p = 0.222 \exp(-39200/RT) \text{ (gm/cm}^2\text{)}^2/\text{sec} \quad (2)$$

を得た。(1)、(2)式が見かけ上のものであるのは、次の理由による。すなわち、Fig. 4に示された高い反応温度における実験では、室温にある反応前試料が炉内に挿入されて目的の温度まで昇温する立ち上り時間が無視しえぬ程長くなる(Fig. 2参照)。したがって、この立ち上り時間の効果を補正せぬデータは、見かけの値であり、本研究では補正計算を行った。(後述)

Fig. 5, Fig. 6にそれぞれ反応温度1184~1330°CにおけるZrO₂層、ξ層の厚み変化-時間の関係を示す。Fig. 5, Fig. 6よりそれぞれ、見かけ上

$$L_{OX}^2 = K_\delta t \quad (3)$$

$$L_\xi^2 = K_\xi t \quad (4)$$

の関係が成り立つ。ただし、 L_{OX} 、 L_ξ はそれぞれZrO₂層、ξ層の厚み、 K_δ 、 K_ξ は速度定数、 t は時間である。

見かけ上の値として、

$$K_\delta = 3.347 \times 10^{-2} \exp(-37540/RT) \text{ (cm}^2\text{/sec)} \quad (5)$$

$$K_\xi = 0.6655 \exp(-41540/RT) \text{ (cm}^2\text{/sec)} \quad (6)$$

を得た。

(2)、(5)、(6)式の補正は、次章にて行う。

Fig. 7, Fig. 8に、反応温度900°C~1200°Cの場合の、ZrO₂層、ξ層の厚さ変化-時間の関係を示した。

これらの実験においては、試料温度が目標値に昇温する時間は、その目標値において反応させる時間に比較して無視しうるほど短いので、補正は不要である。

Fig. 8, Fig. 9に示されたように、反応温度900°C、950°Cにおいては、ZrO₂層、ξ層の厚み変化は、放物線則にしたがってはず、この結果は、川崎ら⁽⁴⁾の同一試料における重量増測定の結果と対応している。また、1000°C以上においては、ZrO₂層、ξ層ともに放物線則

組織観察は、試料断面を機械研磨後、HF:HNO₃:グリセリン=2:1:6の体積比の混合液でエッチした後、顕微鏡にて行った。また、試料の外側のZrO₂層、α相の厚みを、試料断面の機械研磨後、マイクロビッカース硬度計に付属した接眼測微計によって計測した。

3. 実験結果

Fig. 4に、水蒸気との反応による重量増加-反応時間の関係を示す。Fig. 4より、みかけ上、

$$W^2 = K_p t \quad (1)$$

の関係が成り立つ。ただし、 W :増加重量(gm/cm²)、 K_p :反応速度定数((gm/cm²)²/sec)、 t :反応時間(sec)である。Fig. 4より、見かけ上の値として

$$K_p = 0.222 \exp(-39200/RT) \text{ (gm/cm}^2\text{)}^2\text{/sec} \quad (2)$$

を得た。(1)、(2)式が見かけ上のものであるのは、次の理由による。すなわち、Fig. 4に示された高い反応温度における実験では、室温にある反応前試料が炉内に挿入されて目的の温度まで昇温する立ち上り時間が無視しえぬ程長くなる(Fig. 2参照)。したがって、この立ち上り時間の効果を補正せぬデータは、見かけの値であり、本研究では補正計算を行った。(後述)

Fig. 5, Fig. 6にそれぞれ反応温度1184~1330°CにおけるZrO₂層、ξ層の厚み変化-時間の関係を示す。Fig. 5, Fig. 6よりそれぞれ、見かけ上

$$L_{Ox}^2 = K_\delta t \quad (3)$$

$$L_\xi^2 = K_\xi t \quad (4)$$

の関係が成り立つ。ただし、 L_{Ox} 、 L_ξ はそれぞれZrO₂層、ξ層の厚み、 K_δ 、 K_ξ は速度定数、 t は時間である。

見かけ上の値として、

$$K_\delta = 3.347 \times 10^{-2} \exp(-37540/RT) \text{ (cm}^2\text{/sec)} \quad (5)$$

$$K_\xi = 0.6655 \exp(-41540/RT) \text{ (cm}^2\text{/sec)} \quad (6)$$

を得た。

(2)、(5)、(6)式の補正は、次章にて行う。

Fig. 7, Fig. 8に、反応温度900°C~1200°Cの場合の、ZrO₂層、ξ層の厚さ変化-時間の関係を示した。

これらの実験においては、試料温度が目標値に昇温する時間は、その目標値において反応させる時間に比較して無視しうるほど短いので、補正は不要である。

Fig. 8, Fig. 9に示されたように、反応温度900°C、950°Cにおいては、ZrO₂層、ξ層の厚み変化は、放物線則にしたがってはず、この結果は、川崎ら⁽⁴⁾の同一試料における重量増測定の結果と対応している。また、1000°C以上においては、ZrO₂層、ξ層ともに放物線則

にしたがい、(3)、(4)式の関係が成り立つ。反応速度定数として、1000～1200℃の範囲で、

$$K_{\delta} = 7.02 \times 10^{-2} \exp(-39100/RT) \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad (7)$$

$$K_{\xi} = 1.96 \exp(-43800/RT) \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad (8)$$

を得た。また、重量増加については、川崎ら⁽⁴⁾によれば、1000℃以上で同様に(2)式が成り立ち、

$$K_p = 66.0 \exp(-41600/RT) \text{ ((gm/cm}^2\text{)}^2/\text{sec)} \quad (9)$$

である。

Fig. 9に、反応試料の扁平試験の結果を示した。ただし、反応温度1200℃の試料のデータを参考のためつけ加えてある。

Photo. 1～Photo. 4に、反応試料の断面の組織を示した。同一反応時間については反応温度が高温になるにつれ、 α -Incursionが大きくなり、 α - β 相境界は不規則化する。一方、同一酸化量に対しては、反応温度の低いほど α -Incursionは大きい。

4. 温度立ち上がり時間の効果の補正計算

Fig. 2に一例を示したように、試料温度の立ち上がり時間は無視しえない。Fig. 10は、熱電対Aによって記録した、試料の初期温度履歴である。ただし、コンピュータへのInputのため、折れ線近似をした。試料を炉内に挿入した瞬間から、Fig. 10に示した反応時間(Reaction Time) 0 secにおける温度まで昇温する時間は非常に短い。したがって、反応時間の計測は、Fig. 10に示した反応時間(Reaction Time) 0 secにおける温度まで昇温した時刻を反応開始時刻として計測した。

また、反応温度1286℃、1330℃の試料については、温度の立ち上がり期に激しい初期酸化による反応熱によって、目標温度を越えたピークが生じる。Fig. 10におけるAのカーブには小さなピークがみられる。したがって、こうした温度履歴の目標値からの正、負のズレの効果の補正するために、コンピュータプログラムを開発した。以下にそのプログラムの計算について述べる。

1 計算方法と論理

反応においては、(1)、(3)、(4)式、すなわち放物線則が成り立つものと仮定し、(2)、(5)、(6)式の補正值を求める。

(1)、(3)、(4)式を、

$$W_i = \sqrt{K_i \cdot t_i} \quad (10)$$

によって代表させる。 Δt 時間後には、(10)式は、

$$W_i + \Delta W = \sqrt{K_{i+1} (t_i + \Delta t)} \quad (10')$$

に変化する。ただし、 i は時刻 t 、 $i+1$ は時刻 $(t + \Delta t)$ を示し、 ΔW は Δt 時間中の

にしたがい、(3)、(4)式の関係が成り立つ。反応速度定数として、1000～1200℃の範囲で、

$$K_{\delta} = 7.02 \times 10^{-2} \exp(-39100/RT) \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad (7)$$

$$K_{\xi} = 1.96 \exp(-43800/RT) \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad (8)$$

を得た。また、重量増加については、川崎ら⁽⁴⁾によれば、1000℃以上で同様に(2)式が成り立ち、

$$K_p = 66.0 \exp(-41600/RT) \text{ ((gm/cm}^2\text{)}^2/\text{sec)} \quad (9)$$

である。

Fig. 9に、反応試料の扁平試験の結果を示した。ただし、反応温度1200℃の試料のデータを参考のためつけ加えてある。

Photo. 1～Photo. 4に、反応試料の断面の組織を示した。同一反応時間については反応温度が高温になるにつれ、 α -Incursionが大きくなり、 α - β 相境界は不規則化する。一方、同一酸化量に対しては、反応温度の低いほど α -Incursionは大きい。

4. 温度立ち上がり時間の効果の補正計算

Fig. 2に一例を示したように、試料温度の立ち上がり時間は無視しえない。Fig. 10は、熱電対Aによって記録した、試料の初期温度履歴である。ただし、コンピュータへのInputのため、折れ線近似をした。試料を炉内に挿入した瞬間から、Fig. 10に示した反応時間(Reaction Time) 0 secにおける温度まで昇温する時間は非常に短い。したがって、反応時間の計測は、Fig. 10に示した反応時間(Reaction Time) 0 secにおける温度まで昇温した時刻を反応開始時刻として計測した。

また、反応温度1286℃、1330℃の試料については、温度の立ち上がり期に激しい初期酸化による反応熱によって、目標温度を越えたピークが生じる。Fig. 10におけるAのカーブには小さなピークがみられる。したがって、こうした温度履歴の目標値からの正、負のズレの効果を補正するために、コンピュータプログラムを開発した。以下にそのプログラムの計算について述べる。

1 計算方法と論理

反応においては、(1)、(3)、(4)式、すなわち放物線則が成り立つものと仮定し、(2)、(5)、(6)式の補正値を求める。

(1)、(3)、(4)式を、

$$W_i = \sqrt{K_i \cdot t_i} \quad (10)$$

によって代表させる。 Δt 時間後には、(10)式は、

$$W_i + \Delta W = \sqrt{K_{i+1} (t_i + \Delta t)} \quad (10')$$

に変化する。ただし、 i は時刻 t 、 $i+1$ は時刻 $(t + \Delta t)$ を示し、 ΔW は Δt 時間中の

W_i の増分である。ここで

$$K_i = K(T_i) \quad (11)$$

ただし、 T_i は時刻 t_i における試料温度とする。(10), (10)' 式より

$$W_i + \Delta W = W_{i-1} + \frac{K_i}{2W_{i-1}} \cdot \Delta t \quad (12)$$

を得る。したがって、

$$W_i = W_1 + \sum_{j=1}^{i-1} \frac{K_{j+1}}{2W_j} \Delta t \quad (13)$$

ここで、 $K_i = K_0 \exp(-Q/RT_i)$ (14)

において、 K_0 、 Q を既知とすれば、 T_i すなわち反応温度履歴を与えることによって、(13)式により時刻 t_i における反応量 W_i を計算できる。

プログラムでは、 K_0 と Q の初期値を Input し、次にこの二者の値を小刻みに変化させつつ、その各々の K_0 、 Q の値について、Fig. 10の各温度履歴に沿って W_i を計算する。その各々の W_i について、次式で定義される S を計算する。

$$S = (W_1 - W_{1,i})^2 + (W_2 - W_{2,i})^2 + (W_3 + W_{3,i})^2 + (W_4 - W_{4,i})^2 \quad (15)$$

ただし、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は、それぞれ反応温度 1184 °C、1231 °C、1286 °C、1330 °C における時刻 t_i における実測反応量である。また、 $W_{1,i}$ 、 $W_{2,i}$ 、 $W_{3,i}$ 、 $W_{4,i}$ は、それぞれ反応温度 1184 °C、1231 °C、1286 °C、1330 °C における計算反応量である。 t_i は、240 sec までとした。

すなわち、 S は、4種の反応温度における、それぞれの反応量の実測値と計算値の差の二乗和である。この S は、(14)式における K_0 、 Q がある値をとるときその値と真の K_0 、 Q の値との差の大小を相対的に表わす量である。最小の S を与える K_0 、 Q の値が最も真の値に近いものと考えられ、二乗和としたのは、ある S の最小値に対して、それを与える K_0 、 Q の値が、一意に定まるようにするためである。

K_0 と Q の値を、別々に小刻みに増減させて、その各々の K_0 と Q の値の約 10^4 組の組み合わせについて S を算出し、最小の S を与える K_0 、 Q の値の組み合わせを求め、この値を補正值とした。

この方式によって得た補正值及び諸データを、Table 2およびTable 3に示す。

5. 反応度速度定数のまとめ

反応温度 1180 °C ~ 1330 °C の場合の温度の関数としての、補正された反応速度定数 K_p 、 δ_{OX} 、 δ_{ξ} は、Table 2、Table 3 に示した。反応温度 1000 °C ~ 1200 °C の場合につい

W_i の増分である。ここで

$$K_i = K(T_i) \quad (11)$$

ただし、 T_i は時刻 t_i における試料温度とする。(10), (10)' 式より

$$W_i + \Delta W = W_{i-1} + \frac{K_i}{2W_{i-1}} \cdot \Delta t \quad (12)$$

を得る。したがって、

$$W_i = W_1 + \sum_{j=1}^{i-1} \frac{K_{j+1}}{2W_j} \Delta t \quad (13)$$

ここで、 $K_i = K_0 \exp(-Q/RT_i)$ (14)

において、 K_0 、 Q を既知とすれば、 T_i すなわち反応温度履歴を与えることによって、(13)式により時刻 t_i における反応量 W_i を計算できる。

プログラムでは、 K_0 と Q の初期値をInputし、次にこの二者の値を小刻みに変化させつつ、その各々の K_0 、 Q の値について、Fig. 10の各温度履歴に沿って W_i を計算する。その各々の W_i について、次式で定義される S を計算する。

$$S = (W_1 - W_{1,i})^2 + (W_2 - W_{2,i})^2 + (W_3 + W_{3,i})^2 + (W_4 - W_{4,i})^2 \quad (15)$$

ただし、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は、それぞれ反応温度 1184 °C、1231 °C、1286 °C、1330 °C における時刻 t_i における実測反応量である。また、 $W_{1,i}$ 、 $W_{2,i}$ 、 $W_{3,i}$ 、 $W_{4,i}$ は、それぞれ反応温度 1184 °C、1231 °C、1286 °C、1330 °C における計算反応量である。 t_i は、240 sec までとした。

すなわち、 S は、4種の反応温度における、それぞれの反応量の実測値と計算値の差の二乗和である。この S は、(14)式における K_0 、 Q がある値をとるときその値と真の K_0 、 Q の値との差の大小を相対的に表わす量である。最小の S を与える K_0 、 Q の値が最も真の値に近いものと考えられ、二乗和としたのは、ある S の最小値に対して、それを与える K_0 、 Q の値が、一意に定まるようにするためである。

K_0 と Q の値を、別々に小刻みに増減させて、その各々の K_0 と Q の値の約 10^4 組の組み合わせについて S を算出し、最小の S を与える K_0 、 Q の値の組み合わせを求め、この値を補正值とした。

この方式によって得た補正值及び諸データを、Table 2およびTable 3に示す。

5. 反応度速度定数のまとめ

反応温度 1180 °C ~ 1330 °C の場合の温度の関数としての、補正された反応速度定数 K_p 、 δ_{OX} 、 δ_{ξ} は、Table 2、Table 3 に示した。反応温度 1000 °C ~ 1200 °C の場合につい

ては、それぞれ(7), (8), (9)式に示した。次にこれら二つの温度域の反応速度定数を結合して、1000℃～1330℃の温度域に妥当する式を求めた。すなわち、反応速度定数のデータをArrheniusプロットし、最小二乗法で一本の直線をひき、この直線から求める式を得た。ただし、1000℃～1200℃の温度域においては、実測データをプロットし、1180℃～1330℃の温度域においては、Table. 2, Table. 3に示した補正された反応速度定数式によって、1180℃, 1236℃, 1284℃, 1330℃における値を算出し、これらの値をプロットした。こうして、1000℃～1330℃の反応温度域について、

$$K_p = 0.468 \exp(-40710/RT) (\text{g}^{\text{max}}/\text{cm}^2)^2/\text{sec} \quad (16)$$

$$K_\delta = 0.02150 \exp(-35860/RT) (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (17)$$

$$K_\xi = 0.3960 \exp(-39420/RT) (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (18)$$

を得た。(16), (17), (18)式を、他の報告によるものと合わせて、それぞれFig. 11, Fig. 12, Fig. 13に示す。他の報告については、Fig. 11にはHomma et al. (MAPI)⁽⁵⁾, Ikeda et al. (NRIM)⁽⁸⁾, Baker-Just⁽³⁾, Leistikow et al. (KFK)⁽⁸⁾, Cathcart et al. (ORNL)⁽⁷⁾, Fig. 12にはHomma et al. (MAPI)⁽⁵⁾, Baker-Just⁽³⁾の重量増加の速度定数より計算によって求めたもの、Ikeda et al. (NPIM)⁽⁹⁾, Cathcart et al. (ORNL)⁽⁷⁾のものを、そしてFig. 13にはHomma et al. (MAPI)⁽⁵⁾, Ikeda et al. (NRIM)⁽⁹⁾, Cathcart et al. (ORNL)⁽⁷⁾, Leistikow (KFK)⁽⁶⁾のデータを載せた。

6. 考 察

6.1.

Fig. 4～Fig. 6にプロットしたデータは、見かけ上式(1), (3), (4)に示すような放物線則にしたがっている。4においては、放物線則を仮定して補正計算を行なったのであった。次に、この仮定を検証してみよう。すなわち、Fig. 4～Fig. 6のデータが、放物線則以外の速度則にあてはまる可能性を検討する。

- i) 直線則 $W = Kt$ には、明らかに適合しない。
- ii) 三乗則 $W^3 = Kt$ に適合するか否かを検討する。

$$W^3 = Kt \quad (19)$$

とおく。すると、 Δt 時間後のWの変化量を ΔW とすれば、

$$(W + \Delta W)^3 = K(t + \Delta t) \quad (20)$$

式(19)を展開して、

$$W^3 + 3W^2 \cdot \Delta W + 3W \cdot (\Delta W)^2 + (\Delta W)^3 = Kt + K\Delta t \quad (20')$$

(20)'から(19)を辺々引いて、 $(\Delta W)^3$, $(\Delta W)^2$ の項を微小量として無視すれば、

ては、それぞれ(7), (8), (9)式に示した。次にこれら二つの温度域の反応速度定数を結合して、1000℃～1330℃の温度域に妥当する式を求めた。すなわち、反応速度定数のデータをArrheniusプロットし、最小二乗法で一本の直線をひき、この直線から求める式を得た。ただし、1000℃～1200℃の温度域においては、実測データをプロットし、1180℃～1330℃の温度域においては、Table. 2, Table. 3に示した補正された反応速度定数式によって、1180℃, 1236℃, 1284℃, 1330℃における値を算出し、これらの値をプロットした。こうして、1000℃～1330℃の反応温度域について、

$$K_p = 0.468 \exp(-40710/RT) (\text{g}^{\text{max}}/\text{cm}^2)^2/\text{sec} \quad (16)$$

$$K_\delta = 0.02150 \exp(-35860/RT) (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (17)$$

$$K_\xi = 0.3960 \exp(-39420/RT) (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (18)$$

を得た。(16), (17), (18)式を、他の報告によるものと合わせて、それぞれFig. 11, Fig. 12, Fig. 13に示す。他の報告については、Fig. 11にはHomma et al. (MAPI)⁽⁵⁾, Ikeda et al. (NRIM)⁽⁸⁾, Baker-Just⁽³⁾, Leistikow et al. (KFK)⁽⁸⁾, Cathcart et al. (ORNL)⁽⁷⁾, Fig. 12にはHomma et al. (MAPI)⁽⁵⁾, Baker-Just⁽³⁾の重量増加の速度定数より計算によって求めたもの、Ikeda et al. (NPIM)⁽⁹⁾, Cathcart et al. (ORNL)⁽⁷⁾のものを、そしてFig. 13にはHomma et al. (MAPI)⁽⁵⁾, Ikeda et al. (NRIM)⁽⁹⁾, Cathcart et al. (ORNL)⁽⁷⁾, Leistikow (KFK)⁽⁶⁾のデータを載せた。

6. 考 察

6.1.

Fig. 4～Fig. 6にプロットしたデータは、見かけ上式(1), (3), (4)に示すような放物線則にしたがっている。4においては、放物線則を仮定して補正計算を行なったのであった。次に、この仮定を検証してみよう。すなわち、Fig. 4～Fig. 6のデータが、放物線則以外の速度則にあてはまる可能性を検討する。

- i) 直線則 $W = Kt$ には、明らかに適合しない。
- ii) 三乗則 $W^3 = Kt$ に適合するか否かを検討する。

$$W^3 = Kt \quad (19)$$

とおく。すると、 Δt 時間後のWの変化量を ΔW とすれば、

$$(W + \Delta W)^3 = K(t + \Delta t) \quad (20)$$

式(19)を展開して、

$$W^3 + 3W^2 \cdot \Delta W + 3W \cdot (\Delta W)^2 + (\Delta W)^3 = Kt + K\Delta t \quad (20')$$

(20)'から(19)を辺々引いて、 $(\Delta W)^2$, $(\Delta W)^3$ の項を微量として無視すれば、

$$3W^2 \Delta W = K \Delta t \quad (21)$$

よって、

$$W + \Delta W = W + \frac{K}{3W^2} \Delta t \quad (22)$$

すなわち、

$$W_i = W_{i-1} + \frac{K_{i-1}}{3W_{i-1}^2} \Delta t \quad (23)$$

ここで、

$$K_i = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_i}\right) \quad (24)$$

とする。ただし、 W_i は、時刻 t_i における反応量、 T_i は時刻 t_i における温度である。以下、4. に述べた方法と同様にして(23)、(24)式を利用して、 K_0 、 Q のある値と、温度履歴 T_i を与えれば、 W_i が算出できる。コンピュータプログラムに、 K_0 と Q のある初期値をInputし、次にこの二者の値を小刻みに変化させつつ、その各々の K_0 、 Q の値について、Fig. 10の温度履歴に沿って W_i の値を計算する。その各々の W_i について、4. の(15)式で定義される S を計算する。こつして、最小の S を与える K_0 、 Q の値の組を見出す。Fig. 4に示した増加重量について、三乗則を仮定して計算した $S (=S_c$ とおく)の値と、放物線則を仮定した場合の $S (=S_p$ とおく)の値、及び δ_0 、 K_0 、 Q の値を、Table 4に示す。

iii) 4乗以上のべきの速度則には、明らかに適合しない。Table 4に示したように、 $S_c \gg S_p$ であり、増加重量の反応速度則には、放物線則、すなわち(1)式が最も良く適合する。ZrO₂層、 ξ 層の厚みの変化についても、同様に、 $S_c \sim 10^2 S_p$ となり、放物線則が最も良く適合する。

6.2

4. において示した補正計算法は、正確には反応速度定数を一般的に次式、

$$K = K_0 \exp(-Q/RT)$$

で表現した場合の、温度履歴と実測反応量に対して最適な K_0 、 Q の値を求めるやり方である。時間的に変化する温度に対して、反応量変化を(2)式で近似していく方法は、温度変化が急激である場合には、有意な誤差を生む可能性が考えられる。しかし、具体的にどの程度までの温度変化に対して(2)式の近似が有効かは不明である。

6.3

反応温度が1000~1200においては、重量増加、ZrO₂層、 ξ 層の厚み変化が、いずれも放物線則にのるが、1200℃以上1330℃までの温度域においても、放物線則が成り立つという結果を得た。速度定数(16)、(17)、(18)式を、他の報告と比較してみる。重量増加(16式)についてみるとFig. 11に示されたように、Baker - Just 式は、全温度域にわたって最大の値を示しており、この値による重量増加の計算は、安全側の評価を与える。また、ORNLの値と、本研

究による値とは、ほとんど一致している。次に ZrO_2 層の厚み増加(17式)についてみると、Fig. 12より、1000℃以上において、Baker-Justの重量増加の速度定数より計算によって求めた値より低い値を示している。また、これはORNLの値よりわずかに低い値である。 ξ 層の厚み変化(18式)については、Fig. 13より、ORNLとNRIMの値のほぼ中間の値であることが示される。

酸化による脆化は、Fig. 9に示されるように、同一の酸化重量増に対しては、反応温度が高いほど大きい。反応温度1286℃、1330℃で β 相への α -incursionがPhoto. 1～Photo. 4にみられるように、全くみられない試料でも、脆化が大きく、これは β 相中の酸素濃度の高さが原因であろうと推定される。反応温度が高いほど、 α - β 相境界における β 相の酸素濃度は高くなり、かつ β 相中の酸素の拡散も迅速になる。したがって、同一の β 相厚みに対して反応が高温であったものはそれだけ β 相中の酸素濃度分布は、高濃へ移り、延性は低下するものと思われる。⁽¹⁰⁾

7. まとめ

ジルカロイ-4管を水蒸気中で加熱・酸化させ、反応速度と延性変化を調べた。その結果、次の結論を得た。

- (1) 酸化による重量増加、 ZrO_2 層及び ξ 層の厚み変化は、反応温度1000°～1330℃の温度域で、いずれも放物線則にしたがう。
- (2) 反応温度1000～1330℃における反応速度定数は、重量増加について、

$$K_p = 0.468 \exp(-40710/RT) (g^{mox}/cm^2)^2/sec$$

ZrO_2 層の厚み変化について

$$K_\delta = 0.02150 \exp(-35860/RT) (cm^2/sec)$$

ξ 層の厚み変化について

$$K_\xi = 0.3960 \exp(-39420/RT) (cm^2/sec)$$

である。また、 K_p 、 K_δ の値については、1000℃以上で、いずれもBaker-Justの値より小さい。

- (3) 反応温度900℃、950℃の試料の ZrO_2 層および ξ 層の厚み変化は、放物線則にしたがわない。
- (4) 100℃の大気中における扁平試験によれば、酸化した試料の延性は、酸化量の増大とともに低下していく。同一の酸化量に対しては、反応温度が高いものほど脆化は著しい。

究による値とは、ほとんど一致している。次に ZrO_2 層の厚み増加 (17式) についてみると、Fig. 12 より、1000°C 以上において、Baker-Just の重量増加の速度定数より計算によって求めた値より低い値を示している。また、これは ORNL の値よりわずかに低い値である。 ξ 層の厚み変化 (18式) については、Fig. 13 より、ORNL と NRIM の値のほぼ中間の値であることが示される。

酸化による脆化は、Fig. 9 に示されるように、同一の酸化重量増に対しては、反応温度が高いほど大きい。反応温度 1286°C、1330°C で β 相への α -incursion が Photo. 1 ~ Photo. 4 にみられるように、全くみられない試料でも、脆化が大きく、これは β 相中の酸素濃度の高さが原因であろうと推定される。反応温度が高いほど、 α - β 相境界における β 相の酸素濃度は高くなり、かつ β 相中の酸素の拡散も迅速になる。したがって、同一の β 相厚みに対して反応が高温であったものはそれだけ β 相中の酸素濃度分布は、高濃へ移り、延性は低下するものと思われる。⁽¹⁰⁾

7. まとめ

ジルカロイ-4 管を水蒸気中で加熱・酸化させ、反応速度と延性変化を調べた。その結果、次の結論を得た。

- (1) 酸化による重量増加、 ZrO_2 層及び ξ 層の厚み変化は、反応温度 1000°C ~ 1330°C の温度域で、いずれも放物線則にしたがう。
- (2) 反応温度 1000 ~ 1330°C における反応速度定数は、重量増加について、

$$K_p = 0.468 \exp(-40710/RT) (g^{mox}/cm^2)^2/sec$$

ZrO_2 層の厚み変化について

$$K_\delta = 0.02150 \exp(-35860/RT) (cm^2/sec)$$

ξ 層の厚み変化について

$$K_\xi = 0.3960 \exp(-39420/RT) (cm^2/sec)$$

である。また、 K_p 、 K_δ の値については、1000°C 以上で、いずれも Baker-Just の値より小さい。

- (3) 反応温度 900°C、950°C の試料の ZrO_2 層および ξ 層の厚み変化は、放物線則にしたがわない。
- (4) 100°C の大気中における扁平試験によれば、酸化した試料の延性は、酸化量の増大とともに低下していく。同一の酸化量に対しては、反応温度が高いものほど脆化は著しい。

謝 辞

コンピューターによる計算の際、数々の助言をくださいました石橋明広氏(CRC)に深く感謝いたします。また、反応温度 900 °C~1200 °C の試料を提供してくださいました橋本政男氏、大友隆氏に深く感謝いたします。

References

- (1) Lemmon A.W. : BMI-1154, Sec. C (1957)
- (2) White F.J. : GEMP-475A (1967)
- (3) Baker L., L.C. Just : ANL-6548 (1962)
- (4) 川崎 了・古田照夫・橋本政男 : JAERI-M 6181 (1975)
- (5) 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
- (6) Leistikow S. et al. : KFK-2195 (1975)
- (7) Cathcart J.V. et al. : ORNL-NUREG-TM-41 (1976)
- (8) Ikeda S., Ito G. and Ohashi S. : J. Metals of Japan 39 (1975) 70
- (9) Ikeda (NRIM), Private Communication
- (10) 鈴木元衛 : JAERI-M 6538 (1976)

謝 辞

コンピューターによる計算の際、数々の助言をくださいました石橋明広氏(CRC)に深く感謝いたします。また、反応温度 900 °C~1200 °C の試料を提供してくださいました橋本政男氏、大友隆氏に深く感謝いたします。

References

- (1) Lemmon A.W. : BMI-1154, Sec. C (1957)
- (2) White F.J. : GEMP-475A (1967)
- (3) Baker L., L.C. Just : ANL-6548 (1962)
- (4) 川崎 了・古田照夫・橋本政男 : JAERI-M 6181 (1975)
- (5) 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
- (6) Leistikow S. et al. : KFK-2195 (1975)
- (7) Cathcart J.V. et al. : ORNL-NUREG-TM-41 (1976)
- (8) Ikeda S., Ito G. and Ohashi S. : J. Metals of Japan 39 (1975) 70
- (9) Ikeda (NRIM), Private Communication
- (10) 鈴木元衛 : JAERI-M 6538 (1976)

Table 1 Chemical composition of Zircaloy - 4

| Element | Sn | Fe | Cr | Fe+Cr+Ni | Al | B | Cd | Co |
|--------------|---------|---------|---------|----------|--------|----------|----------|---------|
| Content(w/o) | 1.46 | 0.22 | 0.10 | 0.32 | 0.0063 | <0.00005 | <0.00005 | <0.0005 |
| Element | Cu | Hf | Mn | Si | Ti | W | U | Pb |
| Content(w/o) | 0.0010 | 0.0083 | <0.001 | 0.0030 | 0.0010 | <0.0010 | <0.00035 | <0.0010 |
| Element | C | Mg | Ca | C | O | H | N | Zr |
| Content(w/o) | <0.0020 | <0.0005 | <0.0005 | 0.0080 | 0.1280 | 0.0020 | 0.0018 | Bal. |

Table 2 Weight Gain and Kp

| Temperature | Weight Gain (g/cm ²) at 240sec | | |
|-------------|--|---------------------------|---------------------------|
| | Wexp. | Wcalc. | Wcalc.* |
| 1184 (c) | 9.5 (x10 ⁻³) | 9.26 (x10 ⁻³) | 9.22 (x10 ⁻³) |
| 1232 | 11.5 | 11.45 | 11.55 |
| 1286 | 14.1 | 14.67 | 15.04 |
| 1330 | 17.7 | 17.36 | 17.98 |

S=0.5006x10⁻⁶ for corrected Kp=(=0.2778exp(-39080/RT) (gm/cm²)²/sec))

S=1.07138x10⁻⁶ for the Kp as Eq. (9)

Wexp.:Measured weight gain

Wcalc.:Weight gain calculated with the corrected Kp

Wcalc.*:Weight gain calculated with the Kp as Eq.(9)

Table 3 Thickness of Oxide, XI Layer and Rate Constants

| Temperature | Thickness at 240 sec (cm) | | | | | |
|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Oxexp. | Oxcalc. | Oxcalc.* | XIexp. | XIcalc. | XIcalc.* |
| 1184(c) | 47.0(x10 ⁻⁴) | 45.82(x10 ⁻⁴) | 47.07(x10 ⁻⁴) | 117.0(x10 ⁻⁴) | 109.6(x10 ⁻⁴) | 99.08(x10 ⁻⁴) |
| 1232 | 56.1 | 55.74 | 58.27 | 144.0 | 134.6 | 124.7 |
| 1286 | 67.1 | 70.47 | 75.25 | 175.1 | 175.8 | 167.3 |
| 1330 | 86.2 | 84.11 | 91.43 | 220.3 | 227.0 | 220.6 |

$S=17.427 \times 10^{-8}$ for corrected $K_{\delta} (=0.03180 \exp(-35880/RT))$ (cm²/sec)

$S=102.73 \times 10^{-8}$ for the K_{δ} as the Eq.(7)

$S=188.50 \times 10^{-8}$ for corrected $K_{\xi} (=0.1606 \exp(-36950/RT))$ (cm²/sec)

$S=753.68 \times 10^{-8}$ for the K_{ξ} as the Eq.(8)

Oxexp.: Measured thickness of oxide layer

Oxcalc., Oxcalc.*: Thickness of oxide layer calculated with the corrected K_{δ} and K_{δ} as the Eq.(7), respectively

XIexp.: Measured thickness of xi-layer

XIcalc., XIcalc.*: Thickness of xi layer calculated with the corrected K_{ξ} and K_{ξ} as the Eq.(8), respectively

Table 4 Weight Gain and Kpc for a Cubic Law

| Temperature | Weight Gain (g/cm ²) at 240sec | |
|-------------|--|----------------------------|
| | Wexp. | |
| 1184°C | 9.5 (x10 ⁻³) | 5.980 (x10 ⁻³) |
| 1232 | 11.5 | 7.581 |
| 1286 | 14.1 | 11.26 |
| 1330 | 17.7 | 21.16 |

$S_c=47.7862 \times 10^{-6}$ for $K_{pc} (=660.0 \exp(-19010/RT))$ (gm/cm²)²/sec

$S_p=0.5006 \times 10^{-6}$ for $K_p (=0.2778 \exp(-39080/RT))$ (gm/cm²)²/sec

Wexp. : Measured Weight Gain

Wcalc.: Weight Gain calculated with the K_{pc}

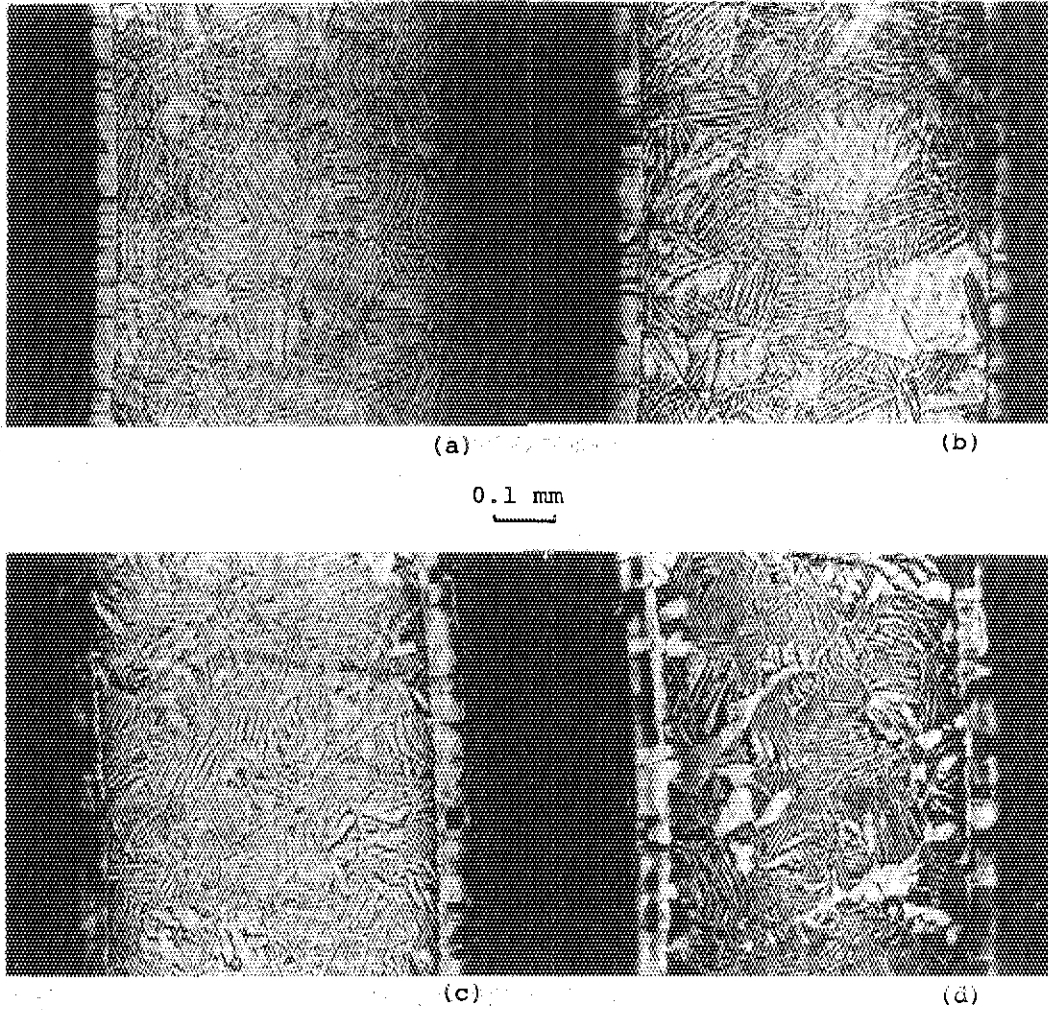


Photo.1. Photomicrographs of Oxidized Zry-4 Structure

Reaction Temperature: 1184°C

Weight Gain (mg/cm²)

| | |
|-----------------|-------|
| (a) 1 min. | 4.74 |
| (b) 2 min.15sec | 7.18 |
| (c) 4min. | 9.38 |
| (d) 6min. | 11.50 |

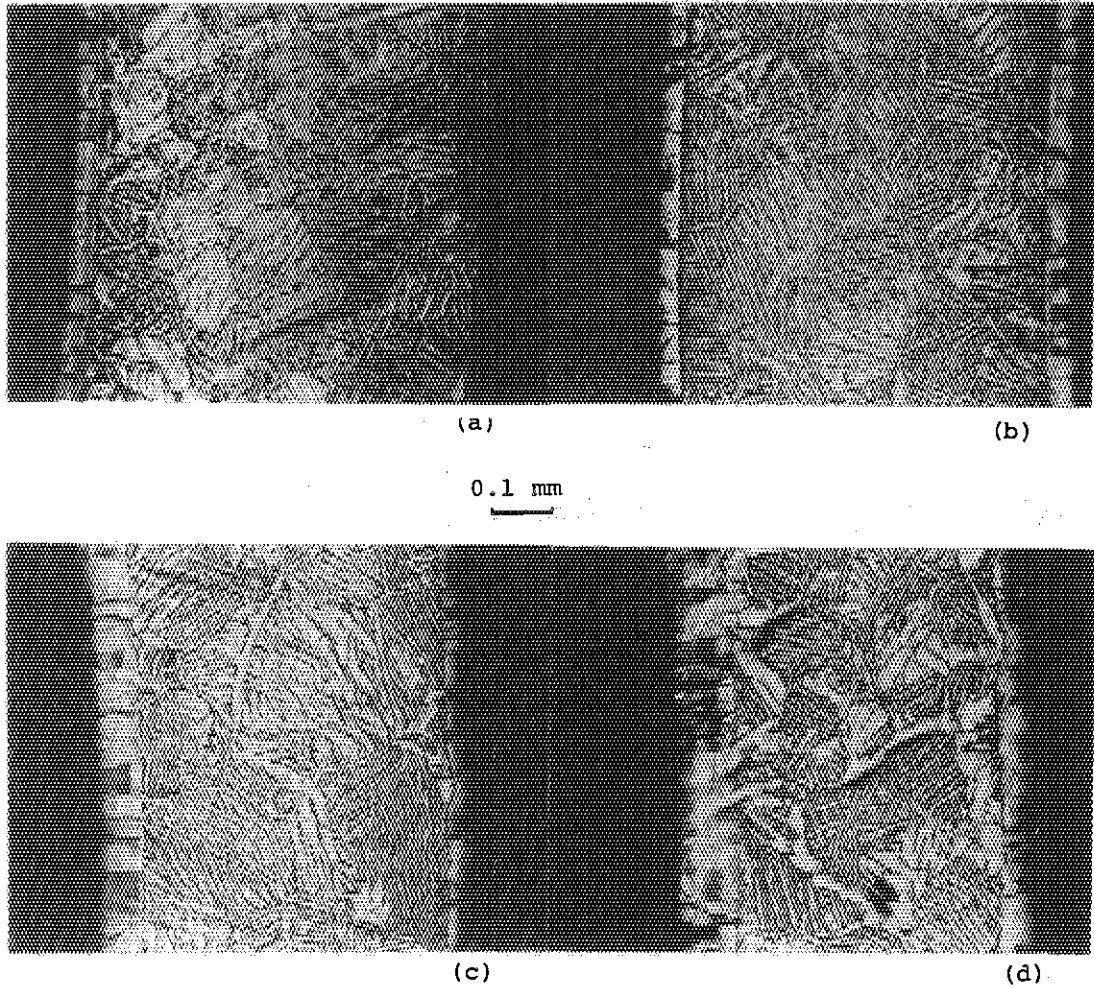
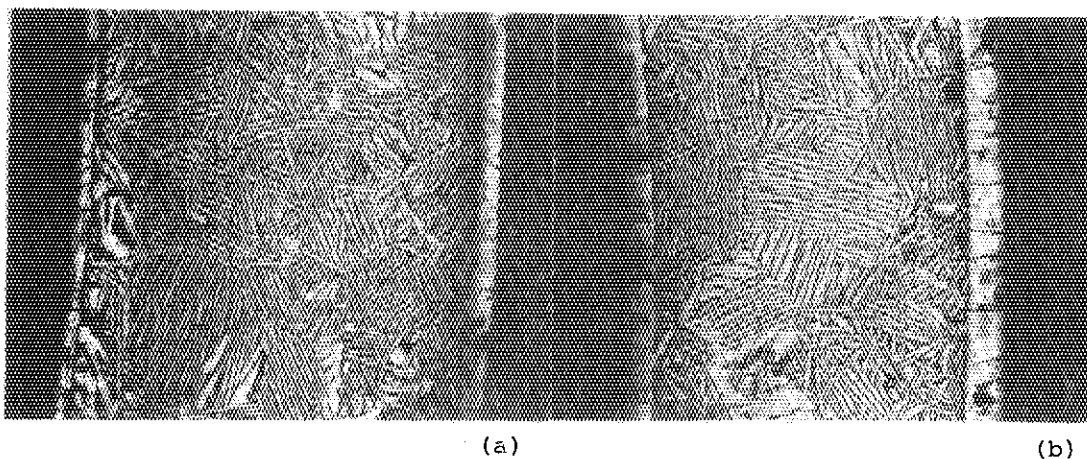


Photo. 2. Photomicrographs of Oxidized Zry-4 Structure
 Reaction Temperature : 1232°C

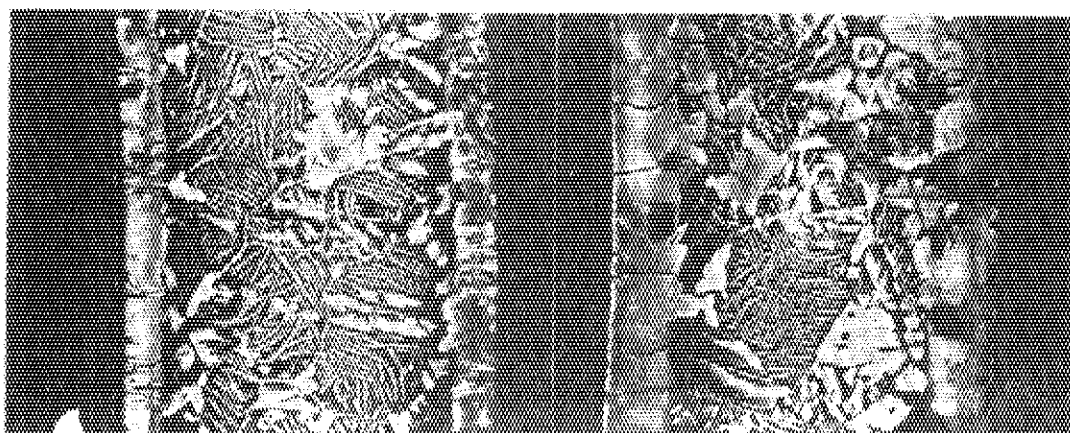
| | Weight Gain (mg/cm ²) |
|------------------|-----------------------------------|
| (a) 1 min. | 5.92 |
| (b) 2 min.15 sec | 8.59 |
| (c) 4 min. | 11.26 |
| (d) 6 min. | 13.66 |



(a)

(b)

0.1 mm



(c)

(d)

Photo.3. Photomicrographs of Oxidized Zry-4 Structure

Reaction Temperature: 1286 °C

Weight Gain (mg/cm²)

| | |
|-------------------|-------|
| (a) 1 min. | 7.27 |
| (b) 2 min. 15 sec | 10.62 |
| (c) 4 min. | 13.98 |
| (d) 6 min. | 17.17 |

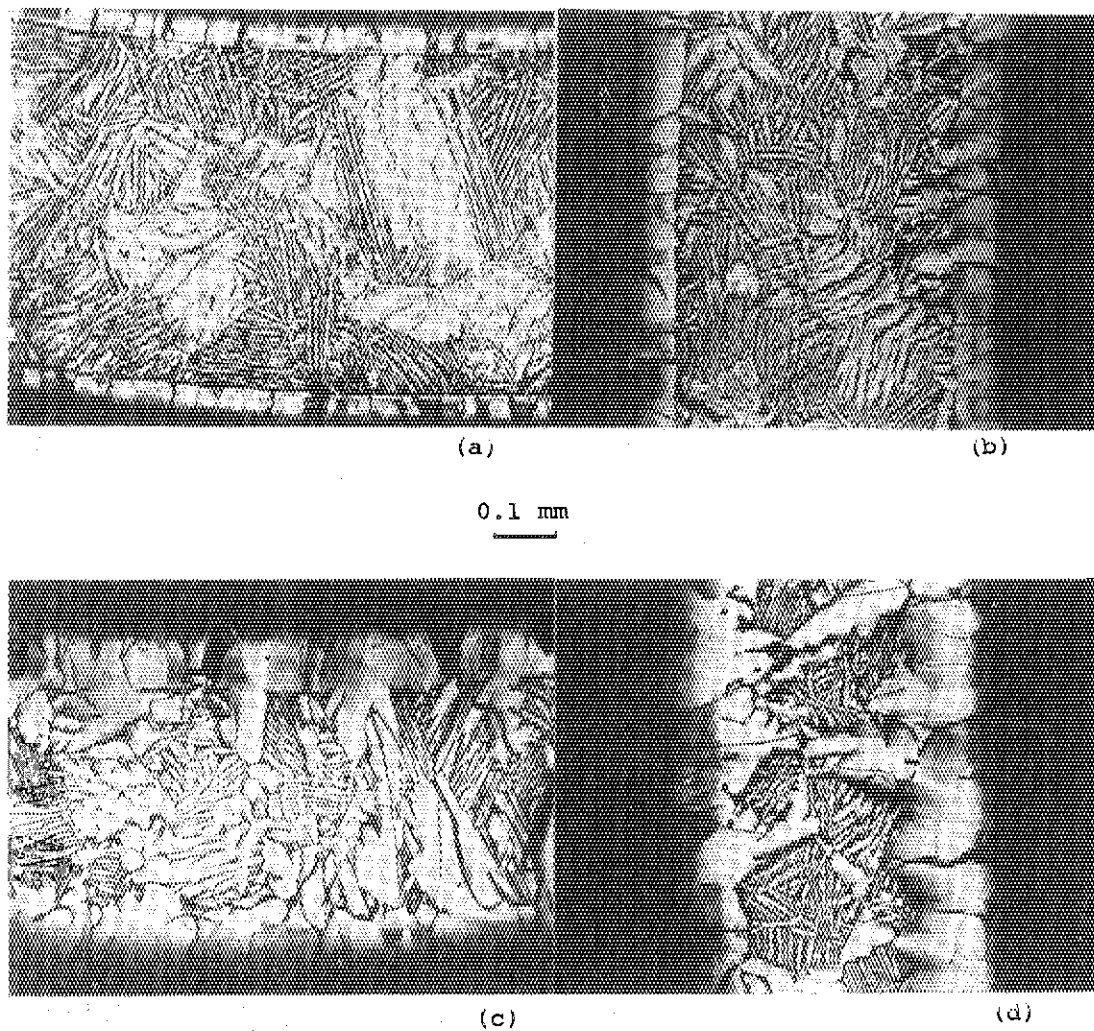


Photo. 4. Photomicrographs of Oxidized Zry-4 Structure

Reaction Temperature; 1330°C

Weight Gain (mg/cm²)

| | |
|-------------------|-------|
| (a) 1 min. | 9.15 |
| (b) 2 min. 15 sec | 13.48 |
| (c) 4 min. | 18.00 |
| (d) 6 min. | 21.19 |

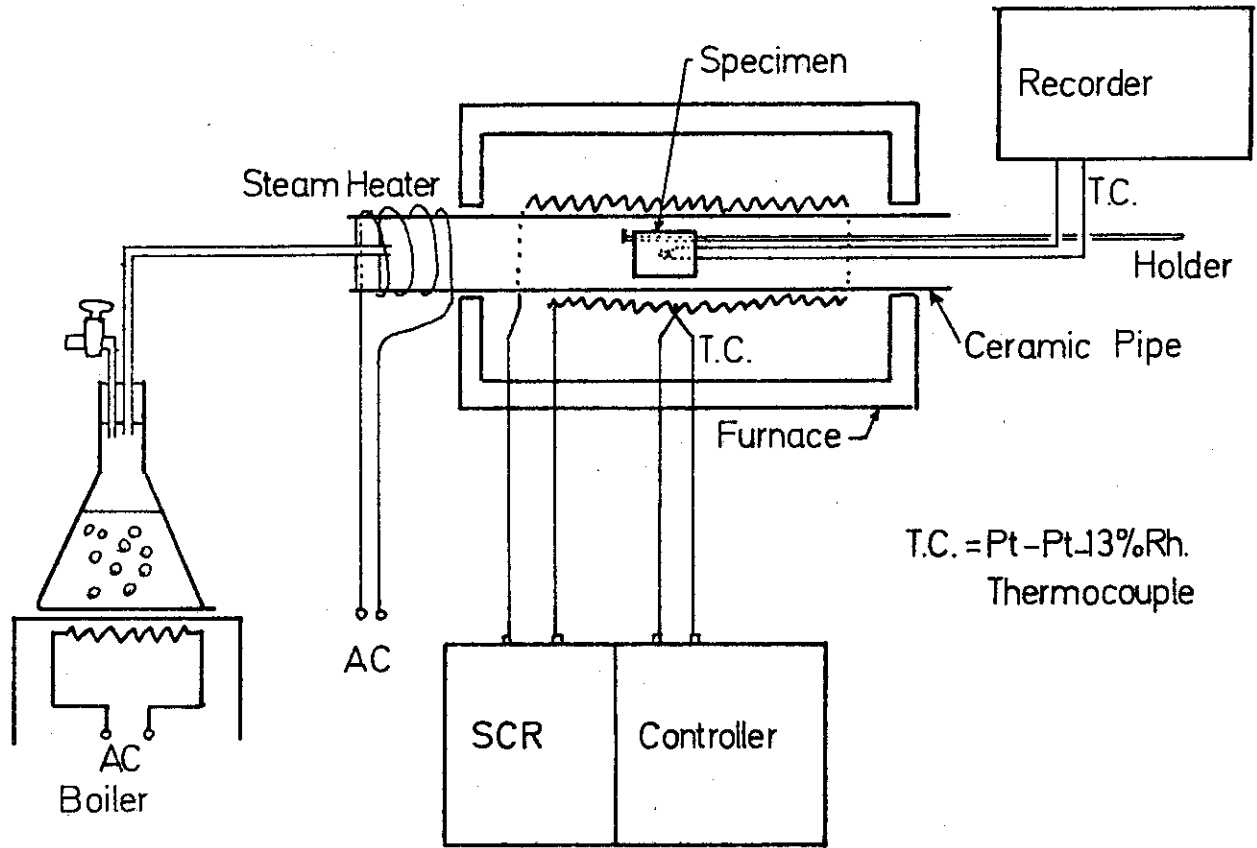


Fig. 1 Apparatus for the Experiment

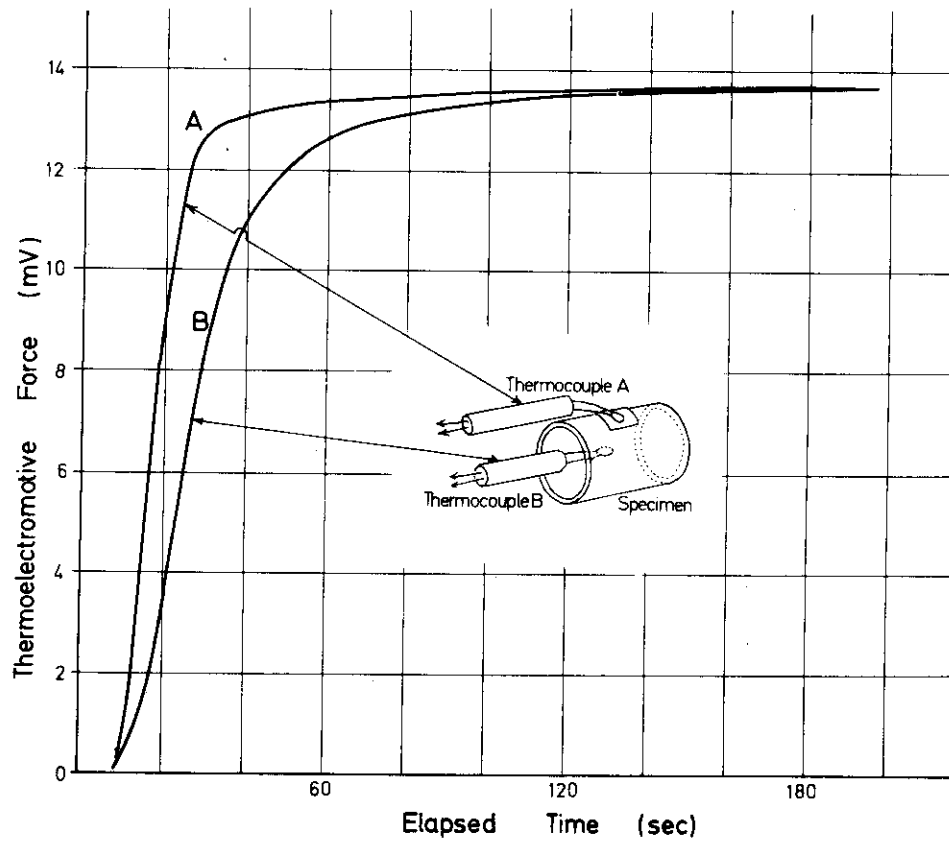


Fig. 2 An Example of Recorded Temperature

JAERI - FRLI - 16

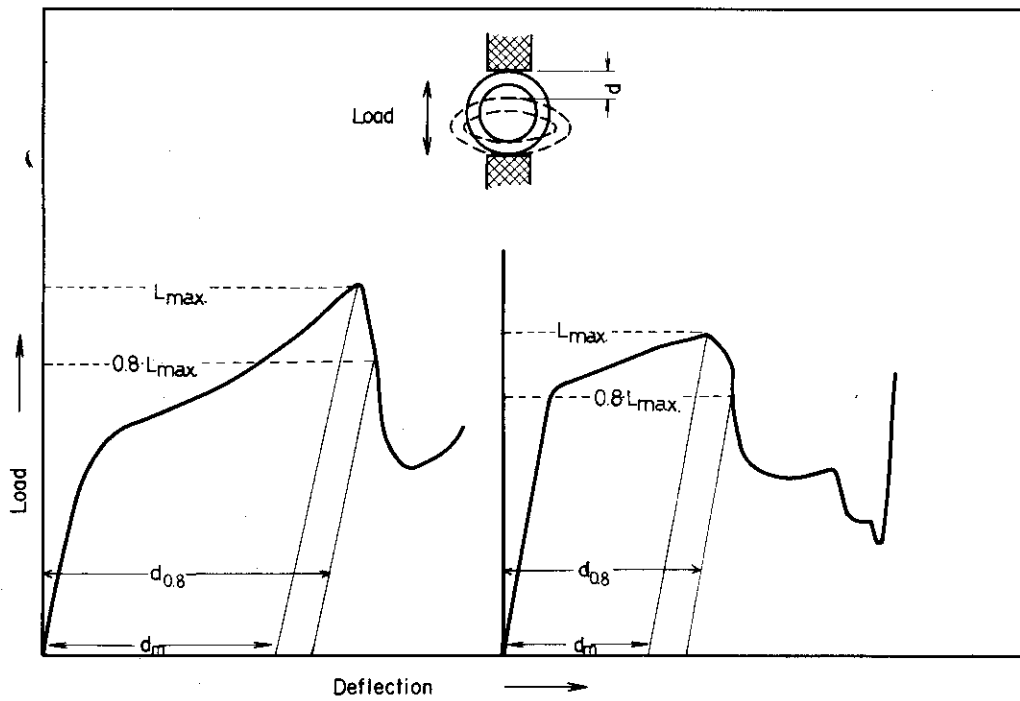


Fig. 3

Ring Compression Test

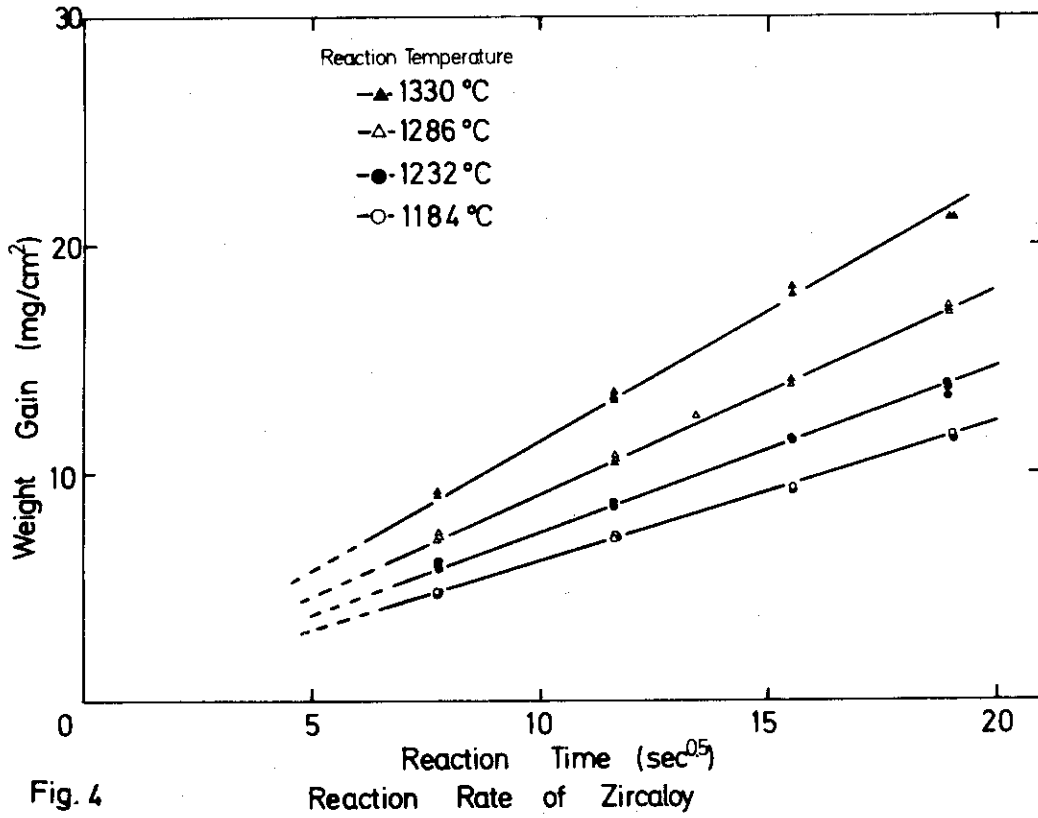


Fig. 4

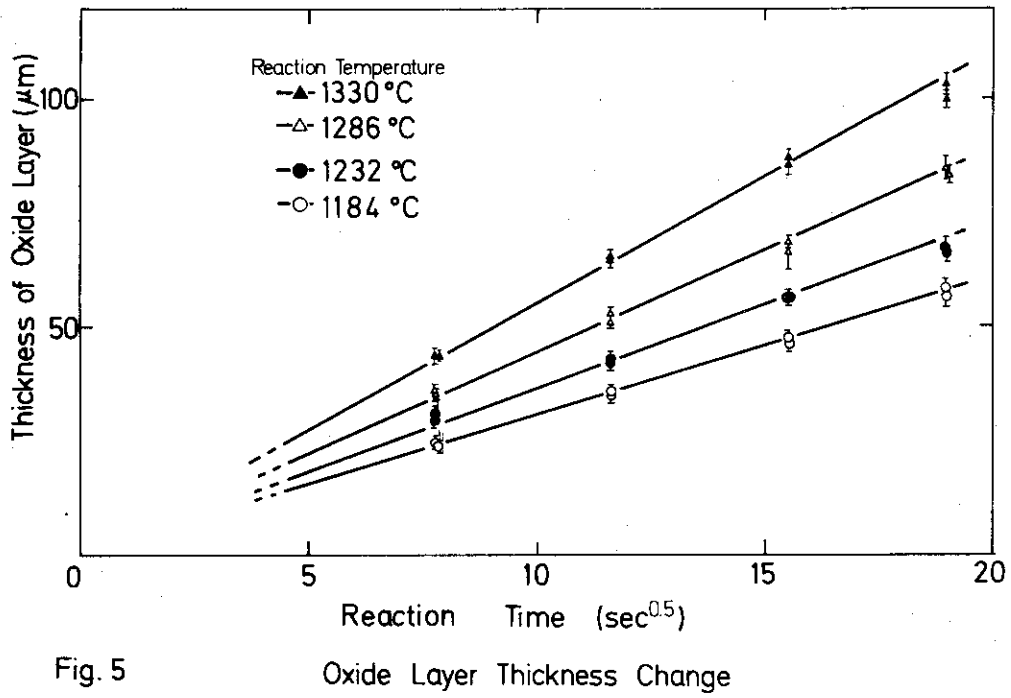


Fig. 5

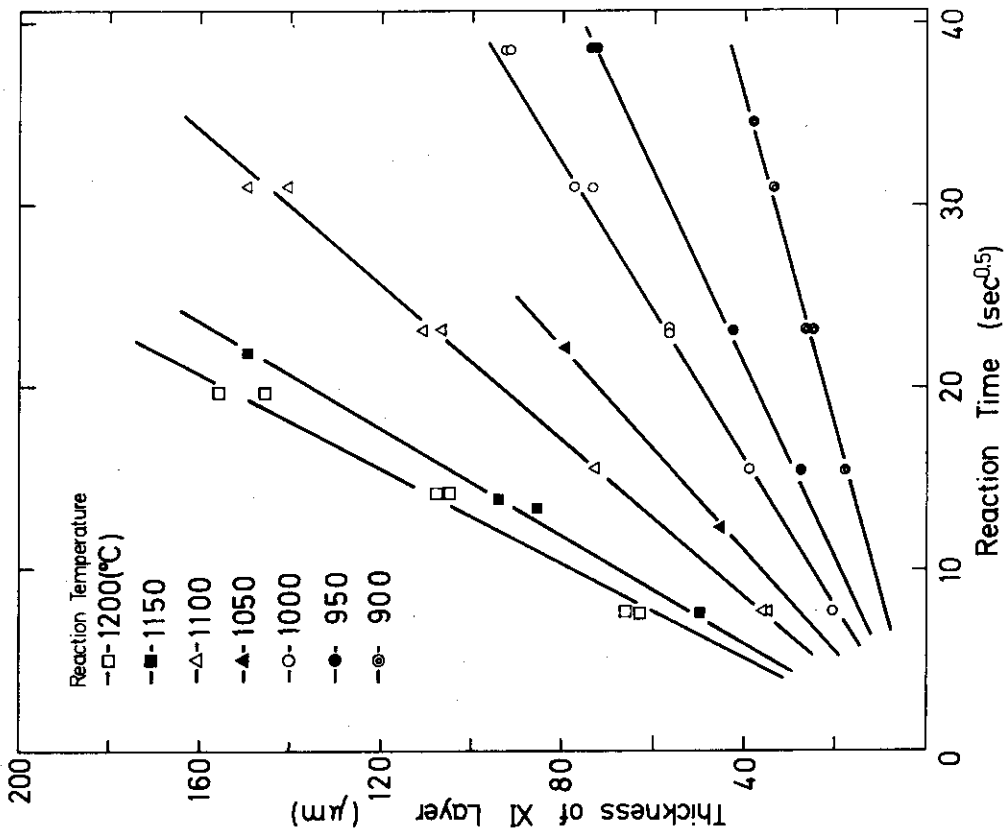


Fig. 8 XI Layer Thickness Change

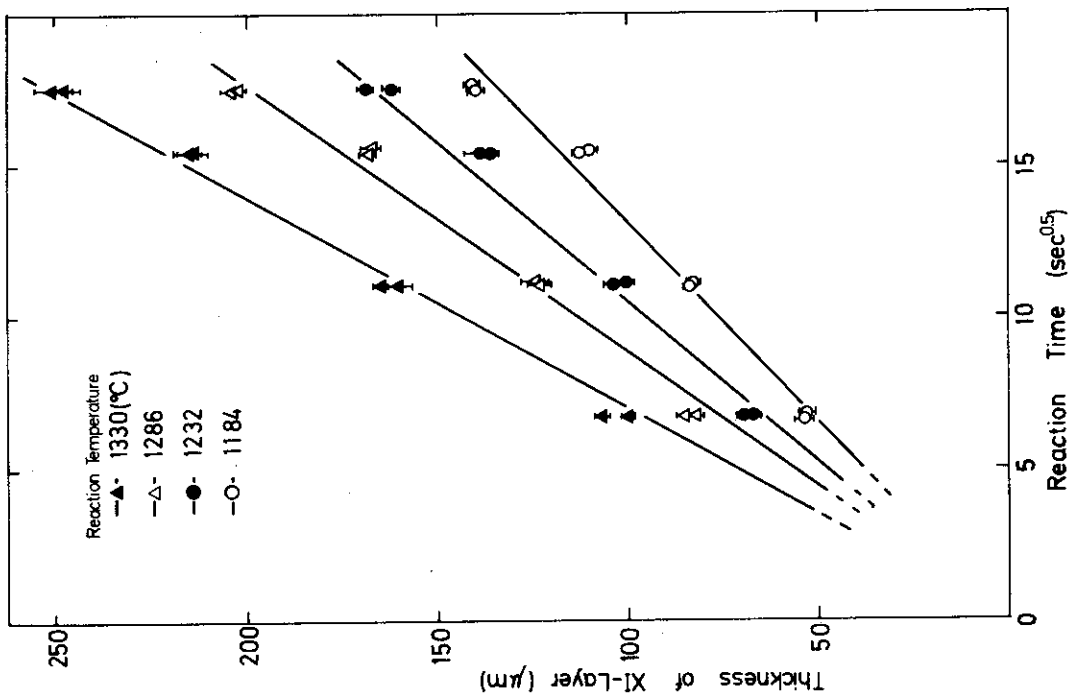


Fig. 6 XI Layer Thickness Change

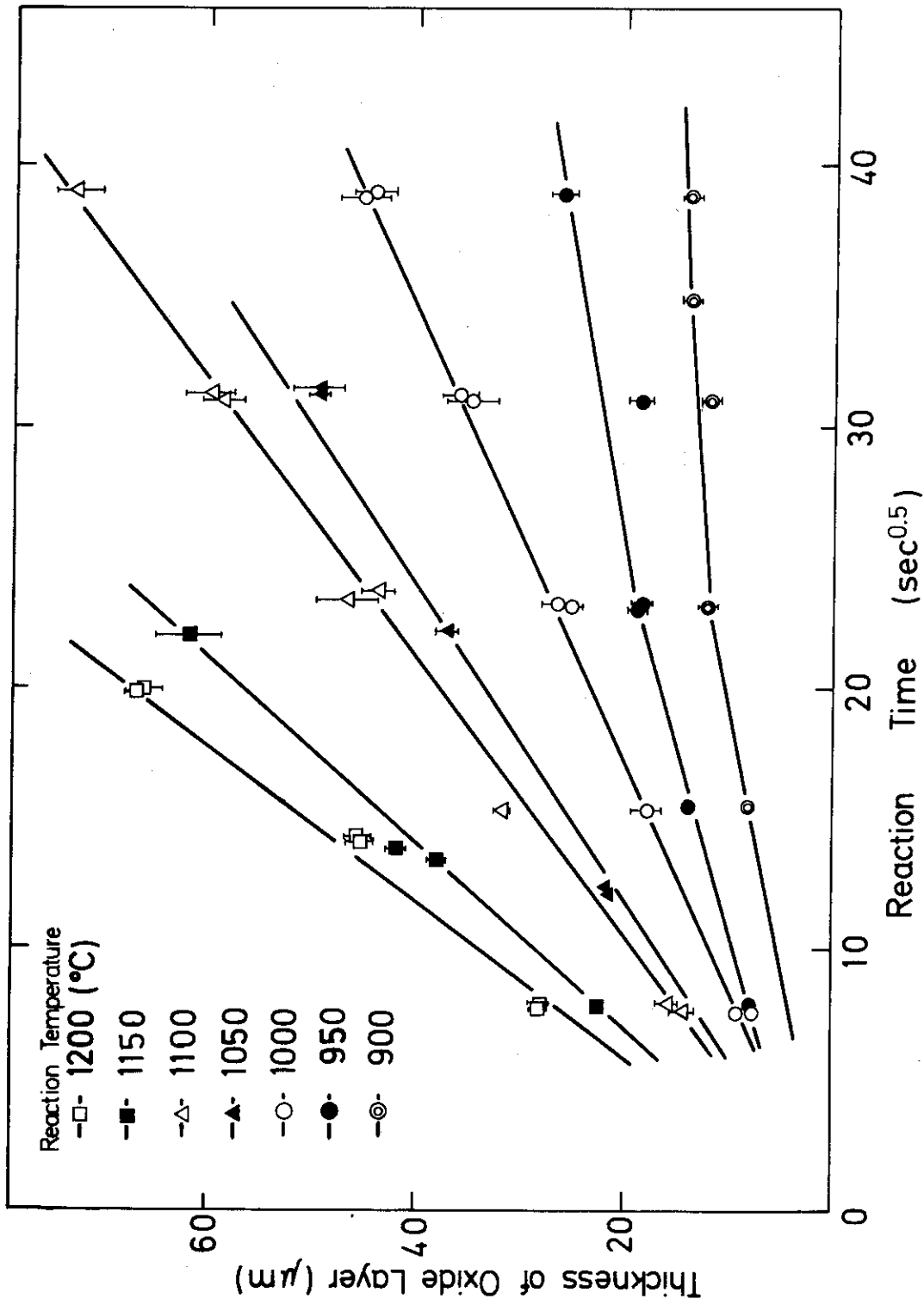


Fig. 7 Oxide Layer Thickness Change

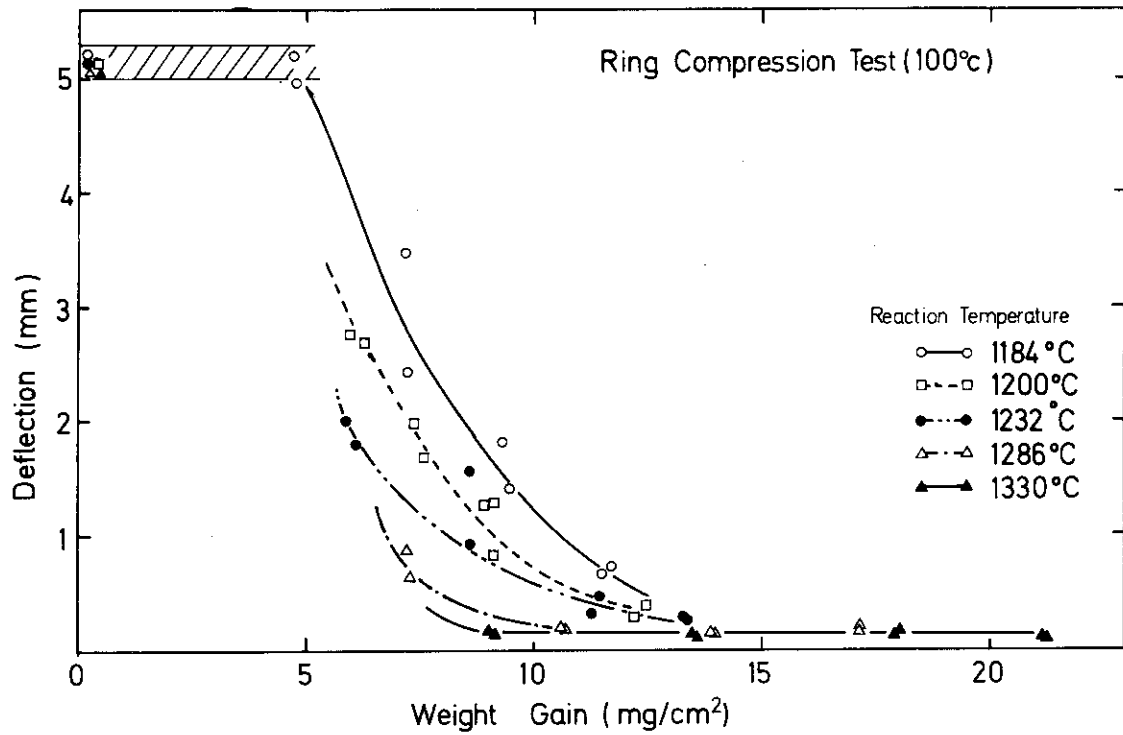


Fig. 9 Decrease of Ductility of Zircaloy Tube

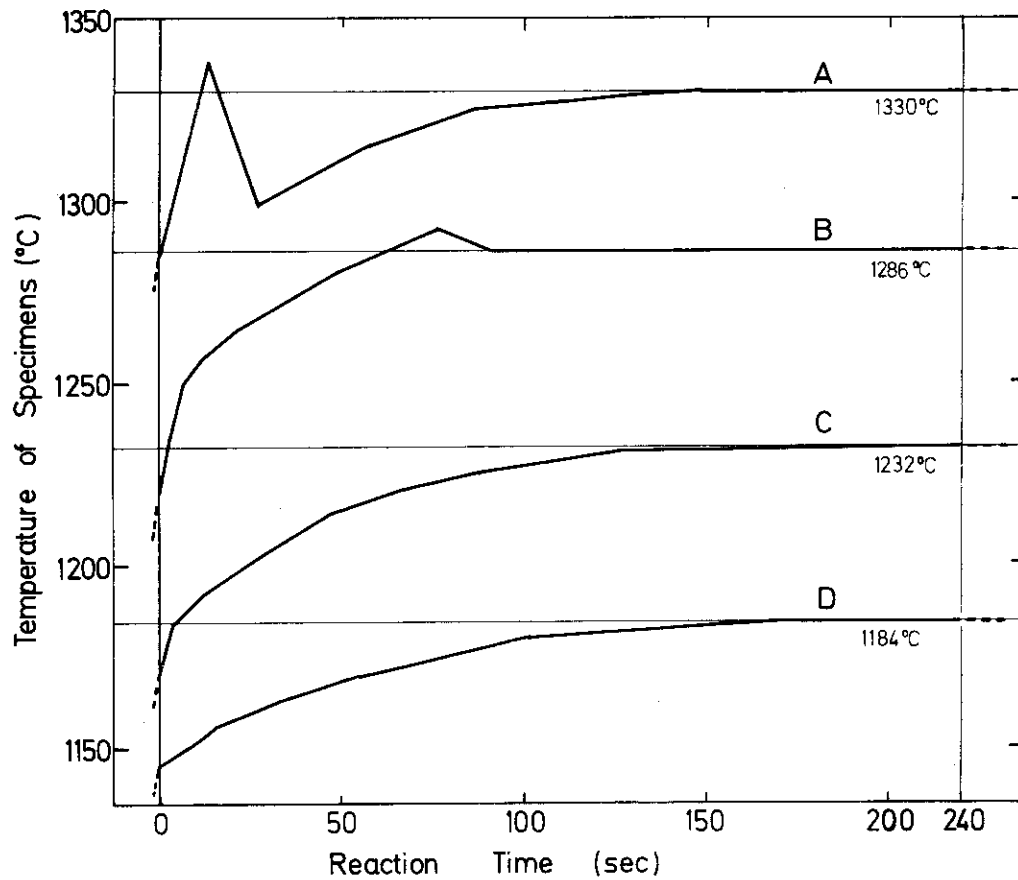


Fig.10 Temperature History of Specimens Approximated by Straight Lines

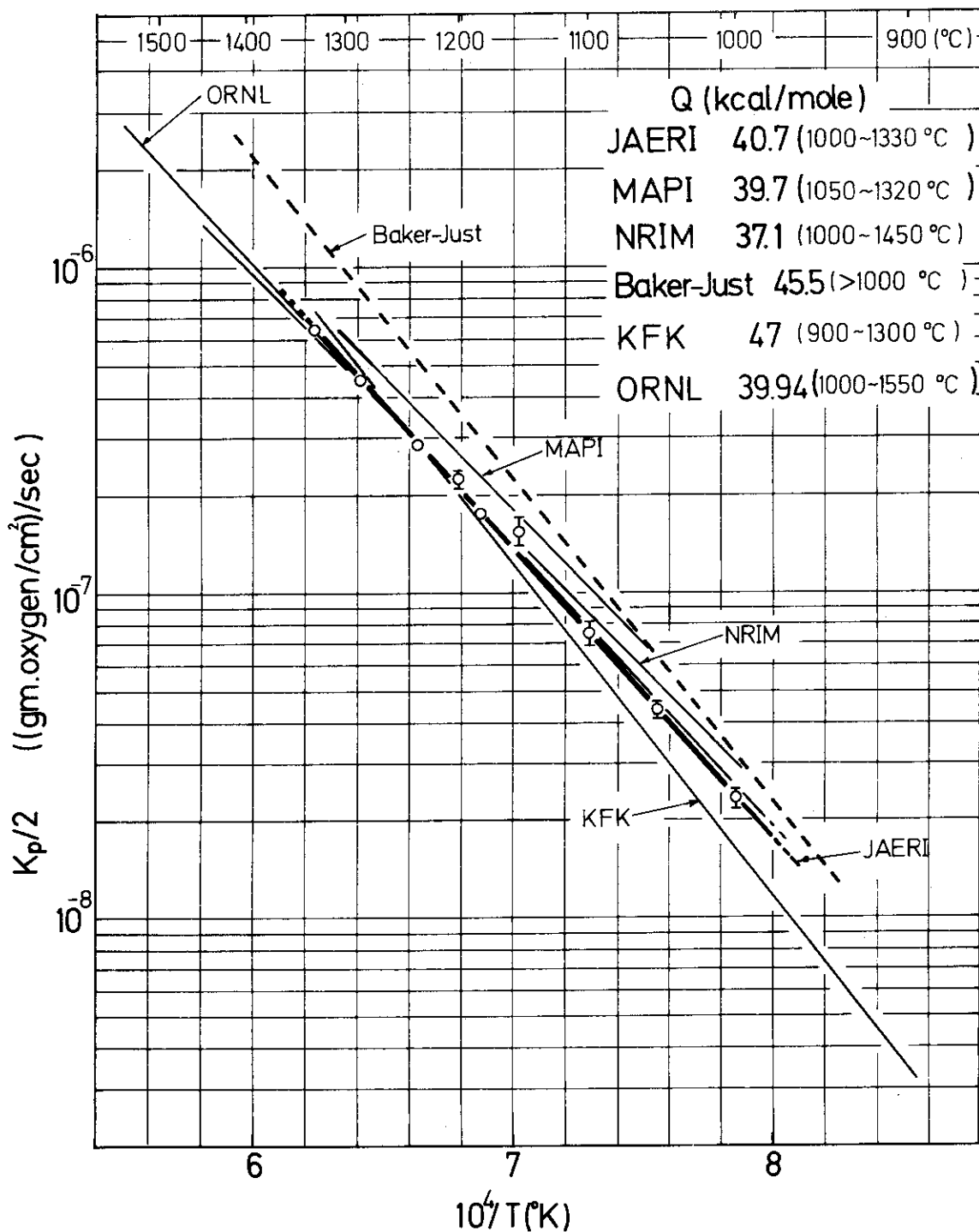


Fig. 11 Zircaloy-Steam Reaction rate

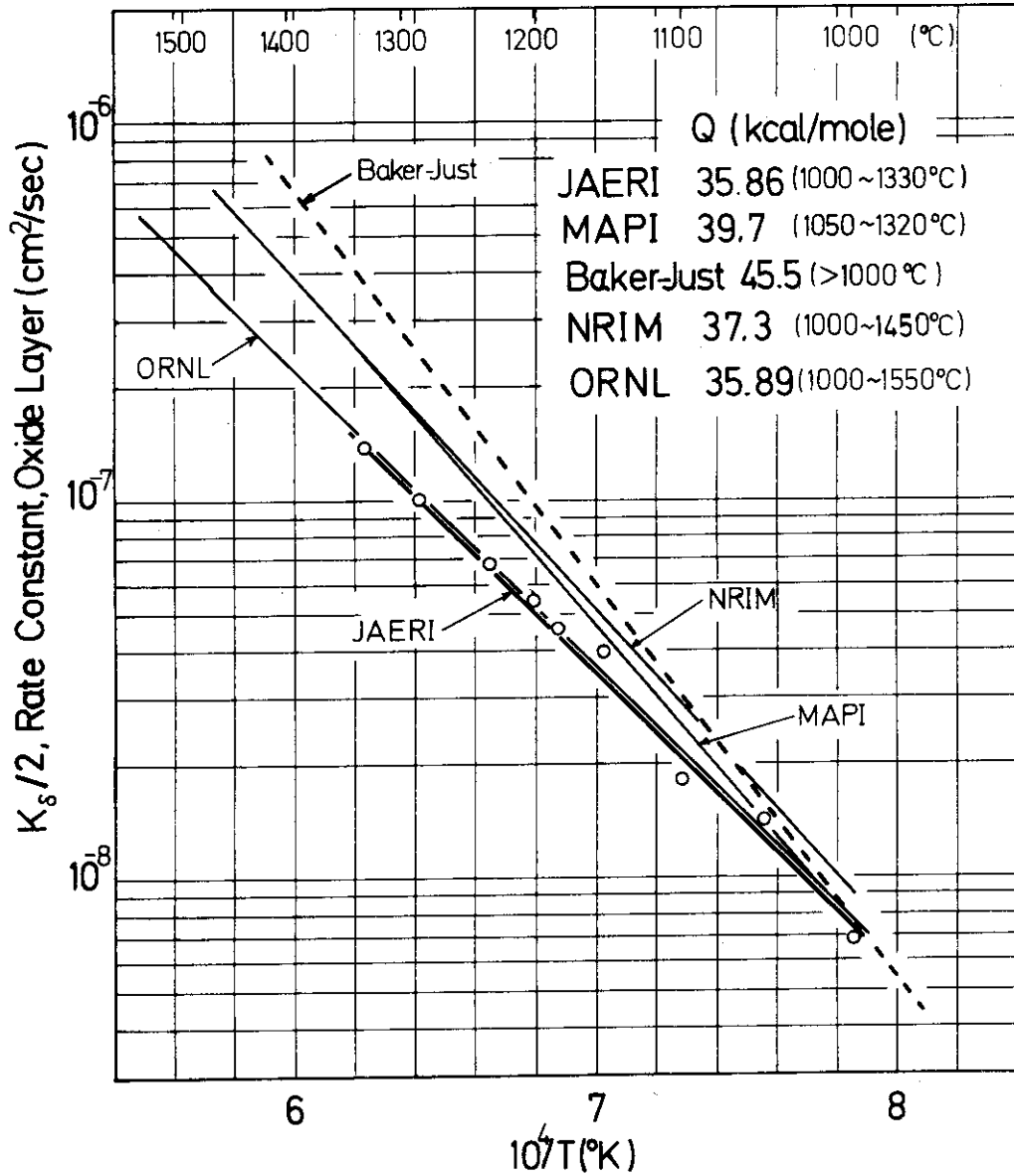


Fig.12 A Comparison of Rate Constants of Oxide Layer

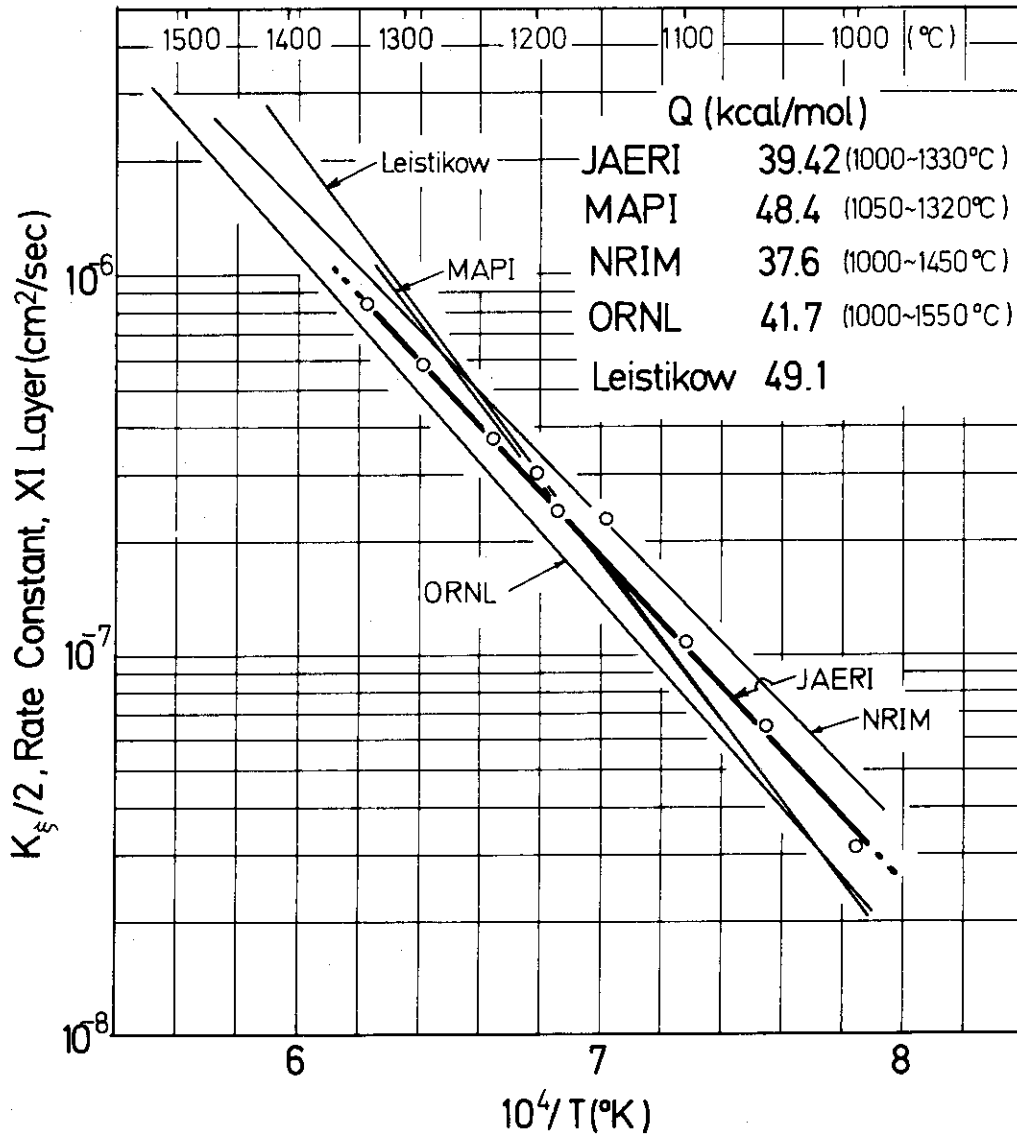


Fig.13 A Comparison of Rate Constants of XI Layer