

JAERI - M  
83-068

中性子照射したジルカロイ-4の高温に  
おける機械的性質

1983年4月

上塚 寛・川崎 了

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 榎高野高速印刷

中性子照射したジルカロイ-4の高温における機械的性質

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

上塚 寛・川崎 了

(1983年4月6日受理)

軽水炉LOCA時におけるジルカロイの脆化挙動に対する中性子照射効果を明らかにするために、JMTRで約 $1.5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) まで中性子照射したジルカロイ-4を室温 $\sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲で引張り試験した。

高温での引張り試験は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空中で行なった。ひずみ速度は $1.5 \times 10^{-3} \cdot \text{S}^{-1}$ である。

室温 $\sim 700^\circ\text{C}$ の各試験温度における照射材の引張り強さは非照射材の引張り強さより10 $\sim$ 20%大きい値であったが、 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲においては、両材の間に強度の差は認められなかった。室温および $300^\circ\text{C}$ における照射材の破断伸びは非照射材の伸びより約20%小さい値であった。また、 $300^\circ\text{C}$ における破断伸びは、照射材・非照射材共に室温における伸びより約20%小さい値であった。 $300^\circ\text{C}$ における伸びの低下は侵入型不純物元素である酸素によるひずみ時効に起因すると思われる。 $500^\circ\text{C}$ 以上の試験温度で、照射材は非照射材より大きな破断伸びを示した。また、 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ の各温度で、照射材と非照射材は共に約80%以上の大きな伸びを示した。この著しい伸びはジルカロイの超塑性現象と関連したものである。本実験の結果は軽水炉LOCA時におけるジルカロイ被覆管の脆化挙動に対する中性子照射効果は無視できることを示している。

High Temperature Mechanical Properties of Neutron Irradiated Zircaloy-4

Hiroshi UETSUKA and Satoru KAWASAKI

Division of Nuclear Safety Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 6, 1983)

Zircaloy-4 specimens, neutron-irradiated in JMTR to the fluence of  $1.5 \times 10^{21}$  n/cm<sup>2</sup>(E>1MeV), were tensile-tested in the temperature range of R.T. ~ 950°C in order to make clear the neutron irradiation effect on the embrittlement behavior of Zircaloy during a LOCA of LWR.

Ultimate tensile strength of irradiated specimen was higher by 10 ~ 20% than that of unirradiated at the temperatures between R.T. and 700°C. It was found that there was no difference between the strength of irradiated and unirradiated specimen at the temperature range of 800 ~ 950°C.

At the temperatures R.T. and 300°C, the fracture elongation of irradiated specimen was lower by about 20% than that of unirradiated. The fracture elongation at 300°C was lower by 20% than that at R.T. in both irradiated and unirradiated specimens. This must result from the strain aging effect due to oxygen atom in Zircaloy. At the temperatures above 500°C, higher fracture elongation was measured in the irradiated specimen compared with the unirradiated specimen. At the temperatures ranging 800 ~ 900°C, high elongation above 80%, related with the phenomenon of superplasticity in Zircaloy, was observed in both irradiated and unirradiated specimens.

The results gained from this experiment suggest that the effect of neutron irradiation on the embrittlement of Zircaloy can be neglected in such a high temperature range as expected in a LOCA of LWR.

Keywords: Zircaloy, Fuel Cladding, Neutron Irradiation, Tensile Test,  
High Temperature, Strength, Elongation, Superplasticity,  
Loss-of-coolant, LWR, Physical Radiation Effects

目 次

1. はじめに.....	1
2. 試片および実験手順.....	2
3. 実験結果と考察.....	3
4. 結 論.....	6
謝 辞.....	7
参考文献.....	8

CONTENTS

1. Introduction -----	1
2. Specimen and Experimental Procedures -----	2
3. Results and Discussions -----	3
4. Conclusions -----	6
Acknowledgment -----	7
References -----	8

## List of Table and Figures

- Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 cladding specimen used in experiment (wt.%)
- Fig.1 Schematic illustration of specimen for tensile test
- Fig.2 Visual appearance of specimens tensile-deformed at various temperatures (unirradiated specimen)
- Fig.3 Engineering stress - engineering strain curves of unirradiated Zircaloy-4
- Fig.4 Engineering stress - engineering strain curves of irradiated Zircaloy-4
- Fig.5 Comparison between tensile behavior of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 tested at R.T. and 300°C
- Fig.6 Comparison between tensile behavior of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 tested at 500°C and 700°C
- Fig.7 Optical micrographs of irradiated Zircaloy-4 tensile-deformed at various temperatures,  
tensile test temp. : (A) R.T., (B) 500°C, (C) 800°C, (D) 950°C
- Fig.8 Ultimate tensile strength as a function of deformation temperature
- Fig.9 Engineering strain as a function of deformation temperature
- Fig.10 Pseudobinary Zircaloy-oxygen phase diagram determined from metallographic measurements on oil-quenched specimens.  
(Chung, H.M. and Kassner, T.F.)

## 1. は じ め に

軽水型動力炉の燃料被覆管として使用されるジルカロイは原子炉運転中に中性子によって照射される。中性子による照射量が約  $10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 1$  MeV) 以下である場合には、照射ジルカロイと非照射ジルカロイの機械的性質の間にはあまり差のないことが数多くの実験で確かめられている。<sup>(1)~(4)</sup>しかし、それ以上の照射量になると、ジルカロイの機械的性質は照射量の増大に伴って変化する。すなわち、引張り強さ、降伏応力などの強度は照射量と共に増加し（照射硬化）、伸びは減少する。そして、このような傾向は照射量約  $10^{21}$  n/cm<sup>2</sup> で飽和する。<sup>(5)</sup>一方、ジルカロイ被覆管が燃料の供用期間中に受ける中性子線量 ( $E > 1$  MeV) は約  $10^{20} \sim 10^{21}$  n/cm<sup>2</sup> に達すると言われている。<sup>(6)</sup>したがって、原子炉運転中の中性子照射によってジルカロイ被覆管はある程度脆化すると考えられる。しかし、現在の原子炉運転条件の範囲内では、中性子照射による被覆管の脆化は燃料の寿命を決定する要因とはなっていない。

照射による金属・合金の機械的性質の変化は、一般に中性子照射によって生じた点欠陥、点欠陥クラスター、転位ループ、不純物原子と照射欠陥の集合体などの照射損傷に起因するものと考えられている。<sup>(7)</sup>

中性子照射によって硬化した金属材料を十分な高温で焼鈍すると、この材料の機械的性質は照射前の状態にもどる。この回復現象は照射で導入された格子欠陥の消滅に伴うものであることが知られている。<sup>(4)</sup>それゆえ、原子炉運転時にジルカロイ被覆管中に生じる照射欠陥のほとんどは、最高被覆温度が  $1000^{\circ}\text{C}$  程度の高温に達すると予想されている冷却材喪失事故 (Loss-of-Coolant Accident, LOCA) の昇温過程で、比較的短時間のうちに消滅すると考えられ、LOCAに関連した燃料被覆管の試験研究はその多くが非照射材を用いて実施されてきている。

しかし、LOCA時におけるジルカロイ被覆管の挙動に対して中性子照射の効果が無視できる程度のものであるかどうかを確認するためには照射材を用いた実験も必要である。

LOCA時におけるジルカロイ被覆管の挙動に対する照射効果は、被覆管のふくれ変形挙動に対する効果と脆化挙動に対する効果に区別される。何故ならば、ふくれ変形挙動は短時間の昇温過程における現象であるのに対して、脆化挙動は数分間の高温状態を経た後に問題となる現象だからである。<sup>(8)</sup>

ふくれ変形挙動に対する照射効果については、Hobson等が行なった照射済燃料の破裂試験を初めとしていくつかの実験結果が報告されているが、それらの結論は一致していない。<sup>(8)</sup>Hobson等の実験結果では、照射材の破裂伸び (burst strain) は非照射材の破裂伸びよりも小さい。一方、Karb<sup>(11),(13)</sup>等は被覆管の破裂伸びに対する照射効果は全くないと報告している。また、Hobbins等<sup>(12)</sup>は照射材の破裂伸びの方が大きい例を報告している。このように矛盾した結果は、ふくれ変形挙動に大きな影響を与えるのは、照射損傷ではなくて、昇温速度や燃料ペレットの状態あるいは被覆管とペレットの間のギャップの差異等であることを示唆していると思われる。現状では、ふくれ変形挙動に対する中性子照射効果を明確に結論づけることはできないが、中性子照射の効果は他の要因、すなわち昇温速度や燃料ペレットの状態の差異等に比べるとより小さいものであると考えることができよう。

一方、LOCA時におけるジルカロイ被覆管の脆化挙動に対する照射効果については、実験例が極めて少なく、Bauer<sup>(9),(10)</sup>等による報告が参考になる程度である。数分間の高温状態を経た後のジルカロ



イ被覆管中に照射欠陥が未回復のまま可能性は小さいので、脆化挙動に対する中性子照射効果はあまり問題にならないと予想される。しかし、中性子の照射効果としては照射欠陥の生成ばかりではなく、他の効果すなわち、(i)中性子照射による被覆材中の元素の核変換で生成する元素(例えばHe)が高温における被覆管の機械的性質に影響を与える可能性、(ii)核分裂生成物(Fission Product, FP)のうち化学的に活性な元素が被覆管と反応し、それがLOCA条件で被覆管の機械的性質に影響を与える可能性<sup>\*</sup>についても考慮しなければならない。それゆえ、LOCA時における燃料被覆管の脆化挙動におよぼす中性子照射効果の全体像を明らかにするためには、より多くのデータの蓄積が必要である。そのために、本研究においては、中性子照射したジルカロイ-4被覆管を室温～950℃の各温度で引張り試験し、高温におけるジルカロイの機械的性質におよぼす中性子照射効果を検討した。

## 2. 試片および実験手順

実験にはPWR 15×15用のジルカロイ-4を用いた。その化学組成を表1に示す。

引張り試験片は図1に模式的に示すように、外径10.75mmの被覆管をハッ橋型に切断し、ゲージ長さ55mm、ゲージ幅4mmに加工したものである。引張り試験片はJMTRによって中性子照射した。照射温度は、リーキーAlバスケット中での照射であるため、原子炉冷却水温度にほぼ等しいと考えられ、約50℃である。また、鉄ワイヤモニターによる測定値から推定される試片の照射量は $1.47 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2 (E > 1 \text{ MeV})$ である。

中性子照射した試片の引張り試験はインストロン万能試験機を用いて実施した。試験温度は、室温、300℃、500℃、700℃、800℃、850℃、900℃、950℃の8通とした。300℃以上の高温での引張り試験は、試片を試験温度で10分間保持した後に実施した。また、300℃以上での試験は $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torrの真空中で行なった。ひずみ速度は $1.5 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ である。照射効果を調べるために、非照射材についても同一の試験条件で引張り試験を実施した。尚、各温度条件で試験した試験片の数は、照射材、非照射材とも3本である。

試験した試片の金属組織変化を調べるために、金属顕微鏡による組織観察も合わせて行なった。金属組織観察用の試料は、試験片の中央部約10mmをマイクロカッターで切断し、軸方向断面が研磨面になるように樹脂に埋め込んで作製した。試料の研磨は以下の2段階で行なった。すなわち、耐水研磨紙による粗研磨とダイヤモンドペーストによる仕上げ研磨である。研磨した試料をSwab法でエッチングした。(エッチング液;  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 = 10 : 1 : 10$ )

\* : FPの中で化学的に最も活性であると考えられているヨウ素(I)のおよぼす影響についてはHofmann等の実験例があるが、800℃以上の温度では影響のないことが示されている。

イ被覆管中に照射欠陥が未回復のまま可能性は小さいので、脆化挙動に対する中性子照射効果はあまり問題にならないと予想される。しかし、中性子の照射効果としては照射欠陥の生成ばかりではなく、他の効果すなわち、(i)中性子照射による被覆材中の元素の核変換で生成する元素(例えばHe)が高温における被覆管の機械的性質に影響を与える可能性、(ii)核分裂生成物(Fission Product, FP)のうち化学的に活性な元素が被覆管と反応し、それがLOCA条件で被覆管の機械的性質に影響を与える可能性<sup>\*</sup>についても考慮しなければならない。それゆえ、LOCA時における燃料被覆管の脆化挙動におよぼす中性子照射効果の全体像を明らかにするためには、より多くのデータの蓄積が必要である。そのために、本研究においては、中性子照射したジルカロイ-4被覆管を室温～950℃の各温度で引張り試験し、高温におけるジルカロイの機械的性質におよぼす中性子照射効果を検討した。

## 2. 試片および実験手順

実験にはPWR 15×15用のジルカロイ-4を用いた。その化学組成を表1に示す。

引張り試験片は図1に模式的に示すように、外径10.75mmの被覆管をハッ橋型に切断し、ゲージ長さ55mm、ゲージ幅4mmに加工したものである。引張り試験片はJMTRによって中性子照射した。照射温度は、リーキーAlバスケット中での照射であるため、原子炉冷却水温度にほぼ等しいと考えられ、約50℃である。また、鉄ワイヤモニターによる測定値から推定される試片の照射量は $1.47 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2 (E > 1 \text{ MeV})$ である。

中性子照射した試片の引張り試験はインストロン万能試験機を用いて実施した。試験温度は、室温、300℃、500℃、700℃、800℃、850℃、900℃、950℃の8通とした。300℃以上の高温での引張り試験は、試片を試験温度で10分間保持した後に実施した。また、300℃以上での試験は $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torrの真空中で行なった。ひずみ速度は $1.5 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ である。照射効果を調べるために、非照射材についても同一の試験条件で引張り試験を実施した。尚、各温度条件で試験した試験片の数は、照射材、非照射材とも3本である。

試験した試片の金属組織変化を調べるために、金属顕微鏡による組織観察も合わせて行なった。金属組織観察用の試料は、試験片の中央部約10mmをマイクロカッターで切断し、軸方向断面が研磨面になるように樹脂に埋め込んで作製した。試料の研磨は以下の2段階で行なった。すなわち、耐水研磨紙による粗研磨とダイヤモンドペーストによる仕上げ研磨である。研磨した試料をSwab法でエッチングした。(エッチング液;  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 = 10 : 1 : 10$ )

\* : FPの中で化学的に最も活性であると考えられているヨウ素(I)のおよぼす影響についてはHofmann等の実験例があるが、800℃以上の温度では影響のないことが示されている。

### 3. 実験結果と考察

引張り試験した非照射材の外観写真を、試験温度順に並べて、図2に示す。いずれの試験片においても、試片表面の酸化は全く認められない。この写真から、試片の変形量は試験温度の差異によって大幅に異なることがわかる。また、破断位置の形状も試験温度の差異によって異なり、ほぼ3通りに区分されることがわかる。試験温度が室温～500℃の場合には、試験片は破断位置近傍の局部的なくびれによって破断しており、他の部分の変形は小さい。また、試験温度が700℃および800℃の場合には、破断部分近傍の変形量が非常に大きく、破断位置の先端は針状になっている。さらに、試験温度が900℃、950℃の場合には、破断部分の形状および変形量は室温～500℃の場合と700℃および800℃の場合の中間である。

各試験温度における非照射材の引張り試験結果（応力-ひずみ曲線）を図3にまとめて示す。室温における引張り強さは74Kg/mm<sup>2</sup>程度、300℃では47Kg/mm<sup>2</sup>、500℃では29Kg/mm<sup>2</sup>、さらに700℃では6Kg/mm<sup>2</sup>程度であり、試験温度が高温であるほど強度が低下する傾向が見られる。また、850℃以上の温度における引張り強さは1～2Kg/mm<sup>2</sup>にすぎない。一方、破断までの伸びは、室温の場合12%程度であるが、300℃では若干低下し、約10%である。さらに、試験温度が500℃である場合の伸びは12%であり、室温における伸びと同程度の値に回復している。また、700℃以上の各温度における伸びは大きい。特に850℃では大きく、85%以上である。

各試験温度における照射材の引張り試験結果を非照射材の場合と同様に図4に示す。引張り強さは室温で90Kg/mm<sup>2</sup>、300℃で55Kg/mm<sup>2</sup>、500℃で32Kg/mm<sup>2</sup>程度であり、比較的低温側では非照射材よりも大きな値である。また、試験温度が700℃の場合にも、引張り強さは非照射材よりやや大きい。しかし、850℃以上の各温度における引張り強さは1～2Kg/mm<sup>2</sup>にすぎず、非照射材の強度と同程度である。一方、破断までの伸びは室温で6～7%であるが、300℃ではやや低下し5%程度である。さらに、試験温度が500℃である場合の伸びは約21%であり、室温および300℃における伸びより大幅に回復している。また、700℃以上の各温度における伸びは更に大きく、特に800℃～900℃では85%以上の値である。

図5に室温および300℃における照射材と非照射材の引張り試験結果を比較して示す。室温における非照射材の引張り強さは74Kg/mm<sup>2</sup>であるのに対して、照射材の引張り強さは90Kg/mm<sup>2</sup>であり約20%増大している。一方、破断までの伸びを比較すると、照射材の伸びは非照射材の伸びの約50%であり、明らかな照射脆化が見られる。同様に、300℃での引張り試験結果を比較すると、引張り強さについては、照射材の方が非照射材より20%程度大きく、逆に破断までの伸びについては、照射材の伸びは非照射材の伸びの約50%であるという室温の場合と全く同じ傾向を示している。また、室温と300℃における破断伸びの値を照射材と非照射材の両方で比較すると、いずれの場合にも300℃における伸びは室温における伸びより20%程度小さい。この現象は侵入型不純物である酸素によるひずみ時効に起因するものであると考えられる。侵入型不純物である酸素が300～

85%以上\*：高温引張り試験装置のクロスヘッド移動距離が限られるため、本試験における測定最大伸びは85%である。

400°C程度の温度におけるジルコニウム合金のひずみ時効で中心的な役割を果たすことは多くの研究<sup>(14)~(21)</sup>によって既に明らかにされている。例えばVeevers等<sup>(14)</sup>はジルカロイ-2中の酸素含有量が2倍になれば300°Cにおけるひずみ時効効果も約2倍になることを明らかにしているし、Kelly等<sup>(16)</sup>もZr-O合金において同様の効果が見られることを報告している。したがって、300°Cにおける破断伸びの低下現象は、引張り試験を行なう前の等温保持中(300°C-10分間)に形成された酸素原子によるコトレル雰囲気<sup>(16)</sup>が可動転位の一部を固着したためであると考えるのが妥当であろう。

図6に、500°Cおよび700°Cにおける照射材と非照射材の引張り試験結果を比較して示す。試験温度が500°Cの場合、引張り強さは照射材の方が非照射材に比べて10%程度大きい値である。また、破断伸びも照射材の方が非照射材より70%程度大きい。試験温度が700°Cの場合にも500°Cにおける結果と同様の傾向があり、照射材の方が非照射材よりも引張り強さで10%程度、破断伸びで30%程度大きい値である。したがって、引張り試験温度が500°Cおよび700°Cの場合には、強度も伸びも照射材の方が大きいということになる。

4通りの試験温度(室温、500°C、800°C、900°C)で引張り試験した照射材の金属組織を金属顕微鏡によって観察した結果を図7に写真で示す。室温における破断伸びは小さく(6~7%)、しかも伸びの大部分は破断部の局部的なくびれによるものであるため、写真(A)で示される金属組織はas-received材の組織とほとんど変わらないものである。また、500°Cで引張り試験した試片の金属組織(B)を(A)と比べると、(B)の結晶粒の方が引張り方向に細長く変形していることがわかる。

再結晶粒の発生は試験温度が700°C以上の場合に認められ、800°Cの場合には写真(C)で示すように試料全体が完全に再結晶化している。さらに、最も高い試験温度である950°Cの場合には、写真(D)で示すように再結晶粒の大きさが800°Cの場合よりかなり大きい。

非照射材についても金属組織観察を行なったが、高温引張り試験に伴う金属組織の変化は図7に示す照射材の場合と同じ傾向であった。また、金属顕微鏡写真から再結晶粒の平均粒径を測定した結果、800~900°Cの各温度で試験した試料の粒径は10~12 $\mu\text{m}$ であるのに対して、950°Cで試験した試料の粒径は約16 $\mu\text{m}$ であった。再結晶粒の発生は700°Cで試験した試料においても認められたが、再結晶粒と未再結晶粒の混粒状態であったため、粒径の測定はできなかった。850°Cおよび900°Cで試験した試料の平均再結晶粒径が800°Cで試験した試料の粒径とほとんど変わらないのは第2相の存在によって結晶粒の成長が妨げられたためであろう。

図8に、照射材と非照射材の各試験温度における引張り強さをまとめて示す。室温から700°Cまでの温度範囲においては、照射材の引張り強さの方が非照射材の引張り強さより大きい。すなわち照射硬化が認められる。引張り強さの差異は、室温で16Kg/mm<sup>2</sup>、300°Cで8Kg/mm<sup>2</sup>、500°Cで3Kg/mm<sup>2</sup>、700°Cで1Kg/mm<sup>2</sup>であり、照射材の方が非照射材より10~20%大きい値である。この違いは、300°Cおよび500°Cでは照射欠陥の一部が未回復のまま残っていること、また、700°Cでは再結晶挙動が異なることに起因するものであろう。一方、試験温度が800°C以上である場合には、照射材と非照射材の引張り強さの差異はほとんど認められない。この結果は照射によってジルカロイ-4中に生成した欠陥が800°C以上の温度でほぼ完全に消滅していることを示している。

各試験温度における照射材と非照射材の破断伸びを図9にまとめて示す。室温における非照射材の破断伸びは10%であるのに対して、照射材の破断伸びは5%である。この差異は照射脆化に起因するものである。300°Cにおける破断伸びは非照射材、照射材とも室温における伸びよりも小さく、各々8%、4%である。破断伸びが室温における値よりも低下しているのは、主に侵入型不純物元素

である酸素によるひずみ時効効果によるものである。

500°Cと700°Cにおける照射材の破断伸びは非照射材の伸びより8~9%大きい。この違いは、おそらく照射材と非照射材中のストアード・エネルギーの差および照射材中に存在する核変換で生成したHeや照射欠陥クラスターに起因する両材の回復・再結晶組織の差異によるものであろう。何故ならば、再結晶開始温度はストアード・エネルギーの大きい照射材の方がより低く、また、粒成長に伴う粒界移動に対する抵抗は照射材の方がより大きいと考えられるからである。

800~900°Cの各温度において、照射材と非照射材は共に約80%以上の大きな伸びを示している。この温度範囲における著しい伸びはジルカロイの超塑性現象と関連したものである。ジルコニウム合金が一定の試験条件下で異常伸びを示すことは既に多くの研究によって明らかにされている。<sup>(22) (27)</sup> この異常伸びは、 $\sim 0.5 T_m^*$ 以上の温度で、1相あるいは2相の微細結晶粒材料（粒径： $\leq 10 \mu m$ ）を $10^{-3} \sim 10^{-4} \cdot s^{-1}$ のひずみ速度で変形する場合に観察され、一般には超塑性（superplasticity）と呼ばれている。第2相の存在は不可欠の条件ではないが、材料の結晶粒サイズを安定化させるのに好都合であると考えられている。ジルカロイの高温引張り試験においては、850°C前後の試験温度で最大伸びが観察されることが知られている。本実験においても、最大伸びは850°Cで観察された。この温度での伸びが最大になる原因として以下の2つのことが挙げられよう。第1は再結晶粒のサイズが比較的小さいことである。すなわち、950°Cで試験した試料の平均再結晶粒径は約16  $\mu m$ であるのに対して、800~900°Cで試験した試料の粒径は10~12  $\mu m$ であり、より小さい。第2は、850°C程度の温度でのジルカロイの金属組織が、超塑性現象を生じさせるのに都合の良い組織になっていると考えられることである。この“都合の良い組織”はGarde等<sup>(27)</sup>やBocek等<sup>(25) (26)</sup>によって検討されており、その結果に基づいた超塑性のメカニズムも提案されている。

図10に、Chung等<sup>(28)</sup>が決定したジルカロイ-酸素擬二元系平衡状態図を示す。ジルコニウムの $\alpha \rightarrow \beta$ 変態温度は862°Cであるが、図10の結果から、本実験で用いた初期酸素含有量が1280 wt. ppmであるジルカロイ-4試片は約810~970°Cの温度範囲で $(\alpha + \beta)$ 2相混合の金属組織を有することが予想される。したがって、850°Cでは金属組織の大部分は $\alpha$ 相であり、残りの少ない割合が $\beta$ 相であろう。 $\beta$ 相は $\alpha$ 相に比べるとより柔軟く延性がある。何故ならば、図10から明らかなように、 $\beta$ 相中の平衡酸素濃度は $\alpha$ 相中の濃度よりかなり小さいからである。また、 $\beta$ 相の結晶系はb.c.c.であり、h.c.p.である $\alpha$ 相よりすべり系が多い。

Garde等やBocek等は、850°C程度の温度で超塑性現象が生じるのは、ジルカロイの金属組織が微細な $\alpha$ 相結晶粒の周囲（粒界部分）に相対的に柔軟い $\beta$ 相が網目状に分布しているという組織であり、結晶粒界すべりが容易に生じるためであると結論している。また、超塑性のメカニズムとして、彼等は粒界すべりや結晶粒の回転等を挙げている。このメカニズムは、本実験で引張り破断した試料の再結晶粒の等軸性が失なわれていないことから、妥当なものであると思われる。つまり、図7(D)は変形の過程で等軸の結晶形が保持されたことを示しており、 $\alpha$ 相結晶粒のマトリックス変形の程度は小さいと考えられるからである。

800~950°Cの各温度における照射材の破断伸びは非照射材の破断伸びより大きい。500°Cおよび700°Cにおける両者の破断伸びの差異は、照射材における回復あるいは再結晶化が非照射材とは異なることに起因すると考えることができる。しかし、試験全体が完全に再結晶化しており、照

$T_m^*$  : 絶対温度で示した場合の融点。

射導入欠陥は完全に除去されていると思われ、しかも再結晶粒の大きさにはほとんど差のない両者のこの温度範囲（800～950℃）における破断伸びの違いを合理的に説明することは困難である。ただ、この点に関して考えられる1つの可能性は照射材中に存在するHeの影響である。

金属材料を中性子照射すると（n，α）反応に伴ってHeが生じる。古田等の計算によれば、約 $10^{21}n/cm^2$ （ $E>1MeV$ ）程度の照射でジルカロイ-4中に生成するHeの量は数at. ppmである。また、古田等はジルカロイの高温クリープ特性におよぼすHeの影響を調べるために、サイクロトロンによってジルカロイ-4中に0.5および5at. ppmのHeを受入し、800℃で真空中クリープ試験を実施した。その結果、He注入材の破断寿命は非注入材の寿命より短くなるものの、破断伸びは明らかに増大する（数%～20%）ことを見出ししている。また、古田等が用いた試片のゲージ長さは10mmであり、測定された破断伸びと破断時間は各々、約100%、5～50分であった（He注入材）。したがって、平均的なひずみ速度は $3.3 \times 10^{-3} \cdot s^{-1} \sim 3.3 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$ と考えることができ、この値は本実験におけるひずみ速度 $1.5 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ にはほぼ匹敵する。

照射ジルカロイに存在するHeが超塑性変形挙動にどのような影響をおよぼすかというメカニズムについては現状では未解明であるが、古田等の結果は800～950℃における照射材の破断伸びが非照射材の伸びより大きいという本実験の結果と対応していると考えられる。

いずれにしても、図9に示す結果から、500℃以上の各試験温度における照射材の破断伸びは非照射材の伸びより大きいことが明らかである。それゆえ、軽水炉大破断LOCAで問題となる遷移温度条件、すなわち、数分間の高温状態を経た後のジルカロイの脆化挙動におよぼす中性子照射効果は無視できるものであると結論される。

#### 4. 結 論

軽水炉LOCA時におけるジルカロイの脆化挙動に対する中性子照射効果を明らかにするために、JMTRで約 $1.5 \times 10^{21}n/cm^2$ （ $E>1MeV$ ）まで中性子照射したジルカロイ-4を室温～950℃の温度範囲で引張り試験した。得られた主な結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 照射材の引張り強さは室温～700℃の各試験温度で非照射材の引張り強さより10～20%程度大きい値であった。しかし、800～950℃の温度範囲においては、両材の間に強度の差は認められなかった。
- (2) 室温および300℃における照射材の破断伸びは非照射材の伸びより約20%小さい値であった。また、300℃における破断伸びは、照射材・非照射材共に室温における伸びより約20%小さい値であった。300℃における伸びの低下は侵入型不純物元素である酸素によるひずみ時効に起因すると考えられる。
- (3) 500℃以上の試験温度で、照射材は非照射材より大きな破断伸びを示した。また、800～900℃の各温度で、照射材と非照射材は共に約80%以上の大きな伸びを示した。この温度範囲における著しい伸びはジルカロイの超塑性現象と関連したものである。
- (4) 本実験の結果から、軽水炉LOCA時におけるジルカロイ被覆管の脆化挙動に対する中性子照射効果は無視できると結論される。

射導入欠陥は完全に除去されていると思われ、しかも再結晶粒の大きさにはほとんど差のない両者のこの温度範囲（800～950℃）における破断伸びの違いを合理的に説明することは困難である。ただ、この点に関して考えられる1つの可能性は照射材中に存在するHeの影響である。

金属材料を中性子照射すると（n，α）反応に伴ってHeが生じる。古田等の計算によれば、約 $10^{21}n/cm^2$ （ $E>1MeV$ ）程度の照射でジルカロイ-4中に生成するHeの量は数at. ppmである。また、古田等はジルカロイの高温クリープ特性におよぼすHeの影響を調べるために、サイクロトロンによってジルカロイ-4中に0.5および5at. ppmのHeを受入し、800℃で真空中クリープ試験を実施した。その結果、He注入材の破断寿命は非注入材の寿命より短くなるものの、破断伸びは明らかに増大する（数%～20%）ことを見出ししている。また、古田等が用いた試片のゲージ長さは10mmであり、測定された破断伸びと破断時間は各々、約100%、5～50分であった（He注入材）。したがって、平均的なひずみ速度は $3.3 \times 10^{-3} \cdot s^{-1} \sim 3.3 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$ と考えることができ、この値は本実験におけるひずみ速度 $1.5 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ にはほぼ匹敵する。

照射ジルカロイに存在するHeが超塑性変形挙動にどのような影響をおよぼすかというメカニズムについては現状では未解明であるが、古田等の結果は800～950℃における照射材の破断伸びが非照射材の伸びより大きいという本実験の結果と対応していると考えられる。

いずれにしても、図9に示す結果から、500℃以上の各試験温度における照射材の破断伸びは非照射材の伸びより大きいことが明らかである。それゆえ、軽水炉大破断LOCAで問題となる遷移温度条件、すなわち、数分間の高温状態を経た後のジルカロイの脆化挙動におよぼす中性子照射効果は無視できるものであると結論される。

#### 4. 結 論

軽水炉LOCA時におけるジルカロイの脆化挙動に対する中性子照射効果を明らかにするために、JMTRで約 $1.5 \times 10^{21}n/cm^2$ （ $E>1MeV$ ）まで中性子照射したジルカロイ-4を室温～950℃の温度範囲で引張り試験した。得られた主な結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 照射材の引張り強さは室温～700℃の各試験温度で非照射材の引張り強さより10～20%程度大きい値であった。しかし、800～950℃の温度範囲においては、両材の間に強度の差は認められなかった。
- (2) 室温および300℃における照射材の破断伸びは非照射材の伸びより約20%小さい値であった。また、300℃における破断伸びは、照射材・非照射材共に室温における伸びより約20%小さい値であった。300℃における伸びの低下は侵入型不純物元素である酸素によるひずみ時効に起因すると考えられる。
- (3) 500℃以上の試験温度で、照射材は非照射材より大きな破断伸びを示した。また、800～900℃の各温度で、照射材と非照射材は共に約80%以上の大きな伸びを示した。この温度範囲における著しい伸びはジルカロイの超塑性現象と関連したものである。
- (4) 本実験の結果から、軽水炉LOCA時におけるジルカロイ被覆管の脆化挙動に対する中性子照射効果は無視できると結論される。

謝 辞

本研究におけるジルカロイの照射後試験を担当して下さった大洗研究所・材料試験炉部・ホットラボ課の諸氏に感謝いたします。また、引張り試験片の製作に協力して下さった東海研究所・工作課の菊地泰二氏に感謝いたします。



## 参 考 文 献

- (1) Woods, C.R. et al.: WAPD-TM-585, (1966).
- (2) Hardy, D.G.: ASTM STP484, 215~258, (1971).
- (3) Baroch, C.J.: ASTM STP570, 129~142, (1975).
- (4) Douglass, D.L.: The metallurgy of Zirconium, Atomic Energy Review, supplement 1971., (1971).
- (5) Rieger, G.F. and Lee, D.: ASTM STP551, 355~369, (1974).
- (6) 奥 達 雄: 原子炉工学講座 4, 燃・材料, 266, 培風館, (1972).
- (7) Northwood, D.O.: Irradiation damage in Zirconium and its alloys, Atomic Energy Review, 547~610, (1977).
- (8) Hobson, D.O. et al.: Nucl. Tech. 11, 479~490, (1971).
- (9) Bauer, A.A. et al.: BMI-NUREG-1976, (1977).
- (10) Lowry, L.M. et al.: NUREG/CR-1729, (1981).
- (11) Karb, E.H.: Nucl. Safety, 21(1), 26~37, (1980).
- (12) Habbins, R.R.: Japan-US-Deutschland-France Fuel Behavior Workshop, Tokai, (1981).
- (13) Karb, E.H. et al.: Proceedings of ANS/ENS Topical Meeting on Reactor Safety Aspects of Fuel Behavior, 2-133, Sun Valley, Idaho, (1981).
- (14) Veevers, K. and Rotsey, W.B.: J. Nucl. Mater., 27, 108, (1968).
- (15) Veevers, K. et al.: ASTM STP458, 194, (1969).
- (16) Kelly, P.M. and Smith, P.D.: J. Nucl. Mater., 46, 23, (1973).
- (17) Veevers, K. and Snowden, K.U.: J. Nucl. Mater., 47, 311, (1973).
- (18) Veevers, K.: J. Nucl. Mater., 55, 109, (1975).
- (19) Sinha, T.K. and Asundi, M.K.: J. Nucl. Mater., 67, 315, (1977).
- (20) Thorpe, W.R. and Smith, I.O.: J. Nucl. Mater., 80, 35, (1979).
- (21) Thorpe, W.R. and Smith, I.O.: Mater. Sci. Eng., 49, 71, (1981).
- (22) Lee, D. and Backofen, W.A.: Trans. A.I.M.E., 239, 1034, (1967).
- (23) Kearn, J.J. et al.: J. Nucl. Mater., 61, 169, (1976).
- (24) Nuttall, K.: Scripta Met., 10, 835, (1976).
- (25) Bocek, M. et al.: J. Nucl. Mater., 62, 26, (1976).
- (26) Bocek, M. et al.: ASTM STP633, 66, (1977).
- (27) Garde, A.M. et al.: Acta Met., 26, 153, (1978).
- (28) Chung, H.M. and Kassner, T.F.: J. Nucl. Mater., 84, 327, (1979).
- (29) Furuta, T. and Kawasaki, S.: J. Nucl. Sci. Technol., 11, 268, (1974).
- (30) 古田 照夫, 川崎 了: JAERI-M5749, (1974).
- (31) Hofmann, P. and Spino, J.: KfK 3054, (1980).

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 cladding specimen used in experiment (wt.%)

Sn	Fe	Cr	Fe+Cr+Ni	Al	B	Cd	Co	Cu	Hf	Mn	Si
1.46	0.22	0.10	0.32	0.0063	<0.00005	<0.00005	<0.0005	0.0010	0.0083	<0.0010	0.0030
Ti	W	U	Pb	Cl	Mg	Ca	C	O	H	N	Zr
0.0010	<0.0010	<0.00035	<0.0010	<0.0020	<0.0005	<0.0005	0.0080	0.1280	0.0020	0.0018	bal.

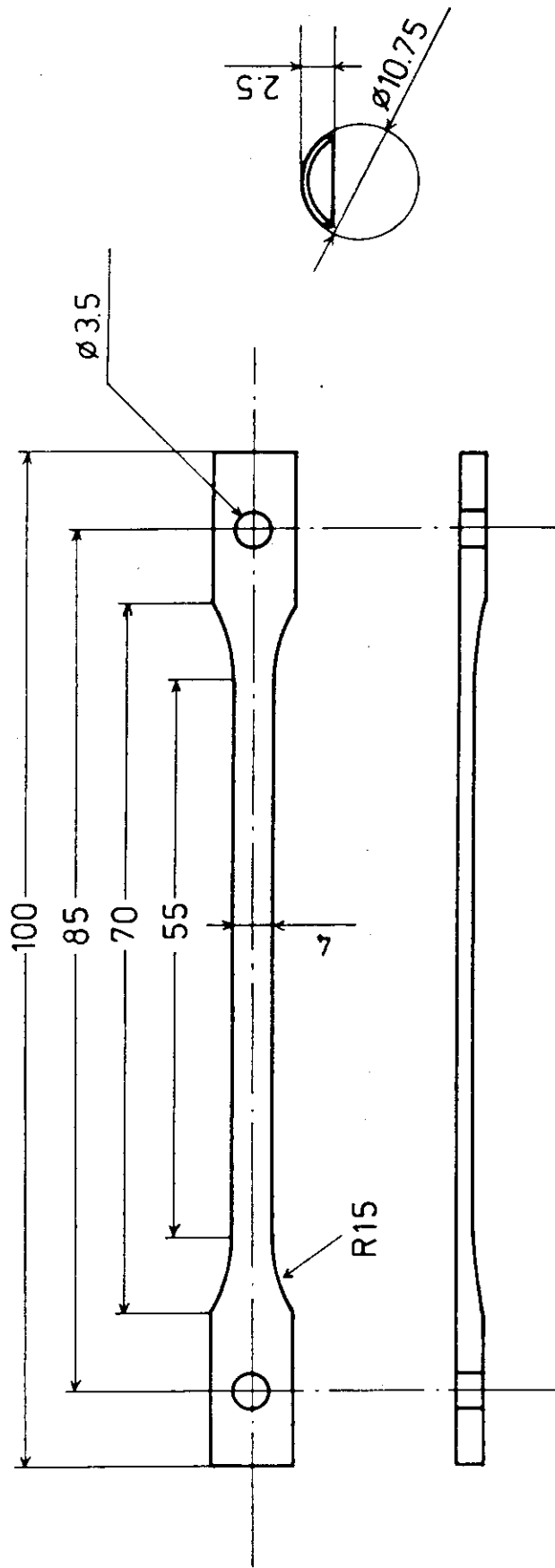


Fig. 1 Schematic illustration of specimen for tensile test

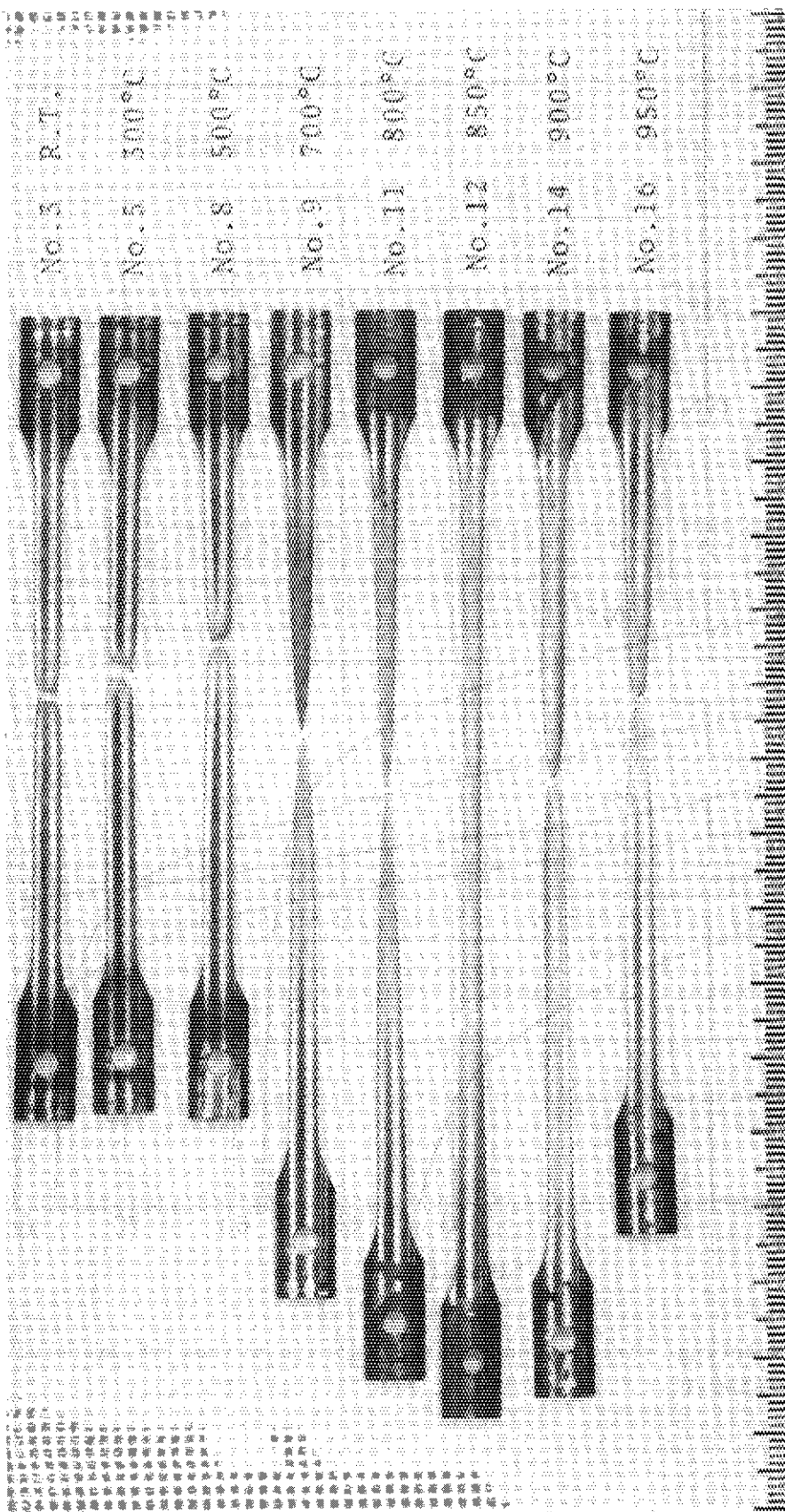


Fig. 2 Visual appearance of specimens tensile-deformed at various temperatures (unirradiated specimen)

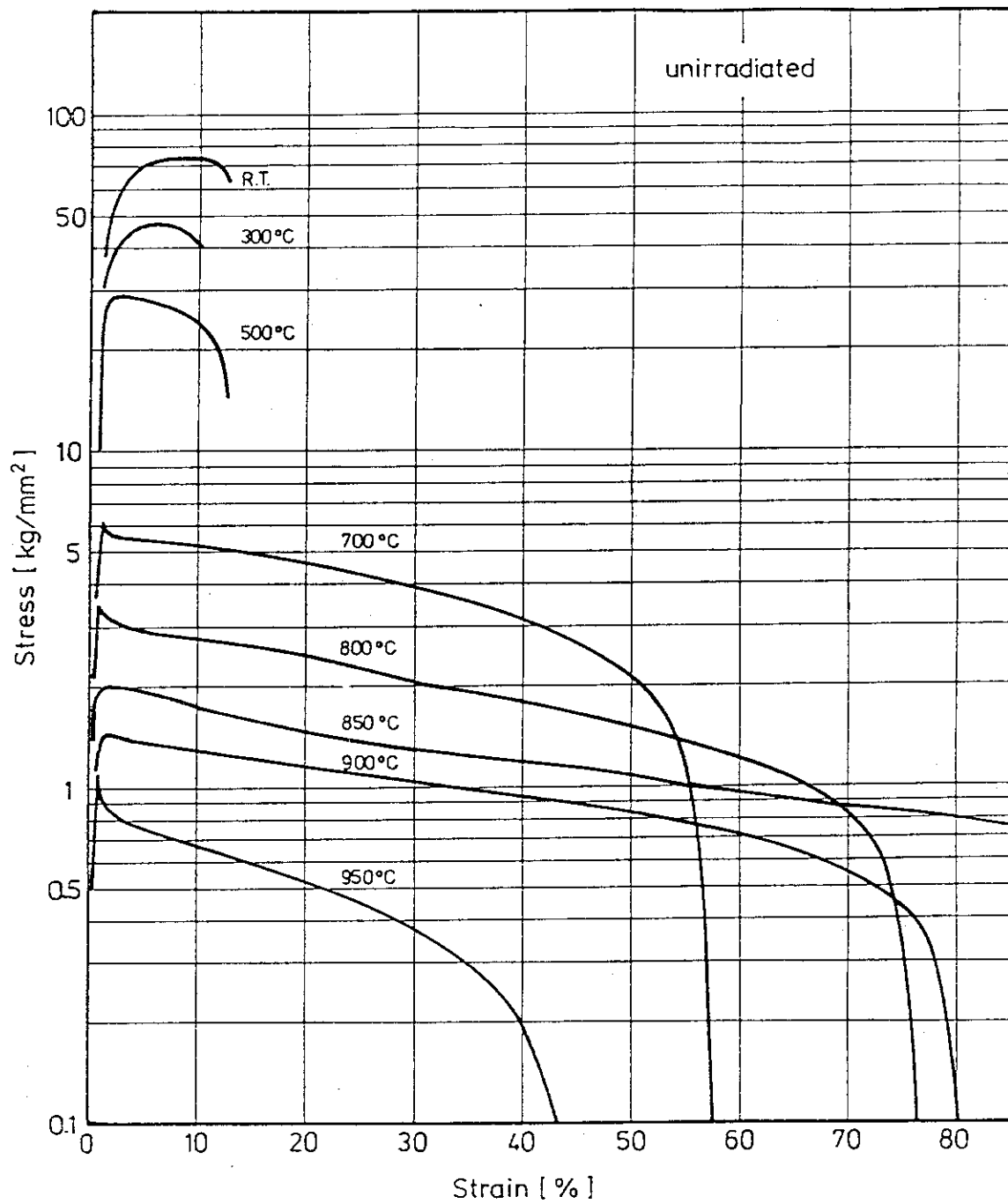


Fig. 3 Engineering stress— engineering strain curves of unirradiated Zircaloy-4

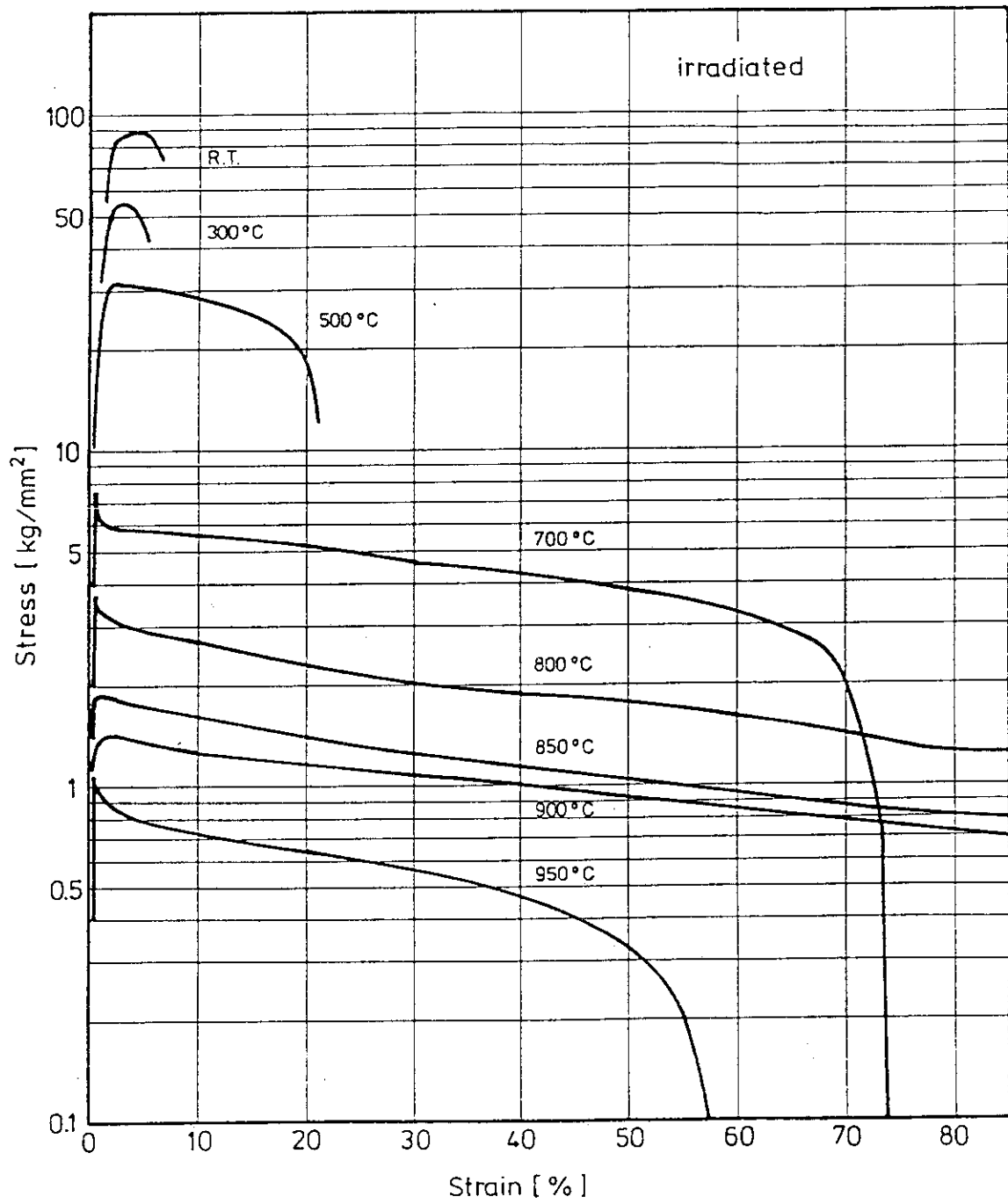


Fig. 4 Engineering stress— engineering strain curves of irradiated Zircaloy-4

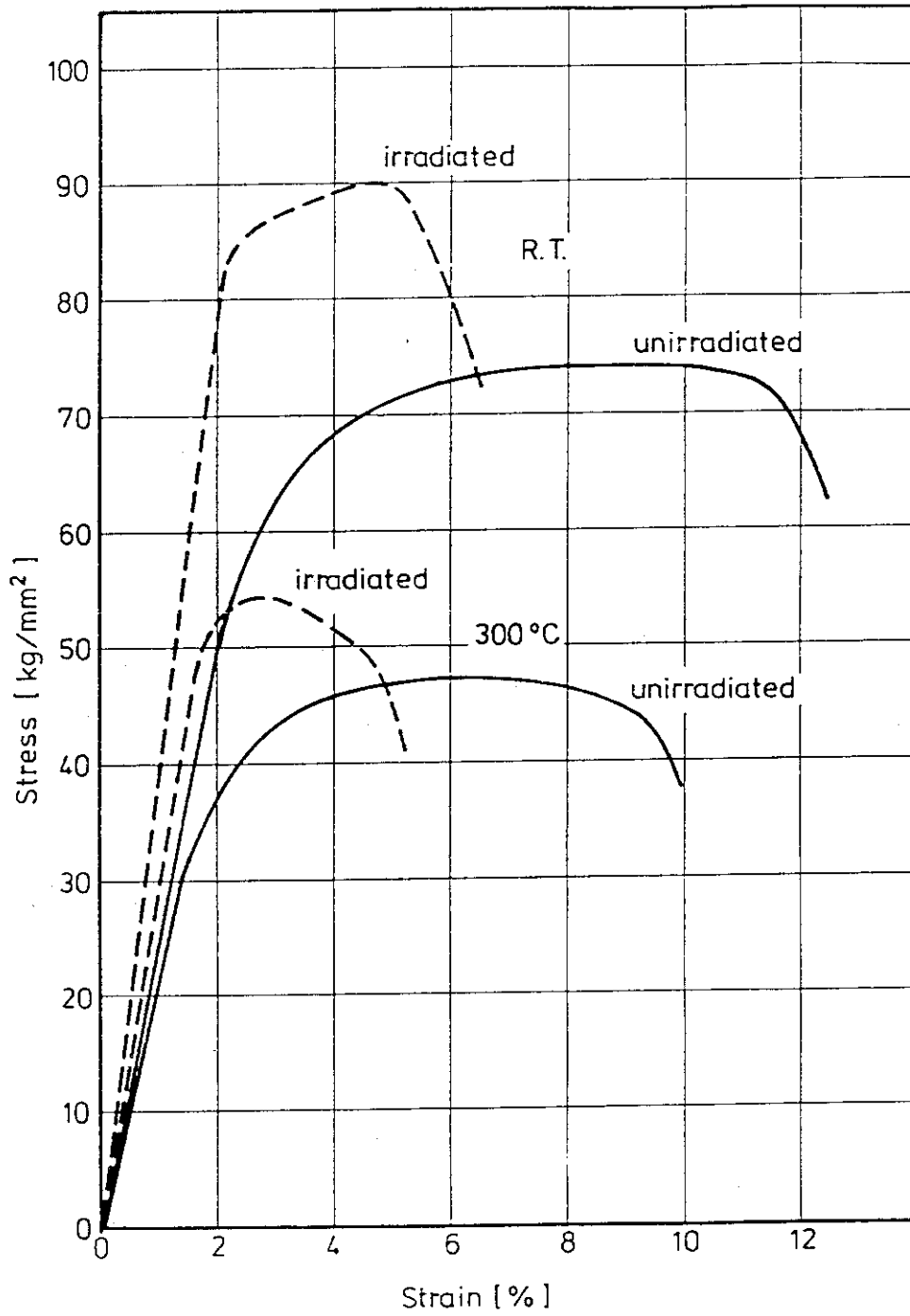


Fig. 5 Comparison between tensile behavior of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 tested at R.T. and 300°C

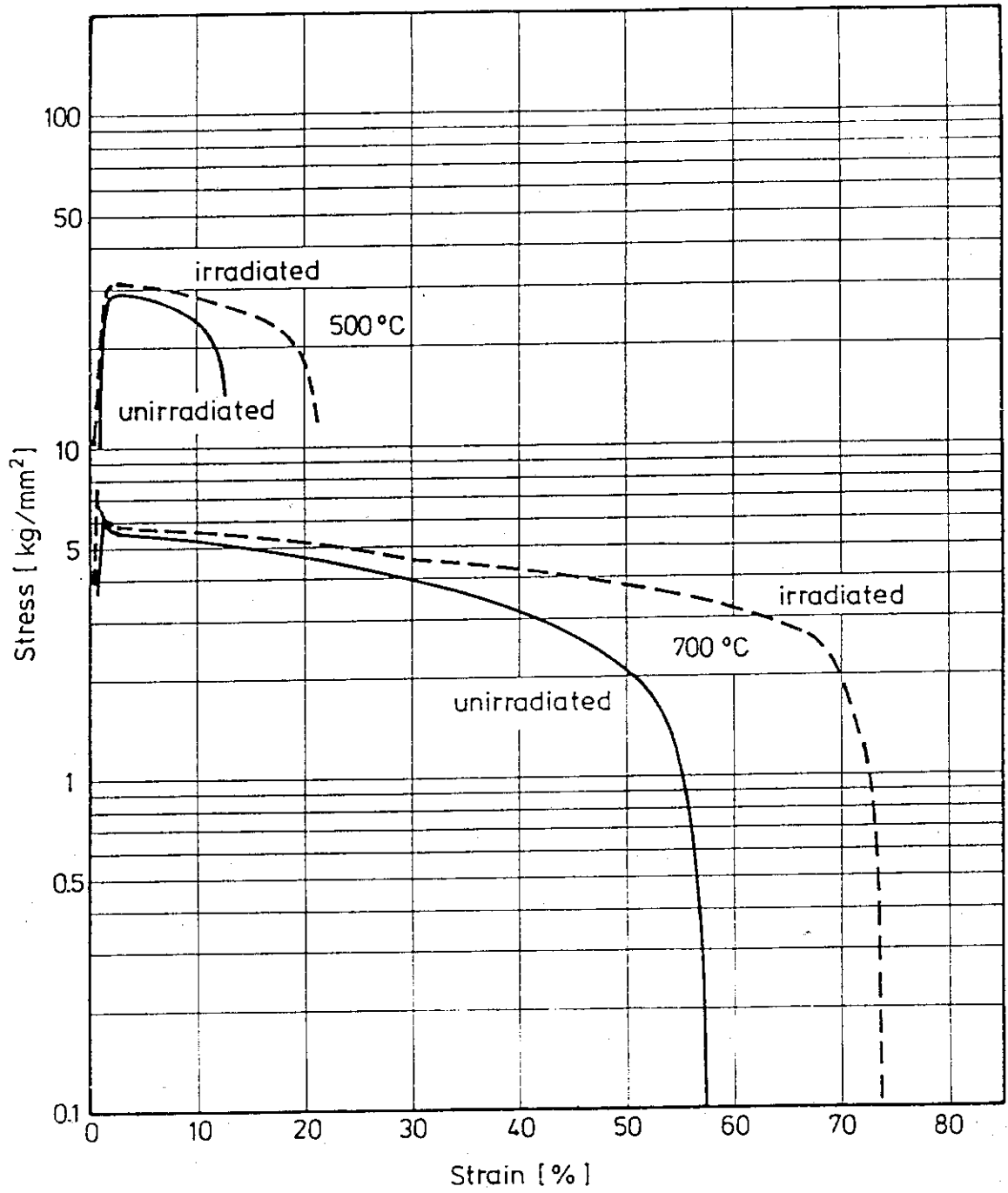


Fig. 6 Comparison between tensile behavior of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 tested at 500°C and 700°C



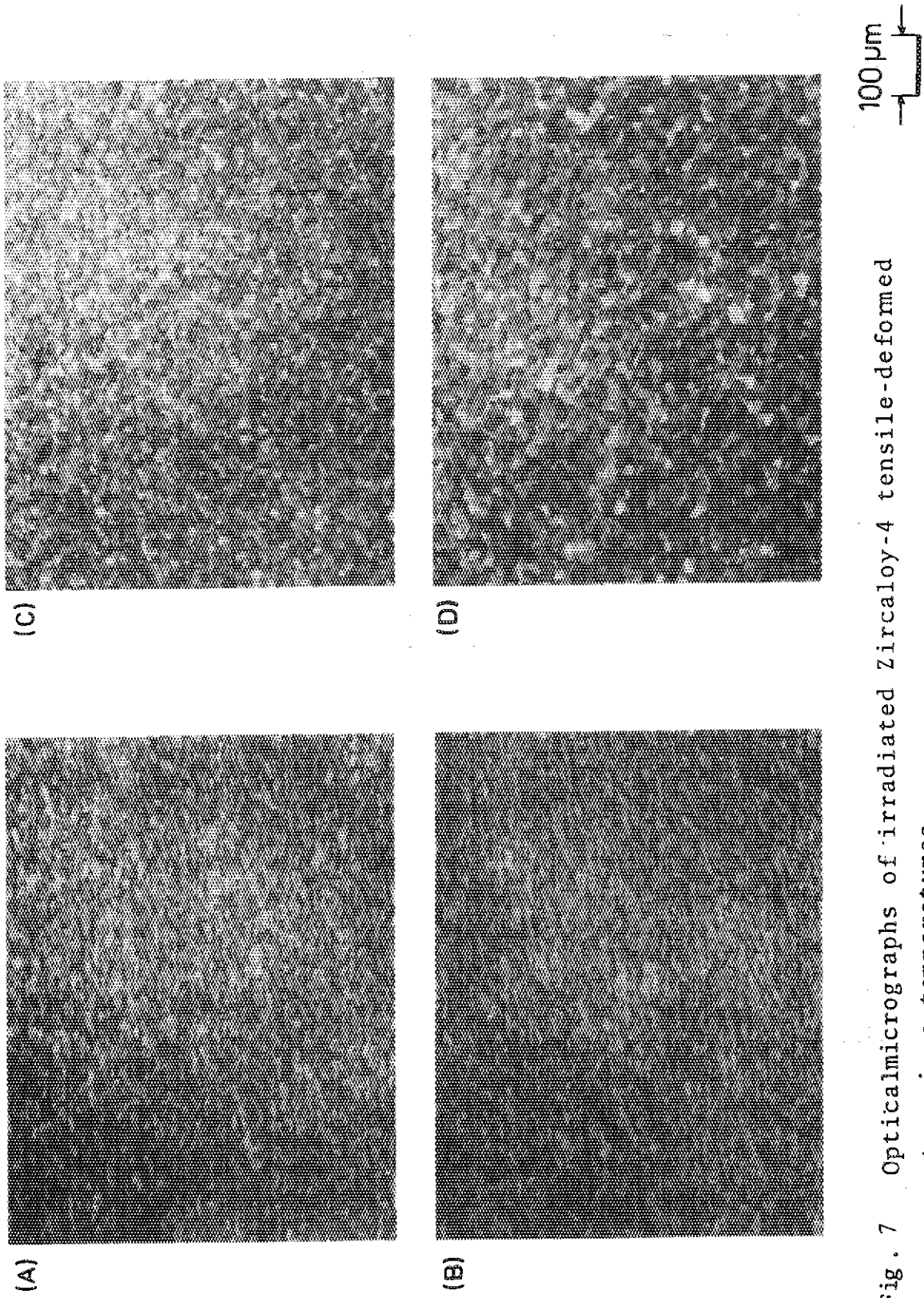


Fig. 7 Optical micrographs of irradiated Zircaloy-4 tensile-deformed at various temperatures, tensile test temp. : (A) R.T., (B) 500°C, (C) 800°C, (D) 950°C

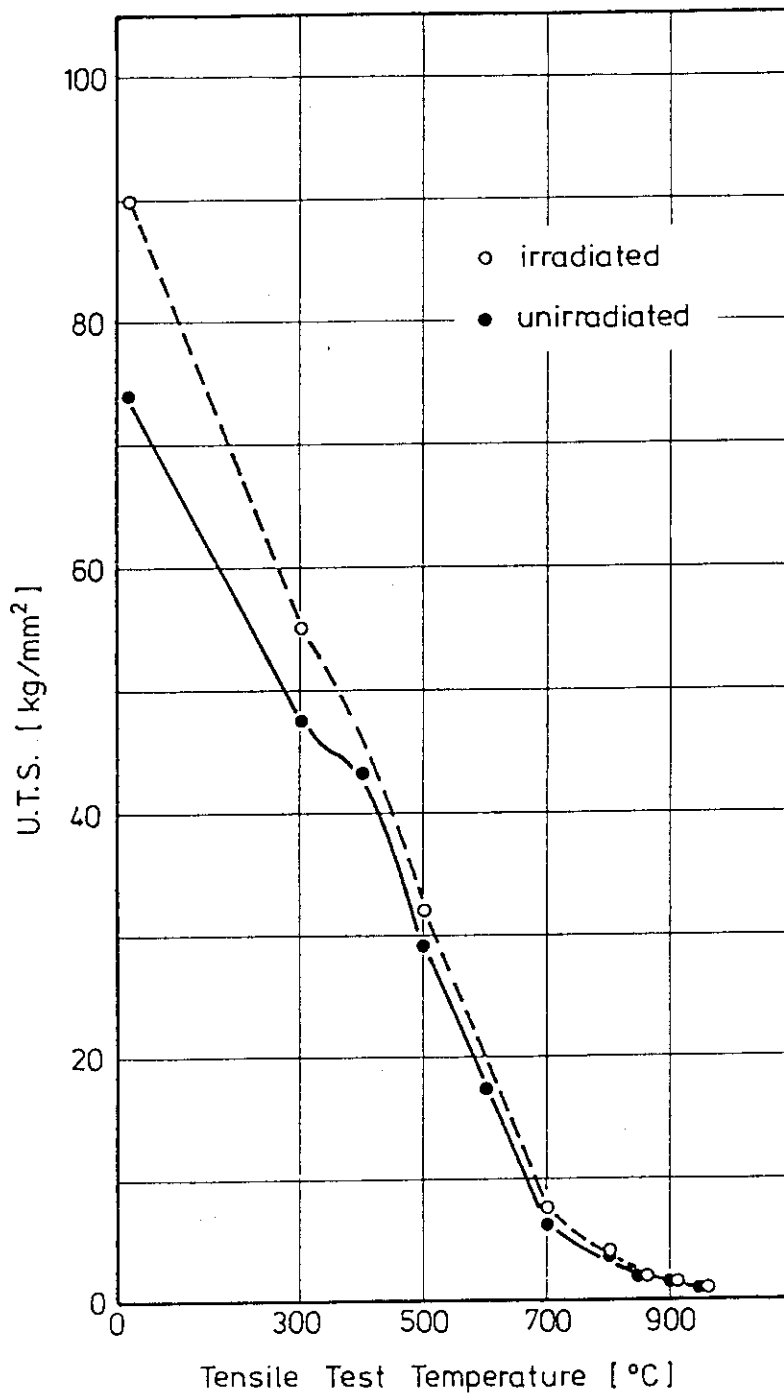


Fig. 8 Ultimate tensile strength as a function of deformation temperature

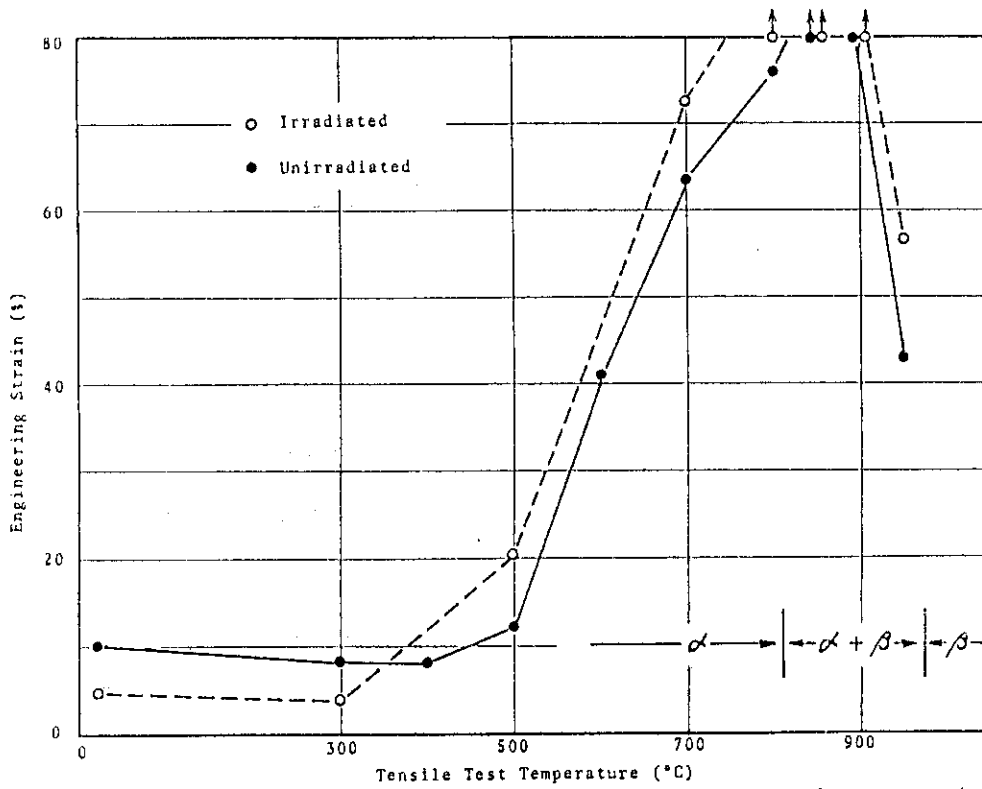


Fig.9 Engineering strain as a function of deformation temperature

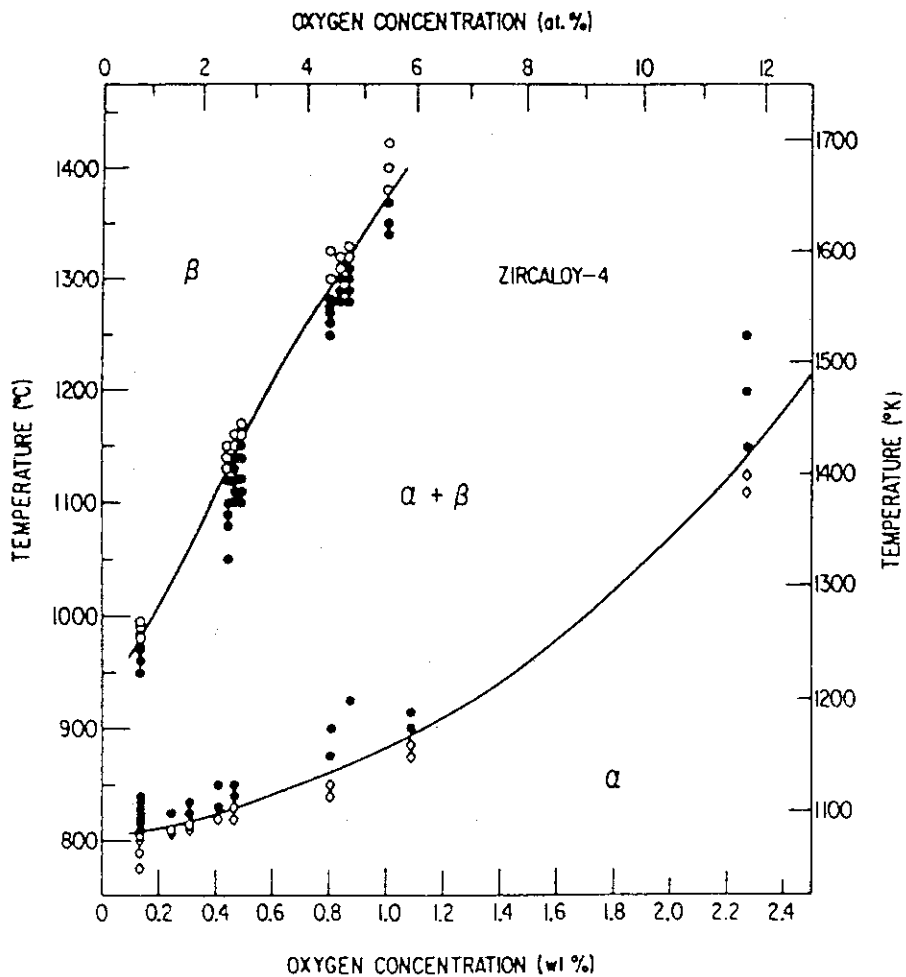


Fig.10 Pseudobinary Zircaloy-oxygen phase diagram determined from metallographic measurements on oil-quenched specimens. (Chung,H.M. and Kassner,T.F.)