

JAERI-M

8649

水蒸気と反応したジルカロイ管の
X線回折

(生成物の同定)

1980年1月

本橋 治彦・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.

水蒸気と反応したジルカロイ管のX線回折
(生成物の同定)

日本原子力研究所東海研究所物理部

本橋 治彦・古田 照夫⁺

(1979年12月18日受理)

軽水炉の冷却材喪失事故(LOCA)条件において被覆の破裂と水蒸気酸化によって起るZry-4被覆の内面酸化挙動を明らかにする目的で、滞留水蒸気あるいは水素・水蒸気混合雰囲気中でZry-4管の高温酸化をおこなった。そして被覆管表面に形成した酸化膜をX線回折法によって調べた。

この結果、二つの異なった酸化物が観察され、一つは単斜晶 ZrO_2 のみで形成され、他方は単斜晶と正方晶 ZrO_2 の混合物から形成されている。また、酸化膜とZry-4金属相の界面では、準安定相といわれる ZrO が全ての試料から検出された。水素吸収量の多いZry-4管では、金属相中に $\delta-ZrH_{1.5}$ の水素化物が析出している。

Reaction of Zircaloy-4 Tubes with Steam as
Studied by X-ray Diffraction

(Identification of Products)

Haruhiko MOTOHASHI and Teruo FURUTA⁺

Division of Physics, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received December 18, 1979)

To confirm the inner surface oxidation behavior of the zircaloy cladding which will be brought about by rupture and steam oxidation under LOCA condition in LWRs, we made zircaloy -4 oxidization experiments in stagnant steam and in a mixed steam/hydrogen atmosphere at high temperatures, and studied principally the oxide scale by X-ray diffraction.

Two different scales were exhibited: in one, monoclinic ZrO_2 phase alone, and in the other mixture of monoclinic and tetragonal ZrO_2 .

In the metal/oxide interface, metastable ZrO phase was invariably detected.

In the tubes with high absorbed hydrogen content, there was precipitate hydride of $\delta-ZrH_{1.5}$ in the metal phase.

Keywords : X-ray Diffraction, Crystal Structure, Zirconia, Hydrides, LOCA, Oxidation, Hydrogen Absorption, Zircaloy-4, Fuel Rods Light Water Reactor,

⁺ Division Of Reactor Safety, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験 方 法	1
3. 実 験 結 果	3
(A) 模擬燃料の水蒸気中の破裂	3
(B) 滞留水蒸気中で反応した Zry-4 管	4
(C) 水素・水蒸気混合雰囲気中で反応した Zry-4 管	4
(1) 酸化膜の X 線回折	4
(2) Zry-4 層の X 線回折	4
4. 考 察	5
5. 結 論	7
謝 辞	8
参 考 文 献	8

C O N T E N T S

1. Introduction -----	1
2. Experimental procedures -----	1
3. Experimental results -----	3
(A) Rupture of simulated fuel rod in steam -----	3
(B) Reacted zircaloy-4 tubes in stagnant steam -----	4
(C) Reacted zircaloy-4 tubes in mixed gas of hydrogen and steam -----	4
(1) Oxide scale on reacted zircaloy -----	4
(2) Inner parts of reacted zircaloy -----	4
4. Discussion -----	5
5. Conclusions -----	7
Acknowledgments -----	8
References -----	8

1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故に対する安全評価，ECCSの性能評価上考慮しなければならない点の一つとして燃料棒の崩壊がある。この崩壊を防止するため燃料棒に著るしい酸化が起らない様な制限を安全評価では設けている。燃料棒が破裂すると被覆管内面も侵入した水蒸気によって酸化される。この様な内面酸化は安全評価において外面と同等に取扱うことになっているが筆者の一人は顕微鏡観察の結果内面酸化膜が外面のそれと形態が違う場合があることを見出した。¹⁾ 即ち外面は緻密な(dense)酸化膜であるが、内面で時には多孔質な(porous)酸化膜を観察した。また、この多孔質酸化膜が形成されたZry-4被覆管には水素吸収が起り易いことも確認された。

内面に形成する多孔質酸化膜は水蒸気流量，破裂開口部の大きさに依存する。²⁾ Zry-4が水素を吸収するとZry-4の脆化が促進されるから、水素吸収が起る様な内面酸化は燃料棒の崩壊にとって重要な問題である。

ここで水素吸収と内面酸化挙動を明らかにする目的で、Zry-4被覆管の外面及び内面に生成された酸化膜の同定をX線回折法により行った。

この結果外面酸化膜は単斜晶の ZrO_2 が単斜晶と混在する場合があることが確認された。

この正方晶は高温側で安定な相であることは良く知られている。³⁾ また ZrO_2 は温度が高くなるにつれて、単斜晶 正方晶 立方晶と相変態をおこし、単斜晶 正方晶の変態温度は1150°C、正方晶 立方晶の変態温度は2200°Cである。³⁾

したがって高温で安定な正方晶 ZrO_2 が常温で存在することは酸化膜の生成機構からも興味ある現象である。

特に正方晶 ZrO_2 は、水素・水蒸気の混合雰囲気中で酸化した試料の中から多く検出された。このことから燃料棒の内面酸化における正方晶 ZrO_2 の生成が水素の影響であろうと想像される。

また酸化膜とジルカロイ層の界面に ZrO が生成されていることがわかった。この相は $Zr-O$ 系の状態図⁴⁾ではその存在が否定されている。

さらにジルカロイ層には水素と水蒸気の混合雰囲気中で反応した試料で含有水素濃度が650 ppm以上のものからジルコニウム水素化物の回折線を検出した。この水素化物はEarla Gulbransenの報告⁵⁾を参照して $\delta-ZrH_{1.5}$ とすることが妥当であると思われる。

2. 実 験 方 法

(1) X線回折装置

X線回折法に使用した装置は線源側に、いわゆる Johanson-cutの非対称型彎曲水晶単色

1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故に対する安全評価、ECCSの性能評価上考慮しなければならない点の一つとして燃料棒の崩壊がある。この崩壊を防止するため燃料棒に著るしい酸化が起らない様な制限を安全評価では設けている。燃料棒が破裂すると被覆管内面も侵入した水蒸気によって酸化される。この様な内面酸化は安全評価において外面と同等に取扱うことになっているが筆者の一人は顕微鏡観察の結果内面酸化膜が外面のそれと形態が違う場合があることを見出した。¹⁾ 即ち外面は緻密な(dense)酸化膜であるが、内面で時には多孔質な(porous)酸化膜を観察した。また、この多孔質酸化膜が形成されたZry-4被覆管には水素吸収が起り易いことも確認された。

内面に形成する多孔質酸化膜は水蒸気流量、破裂開口部の大きさに依存する。²⁾ Zry-4が水素を吸収するとZry-4の脆化が促進されるから、水素吸収が起る様な内面酸化は燃料棒の崩壊にとって重要な問題である。

ここで水素吸収と内面酸化挙動を明らかにする目的で、Zry-4被覆管の外面及び内面に生成された酸化膜の同定をX線回折法により行った。

この結果外面酸化膜は単斜晶の ZrO_2 が単斜晶と混在する場合があることが確認された。

この正方晶は高温側で安定な相であることは良く知られている。³⁾ また ZrO_2 は温度が高くなるにつれて、単斜晶 正方晶 立方晶と相変態をおこし、単斜晶 正方晶の変態温度は1150°C、正方晶 立方晶の変態温度は2200°Cである。³⁾

したがって高温で安定な正方晶 ZrO_2 が常温で存在することは酸化膜の生成機構からも興味ある現象である。

特に正方晶 ZrO_2 は、水素・水蒸気の混合雰囲気中で酸化した試料の中から多く検出された。このことから燃料棒の内面酸化における正方晶 ZrO_2 の生成が水素の影響であろうと想像される。

また酸化膜とジルカロイ層の界面に ZrO が生成されていることがわかった。この相は $Zr-O$ 系の状態⁴⁾ではその存在が否定されている。

さらにジルカロイ層には水素と水蒸気の混合雰囲気中で反応した試料で含有水素濃度が650 ppm以上のものからジルコニウム水素化物の回折線を検出した。この水素化物はEarla Gulbransenの報告⁵⁾を参照して $\delta-ZrH_{1.5}$ とすることが妥当であると思われる。

2. 実 験 方 法

(1) X線回折装置

X線回折法に使用した装置は線源側に、いわゆる Johanson-cutの非対称型彎曲水晶単色

器をもっている。この単色器は試料に入射するX線の質を改良するとともに回折図形記録にさいしての角度分解能を高めるためのものである。Fig-1に装置の配置図を示す。Fig-2にはこの装置を使用した時のSi単結晶(333)面による回折図形を示す。

弯曲結晶単色器を入射側に設置することにより、 $k\beta$ 線のみならず $k\alpha_2$ 線も殆んど完全にとりのぞかれていることが見られる。この様に試料に入射するX線を $k\alpha_1$ 線だけに単色化することにより、試料の同定分析の信頼度が高められ、また試料結晶の格子定数、粒子径、歪がより高い精度で求められる。

(ロ) Bragg目盛の較正

正しく零点調整されたディフラクトメーターでSi粉末試料の格子定数測定を行いBragg目盛の較正を行った。

(ハ) 測定条件

使用したX線管球は銅対陰極、印加電圧35kV、管電流30mAである。

検出器はNaI(Ta)シンチレーション検出器を使用した。この検出器は毎分0.02度毎にステップ走査させた。

また一部の試料については連続自記記録計により測定を行った。この時の検出器は毎分0.5度(2θ)に速度である。

(ニ) 試料の製作

使用した試料はPWR型用燃料棒に使用されているZry-4被覆管である。この試料の化学分析値をTable-1に示す。

水蒸気とZry-4の反応は次の3段階に分けて行った。

第1は模擬燃料棒の水蒸気中における破裂と酸化である。ここではPWR用サイズのZry-4被覆管中に、 UO_2 ペレットと同寸法のアルミナペレット(純度99.5%以上)を充填し、それにアルゴンガスを封入して、長さ約200mmの模擬燃料棒とした。この模擬燃料棒を水蒸気中(流量 $0.132 \sim 1.60 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$)で赤外線加熱し、燃料棒を破裂させた後 $1000^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ で4分間ほど保持して被覆管内外面を酸化させた。酸化後被覆管の破裂場所を中心として被覆管軸方向に15mm間隔で試料を採取した。採取した試料で水素分析と内面酸化膜のX線回折をおこなった。

第2は滞留水蒸気中における酸化である。Zry-4管を長さ15mmに切断し、滞留水蒸気雰囲気中で酸化をおこなった。反応実験は先ず反応装置内を真空に引き、水タンクから1gの水を装置に注入した後試料を加熱した。反応温度は 1000°C であり、時間は3分~30分である。

反応させた後試料を放冷し、反応前後の重量変化から酸化反応量を求めた。

第3は水素と水蒸気を混合させたものをフローさせる条件下で、ジルカロイ-4を反応させたものである。

反応条件としての温度、時間から試料は次の3種類に分類出来る。

A group	(Temp.	1000°C	Time	10 min)
B group	(Temp.	1050°C	Time	10 min)
C group	(Temp.	1000°C	Time	5 min)

これらの分類に従って選んだ試料は13種類である。

全試料の水素と水蒸気の体積比、反応温度、反応時間、重量増及び水素含有量を Table-2 に示す。

以上の各条件下で反応した試料の酸化膜を鉄工ヤスリを使用して削り取り、粉末の試料として、X線回折実験に供した。

3. 実験結果

ジルカロイ-4の高温水蒸気反応によって生成されるジルコニウム酸化物は単斜晶 ZrO_2 が支配的であり、正方晶 ZrO_2 及び ZrO は極く少なく回折線が弱いため同定がむずかしいものもあった。この中で水素、水蒸気の混合雰囲気中で反応させた試料では正方晶 ZrO_2 が多く見られるものがあった。正方晶 ZrO_2 の同定にはこれら正方晶 ZrO_2 を多く含むデータ（試料No 241）と、程んど正方晶 ZrO_2 を含まないデータ（試料No 253）の差を求めることにより正方晶 ZrO_2 の回折線3本を検出することが出来た。このデータを Fig 11 に示す。これより 2θ が30度附近に(101)、34度~35度附近では(002)、(110)による回折線である。これらは G. Teuber⁸⁾ によるデータと良く一致した。この結果を Table-7 に示す。また、Vonotto Ruff らによるデータよりも面間隔 d_{101} は 0.06 \AA 大きい。我々は(101)面による回折線 ($2\theta = 30$ 度) を正方晶 ZrO_2 の存在の判定に使用した。この様に(101)回折線を正方晶 ZrO_2 の存在のモニターとして使用した例として J.E Bailey¹⁸⁾ や T.Nakayama and T.Koizumi²³⁾ らの例がある。

生成物のX線結晶学的データは Table-3 に示す。実験データの中から水素・水蒸気混合雰囲気中で反応させた No 261 の試料から得られたX線回折図形をもとに、結晶格子面間隔を計算し、この結果を Table-3 に示すデータと対比させた。この結果を Table-4 に示した。この測定値は Zry-4 と水蒸気反応によって生成される全ての生成物による回折線から得たものである。

(A) 模擬燃料の水蒸気中の破裂

模擬燃料の水蒸気中における破裂実験において、内面酸化したジルカロイ-4管表面のX線回折図形を Fig-3 に示す。この図の outer surface (外面) は初めから水蒸気に接した部分の回折図形であり、また Inner surface (内面) は模擬燃料体のアルミナに接した被覆のうち、破裂後に侵入した水蒸気にさらされた部分の回折図形である。

これらの回折図形の比較から Inner surface の酸化膜で回折角 (2θ) 30度附近の回折線 (正方晶 ZrO_2 (101) 面) の強度が強いことがわかった。このことは内面酸化膜に正方晶 ZrO_2 が多く生成されていること、またジルカロイの回折線が観測されていることから、酸化膜が薄いことが考えられる。したがって内面酸化膜は外面の酸化膜と比べて、生成物の種類、量が異なる結果を得た。

この内面酸化において破裂孔から上部に15mm毎にジルカロイ層の水素吸収量を調べた結果、破裂孔から上方に15mmの位置で水素吸収量の最大値を見出した。Fig-4 に内面酸化の破裂孔から上方え各位置におけるX線回折図形を示す。

全試料の水素と水蒸気の体積比，反応温度，反応時間，重量増及び水素含有量を Table-2 に示す。

以上の各条件下で反応した試料の酸化膜を鉄工ヤスリを使用して削り取り，粉末の試料として，X線回折実験に供した。

3. 実験結果

ジルカロイ-4の高温水蒸気反応によって生成されるジルコニウム酸化物は単斜晶 ZrO_2 が支配的であり，正方晶 ZrO_2 及び ZrO は極く少なく回折線が弱いため同定がむずかしいものもあった。この中で水素，水蒸気の混合雰囲気中で反応させた試料では正方晶 ZrO_2 が多く見られるものがあった。正方晶 ZrO_2 の同定にはこれら正方晶 ZrO_2 を多く含むデータ（試料No 241）と，程んど正方晶 ZrO_2 を含まないデータ（試料No 253）の差を求めることにより正方晶 ZrO_2 の回折線3本を検出することが出来た。このデータを Fig 11 に示す。これより 2θ が 30 度附近に (101)，34 度～35 度附近では (002)，(110) による回折線である。これらは G. Teuber⁸⁾ によるデータと良く一致した。この結果を Table-7 に示す。また，Vonotto Ruff らによるデータよりも面間隔 d_{101} は 0.06 \AA 大きい。我々は (101) 面による回折線 ($2\theta = 30$ 度) を正方晶 ZrO_2 の存在の判定に使用した。この様に (101) 回折線を正方晶 ZrO_2 の存在のモニターとして使用した例として J.E Bailey¹⁸⁾ や T.Nakayama and T.Koizumi²³⁾ らの例がある。

生成物の X 線結晶学的データは Table-3 に示す。実験データの中から水素・水蒸気混合雰囲気中で反応させた No 261 の試料から得られた X 線回折図形をもとに，結晶格子面間隔を計算し，この結果を Table-3 に示すデータと対比させた。この結果を Table-4 に示した。この測定値は Zry-4 と水蒸気反応によって生成される全ての生成物による回折線から得たものである。

(A) 模擬燃料の水蒸気中の破裂

模擬燃料の水蒸気中における破裂実験において，内面酸化したジルカロイ-4 管表面の X 線回折図形を Fig-3 に示す。この図の outer surface (外面) は初めから水蒸気に接した部分の回折図形であり，また Inner surface (内面) は模擬燃料体のアルミナに接した被覆のうち，破裂後に侵入した水蒸気にさらされた部分の回折図形である。

これらの回折図形の比較から Inner surface の酸化膜で回折角 (2θ) 30 度附近の回折線 (正方晶 ZrO_2 (101) 面) の強度が強いことがわかった。このことは内面酸化膜に正方晶 ZrO_2 が多く生成されていること，またジルカロイの回折線が観測されていることから，酸化膜が薄いことが考えられる。したがって内面酸化膜は外面の酸化膜と比べて，生成物の種類，量が異なる結果を得た。

この内面酸化において破裂孔から上部に 15 mm 毎にジルカロイ層の水素吸収量を調べた結果，破裂孔から上方に 15 mm の位置で水素吸収量の最大値を見出した。Fig-4 に内面酸化の破裂孔から上方え各位置における X 線回折図形を示す。

(B) 滞留水蒸気中で反応した Zry-4 管

模擬燃料の破壊にともなう内面酸化現象は内面に侵入した水蒸気量の減少に伴って対流の起きにくい場所が存在する、この様な場所での酸化の現象を模擬した反応実験として滞留水蒸気による反応実験が考えられる。

滞留水蒸気の実験では真空炉内にある Zry-4 試料に 1 g の水を注入した後加熱した。反応温度は 1000°C、時間は 10 分である。この実験から試料の重量増加が 4.1 mg/cm^2 のものと、 7.9 mg/cm^2 の 2 種類を得た。

後者の試料 (重量増 7.9 mg/cm^2) の酸化膜は光沢をもった黒色であった。Fig-5 に酸化膜層とジルカロイ界面の X 線回折図形を比較して示した。この酸化膜の回折図形から求められた ZrO_2 の結晶格子定数を J.D McCullough⁶⁾ のデータと対比させ、Table-5 に示す。この結果酸化膜は単斜晶 ZrO_2 が支配的であり、格子定数は 1% 程大きく観測された。Zry-4 界面の回折図形上では単斜晶 ZrO_2 の回折線の外に Fig-11 に示す正方晶 ZrO_2 と同じ位置に弱い回折線を、また ZrO の回折線も観測した。 ZrO の回折線から計算した格子面間隔を Table-6 に示す。この Table の中の計算値は W.B Peason²⁶⁾ のデータをもとに計算したものである。

重量増が 4.1 mg/cm^2 の試料についてはその酸化膜は光沢がなく多孔質であった。この X 線回折図形はすでに報告しており、²⁵⁾ 正方晶 ZrO_2 の回折線が酸化膜表面で観測されている。これら滞留水蒸気による反応実験から酸化量の異なる試料が得られたが、この違いは酸化膜中の正方晶 ZrO_2 の生成量の違いと相関があることが示された。

(C) 水素・水蒸気の混合雰囲気中で反応した Zry-4 管

内面酸化及び滞留水蒸気反応の実験から Zry-4 は水素・水蒸気の混合雰囲気中で酸化したことが想定される。そこで水素・水蒸気の混合雰囲気を人工的に作り、Zry-4 の酸化実験を行った。実験は Table-2 の A, B, C group に分類した試料から主に A-group に属するものを選び、その酸化膜及び Zry-4 層の X 線回折を行った。

(1) 酸化膜層の X 線回折

A-group の試料の中から No 261 と No 253 を選び X 線回折実験を行った結果を Fig-6 に示す。この結果、No 261 の酸化膜から正方晶 ZrO_2 が検出された。また ZrO 相と思われる回折線も検出した。また No 253 の試料からはこれら生成物の回折線は検出されなかった。そこで No 261 の回折図形から No 253 の回折図形を差引くことにより、正方晶 ZrO_2 及び ZrO の回折線だけを求めた。この結果を Fig-11 に示した。この回折図形より各回折線の同定を行った結果を Table-7 に示した。

以上の結果から単斜晶 ZrO_2 の代表回折線として 111 面 ($2\theta=28^\circ$) を正方晶 ZrO_2 の代表回折線として 101 面を選び、水素濃度の異なる試料 3 種類の X 線回折を行った結果を Fig-7 に示した。

(2) Zry-4 層の X 線回折

使用した試料中に含まれる水素量は分析結果から 20ppm から 3950ppm であった。酸化膜をとり除いたジルカロイ表面の X 線回折及びジルカロイ層深部として、切断面の X 線回折を行った。

試料はNa 261(水素含有量 1700ppm)のものであった。この実験結果をFig-8に重ねて示した。

この回折図形からZry-4の100面による回折線の高角側へのシフトと $2\theta=32^{\circ}20'$ 附近の回折線の違いを認めた。次に水素含有量の異なる試料の切断面のX線回折を行った。使用した試料は水素含有量 20ppmのNa 253と3950ppmのNa 241である。この結果を、Fig-9に示す。ここでもZry-4による回折線 100, 002, 101, の他に $2\theta=32^{\circ}20'37^{\circ}30'$ 附近の回折線に違いを生じた。これらの測定から $32^{\circ}20'$ 附近にある回折線はZry-4層内部で、しかも水素含有量に関係あることがわかった。この $32^{\circ}20'$ に生じた回折線と試料中の水素量の関係を知る目的から試料Na 270(1530ppm), Na 228(1260ppm), Na 271(650ppm), Na 257(20ppm), のX線回折を行った。測定はZry-4の100による回折線と $32^{\circ}20'$ 附近の回折線だけを調べた。この結果をFig-10に重ねて示した。また参考のため700ppmの水素を含んだ試料の顕微鏡写真をphoto-1に示した。この写真中折出物らしい黒い部分が見られる。

以上の結果回折角 $32^{\circ}20'$ 附近の回折線はジルコニウムの水素化物と考えられ、Table-8に $\delta \cdot \text{ZrH}_{1.5}$ ⁵⁾と水素化物によると思われる2本の回折線の格子面間隔を対比させた。

4. 考 察

Zry-4被覆管が破裂し内面も水蒸気にさらされ酸化されるが、この反応現象を模擬した滞留水蒸気、水素・水蒸気の混合雰囲気によるZry-4の反応では内面酸化により生成される生成物とよく類似したものであることがX線回折図形の同定結果から明らかになった。この生成物はジルカロイ表面層に形成される ZrO_2 と、Zry-4と酸化膜との界面に形成される。ZrOそしてZry-4層中の折出物としての ZrH_x である。

以上の生成物の生成量を良くコントロール出来たのは水素・水蒸気混合雰囲気中で反応させた試料であった。この混合雰囲気中における反応で得た試料をもとに生成物の結晶学的同定を試みた。

Table-4には試料Na 261の表面、界面、ジルカロイ層で得た回折線から結晶格子面間隔を計算し、生成可能な生成物について他の研究者の実験結果と対比させた。この結果から酸化膜を形成するものとして単斜晶 ZrO_2 を同定した。特に試料Na 253の酸化膜はこの単斜晶 ZrO_2 だけから形成されており、その格子定数はJ. D McCullough⁶⁾のデータと良く一致した。また回折線の強度は、111面と $11\bar{1}$ 面に大きな違いを生じた。計算値ではこれら回折線はほぼ同じ強度を示している。このことは酸化膜がジルカロイの加工組織の影響により選択方位をもっているものと考えられる。この現象は程度の差こそあれ、測定された試料全部について共通の現象であった。

単斜晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 の混在する酸化膜は水素含有量が650ppm以上の試料から得られた。ここで正方晶 ZrO_2 の同定はFig-11に示す様に試料Na 261の回折図形から試料Na

試料はNa 261(水素含有量 1700ppm)のものであった。この実験結果をFig-8に重ねて示した。

この回折図形からZry-4の100面による回折線の高角側へのシフトと $2\theta=32^{\circ}20'$ 附近の回折線の違いを認めた。次に水素含有量の異なる試料の切断面のX線回折を行った。使用した試料は水素含有量 20ppmのNa 253と3950ppmのNa 241である。この結果を、Fig-9に示す。ここでもZry-4による回折線 100, 002, 101, の他に $2\theta=32^{\circ}20'37^{\circ}30'$ 附近の回折線に違いを生じた。これらの測定から $32^{\circ}20'$ 附近にある回折線はZry-4層内部で、しかも水素含有量に関係あることがわかった。この $32^{\circ}20'$ に生じた回折線と試料中の水素量の関係を知る目的から試料Na 270(1530ppm), Na 228(1260ppm), Na 271(650ppm), Na 257(20ppm), のX線回折を行った。測定はZry-4の100による回折線と $32^{\circ}20'$ 附近の回折線だけを調べた。この結果をFig-10に重ねて示した。また参考のため700ppmの水素を含んだ試料の顕微鏡写真をphoto-1に示した。この写真中折出物らしい黒い部分が見られる。

以上の結果回折角 $32^{\circ}20'$ 附近の回折線はジルコニウムの水素化物と考えられ、Table-8に $\delta\cdot\text{ZrH}_{1.5}$ ⁵⁾と水素化物によると思われる2本の回折線の格子面間隔を対比させた。

4. 考 察

Zry-4被覆管が破裂し内面も水蒸気にさらされ酸化されるが、この反応現象を模擬した滞留水蒸気、水素・水蒸気の混合雰囲気によるZry-4の反応では内面酸化により生成される生成物とよく類似したものであることがX線回折図形の同定結果から明らかになった。この生成物はジルカロイ表面層に形成される ZrO_2 と、Zry-4と酸化膜との界面に形成される、 ZrO そしてZry-4層中の折出物としての ZrH_x である。

以上の生成物の生成量を良くコントロール出来たのは水素・水蒸気混合雰囲気中で反応させた試料であった。この混合雰囲気中における反応で得た試料をもとに生成物の結晶学的同定を試みた。

Table-4には試料Na 261の表面、界面、ジルカロイ層で得た回折線から結晶格子面間隔を計算し、生成可能な生成物について他の研究者の実験結果と対比させた。この結果から酸化膜を形成するものとして単斜晶 ZrO_2 を同定した。特に試料Na 253の酸化膜はこの単斜晶 ZrO_2 だけから形成されており、その格子定数はJ.D McCullough⁶⁾のデータと良く一致した。また回折線の強度は、111面と $11\bar{1}$ 面に大きな違いを生じた。計算値ではこれら回折線はほぼ同じ強度を示している。このことは酸化膜がジルカロイの加工組織の影響により選択方位をもっているものと考えられる。この現象は程度の差こそあれ、測定された試料全部について共通の現象であった。

単斜晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 の混在する酸化膜は水素含有量が650ppm以上の試料から得られた。ここで正方晶 ZrO_2 の同定はFig-11に示す様に試料Na 261の回折図形から試料Na

253の回折図形を差し引くことにより得た図形より判定したが、これより高次の回折線は良く分離出来なかった。ここに同定した3本の回折線より得た結晶格子面間隔はG. Teufer⁶⁾によるデータとほぼ一致した。また102面による回折線は検出されなかった。回折線の強度について101面と002面の比はG. Teuferのデータと同じ傾向であった。この他に正方晶ZrO₂についてVon otto Ruff⁷⁾の報告がある。これらの報告書から回折角 $2\theta=30^\circ$ 附近の回折線は正方晶ZrO₂を判定する上で、他の回折線の影響が少なく、精度ある測定が可能であった。

正方晶ZrO₂は高温(1150°C~2200°C)で安定な相である。しかし今回観測したものは全て室温であった。この様に正方晶ZrO₂が室温附近で安定化する機構については過去に多くの研究者により研究^{14,18,19)}されて来た。また耐火物の開発研究としてZrO₂の高温相(正方晶, 立方晶)の安定化が盛んに行われている。^{15,16,17)}これら報告によれば正方晶ZrO₂の安定化に興味ある結果が述べられている。その第1はZrO Cl₂ · 8H₂Oを熱分解により単斜晶ZrO₂を作り、さらにこれをボールミルにより粉碎し、100Å程の結晶子を作ることにより50%程度の正方晶ZrO₂を安定化させている。またこの試料を焼鈍し、結晶子の大きさと、正方晶ZrO₂の存在量の関係を述べている。第2はZrO Cl₂ · 8H₂OをNH₃の溶液から析出させて非晶質ZrO₂を作り、熱処理により正方晶ZrO₂を100%生成させている。ここではさらにSingle domainの正方晶粒子とPoly domain 正方晶粒子では前者の方が不安定であることを指摘し、domainの境界にOH⁻イオンが不純物としてあることを示した。第3は中性子照射によりBaddeleyite(単斜晶系に属しZrO₂の組成を持つ鉱物結晶)が100% 正方晶ZrO₂となり、Specpure ZrO₂は変化しなかったことを示した。照射条件は温度が120°C, 中性子照射量 1×10^{19} nvt(Fast)である。このBaddeleyiteが正方晶ZrO₂に変化した理由として不純物の混入を指摘している。

以上の報告書を参考に水素・水蒸気混合雰囲気中で酸化させることにより得たZry-4上の酸化膜を評価するための因子としては、結晶子の大きさと、水素の存在が考えられる。前者はX線回折図形より求められ、後者は不純物としてのOH⁻イオンの存在が大きな役割を演ずると考えられるが、これを検出するまでに至っていない。またZrO_{2-x}のようなNon-stoichiometricな状態も考えられるが、この状態における正方晶ZrO₂の生成についても未だよく知られていない。これらのことからFig-7に示した正方晶ZrO₂の生成量の違いと、反応条件における水素量、またはZry-4中に吸収された水素量とに相関関係があると考えることが妥当であろう。

次に酸化膜を剥離したZry-4表面のX線回折図形では(Fig-5)ZrOの回折線を確認した。ZrOの格子定数aの値は4.584Å, または4.620Åと報告されており、定まったものではないようである。またZrOはZr-O系の平衡状態図の中では存在していないが、Nils SchönbergらはZr金属と共存する状態で検出している。ZrOの格子定数に近いZrの化合物として、a(ZrC)は4.67Å, a(ZrN)は4.56ÅがASTMに報告されている。またR. Wycoff²⁴⁾によればa(ZrO)は4.62Å, a(ZrC)は4.68Å, a(ZrN)は4.61Åとしており、これら3種類の同定はX線回折法だけでは困難であるが、試料の酸化が水素・水蒸気の混合雰囲気で行われ、ZrOと思われる回折線が酸化膜とZry-4の界面で検出されたこと、またこの界面のオージェ分析(Fig-12)の結果からZrOとすることが妥当であろう。このZrOは全て

の試料から検出された。このことは Zry-4 の酸化過程において、その反応条件（内面酸化、滞留水蒸気、水素・水蒸気混合雰囲気）に関係なく生成されたことである。ZrOの回折線を検出する時は Zry-4 の素地の回折線も同時に観測され、ZrO層はごく薄い層に生成されているものと思われる。また Zry-4 の回折線が低角度側にシフトしている結果があり（Table-4）この現象は Zry-4 中に酸素が侵入し結晶格子を大きくしているためと考えられる。

Zry-4 中に侵入した酸素による結晶格子の変化については Boholmberg, Tore Dagerhamn²¹⁾, M. Hirabayashi²²⁾ の報告がある。これらによれば原子数比で O/Zr は 29.8% まで固溶され、Zry-4 の a 軸、c 軸が大きくなっており酸素の侵入による Zry-4 の格子の変化は当然な結果と思われる。Zry-4 内部の X 線回折では試料を切断した断面を測定した。Fig-8 では Zry-4 表面と断面の回折図形の比較を行い、Fig-9 では試料中に含まれる水素量の異なるものの回折図形の比較を行った。これらの結果から 32°30' 附近の回折線を判定するためには高角度側で他の回折線を検出することが望ましい。しかし今回の測定では 37°30' 附近に極く小さな回折線を見出しただけである。また金属顕微鏡による組織検査では Photo-1 に示す様な析出物と思われるパターンが見られた。この試料は 700(wt)ppm の水素を含有しているものである。32°30' に現われた回折線と材料中に含まれる水素量の関係を Fig-10 の回折図形で示した。これから 32°30' の回折線の強度が含有水素量により変化していることがわかった。これらの事実から 32°30' の回折線を ZrH_x として同定を試みた。ZrH_x については水素-ジルコニウムの平衡状態図として K.G Barracloough と C. J. Beevers¹¹⁾ の水素化物の生成は水素濃度が H/Zr 比（原子数）で 1.5 では α-Zr と δ-ZrH_x 相で、X が 1.5~1.6 になると δ-ZrH_x 相だけとなり、X が 1.6 以上では ε-ZrH_x となることを示している。また Zr 層に酸素が固溶している場合は Zr-O-H 系の状態図を考慮する必要がある。この三元系については R.K Edwards, P. Lvesques の報告¹²⁾がある。これは 750°C における状態図であり、このデータから室温における状態を評価することは出来ないが δ-ZrH_x 相、ε-ZrH_x 相がこの温度領域でも安定に存在することがわかった。ここで Fig-9 における回折線の面間隔を求め、δ-ZrH_x 相と対比させた結果を Table-4 b に示した。以上の結果から 32°30' における回折線は δ-ZrH_x 相の 111 面によるものと評価することが妥当であろう。

5. 結 論

LOCA 時に生じるとされる条件を模擬した、水蒸気による Zry-4 管の反応生成物は水素・水蒸気混合雰囲気中の条件下での生成物（正方晶 ZrO₂）とよく一致していることがわかった。反応生成物の中で単斜晶 ZrO₂ は Zry-4 管表面の酸化膜中で支配的であった。そしてこの格子定数は Baddeleyite とよく一致した。

内面酸化、滞留水蒸気そして水素・水蒸気混合雰囲気中の反応で正方晶 ZrO₂ が酸化膜の中に安定化されていることがわかった。この正方晶 ZrO₂ が室温で安定化している機構を解明するには至らなかった。しかし正方晶 ZrO₂ の生成量が試料の水素含有量と相関関係がある結果

の試料から検出された。このことはZry-4の酸化過程において、その反応条件（内面酸化、滞留水蒸気、水素・水蒸気混合雰囲気）に関係なく生成されたことである。ZrOの回折線を検出する時はZry-4の素地の回折線も同時に観測され、ZrO層はごく薄い層に生成されているものと思われる。またZry-4の回折線が低角度側にシフトしている結果があり（Table-4）この現象はZry-4中に酸素が侵入し結晶格子を大きくしているためと考えられる。

Zry-4中に侵入した酸素による結晶格子の変化についてはBoholmberg, Tore Dagerhamn²¹⁾, M. Hirabayashi²²⁾の報告がある。これらによれば原子数比でO/Zrは29.8%まで固溶され、Zry-4のa軸、c軸が大きくなっており酸素の侵入によるZry-4の格子の変化は当然な結果と思われる。Zry-4内部のX線回折では試料を切断した断面を測定した。Fig-8ではZry-4表面と断面の回折図形の比較を行い、Fig-9では試料中に含まれる水素量の異なるものの回折図形の比較を行った。これらの結果から32°30'附近の回折線を判定するためには高角度側で他の回折線を検出することが望ましい。しかし今回の測定では37°30'附近に極く小さな回折線を見出しただけである。また金属顕微鏡による組織検査ではPhoto-1に示す様な析出物と思われるパターンが見られた。この試料は700(wt)ppmの水素を含有しているものである。32°30'に現われた回折線と材料中に含まれる水素量の関係をFig-10の回折図形で示した。これから32°30'の回折線の強度が含有水素量により変化していることがわかった。これらの事実から32°30'の回折線をZrHxとして同定を試みた。ZrHxについては水素-ジルコニウムの平衡状態図としてK.G BarracloughとC.J Beevers¹¹⁾の水素化物の生成は水素濃度がH/Zr比（原子数）で1.5では α -Zrと δ ZrHx相で、Xが1.5~1.6になると δ ZrHx相だけとなり、Xが1.6以上では ϵ -ZrHxとなることを示している。またZr層に酸素が固溶している場合はZr-O-H系の状態図を考慮する必要がある。この三元系についてはR.K Edwards, P. Lvesquesの報告¹²⁾がある。これは750°Cにおける状態図であり、このデータから室温における状態を評価することは出来ないが δ ZrHx相、 ϵ ZrHx相がこの温度領域でも安定に存在することがわかった。ここでFig-9における回折線の面間隔を求め、 δ ZrHx相と対比させた結果をTable-4 bに示した。以上の結果から32°30'における回折線は δ ZrHx相の111面によるものと評価することが妥当であろう。

5. 結 論

LOCA時に生じると思われる条件を模擬した、水蒸気によるZry-4管の反応生成物は水素・水蒸気混合雰囲気中の条件下での生成物（正方晶ZrO₂）とよく一致していることがわかった。反応生成物の中で単斜晶ZrO₂はZry-4管表面の酸化膜中で支配的であった。そしてこの格子定数はBaddeleyiteとよく一致した。

内面酸化、滞留水蒸気そして水素・水蒸気混合雰囲気中の反応で正方晶ZrO₂が酸化膜の中に安定化されていることがわかった。この正方晶ZrO₂が室温で安定化している機構を解明するには至らなかった。しかし正方晶ZrO₂の生成量が試料の水素含有量と相関関係がある結果

が回折線の強度比からわかった。酸化膜が剥離した Zry-4 表面から ZrO を検出した。この判定には X 線回折法だけでは格子定数値が接近している ZrC, ZrN との判別が出来ないため、オージェ分析法により炭素, 窒素, 酸素の検出を行った。この結果 Zry-4 表面層には酸素が支配的であった。Zry-4 層では Zry-4 の回折線が低角度にシフトしている現象から侵入酸素により結晶格子が大きくなったためと判断した。また δ ZrHx 相を検出した。この水素化物による回折線は 2 本だけであり、そのうちの 1 本は弱いものであった。しかし比較的強い回折線の強度が試料中に含まれる水素量との相関関係があり、またこの回折線の位置から計算した面間隔から δ ZrHx 相の 111 面による回折線一致したこと、また顕微鏡写真から折出物と思われる像が見られたことから、Zry-4 相中の δ ZrHx 相の折出物と判定した。

以上は X 線回折図形による物質の同定であるが、X 線回折図形の積分強度、半値巾、精密な面間隔の測定により生成物の相対的生成量、歪量、粒子径、格子の変化量を知ることが可能である。これらの解析を進めることにより正方晶 ZrO₂ の安定化の機構の一部が解明されると思う。

謝 辞

この実験遂行に際して X 線結晶学の知見をもとに多くの助言を下された主任研究員 土井健治氏、副主任研究員 正木典夫氏、実験試料の製作に御協力いただいた三菱原子力工業 本間功三氏、水素分析をおこなって下さった分析センター室長代理 星野昭氏と磯修一氏、そしてこの研究の機会を与えていただいた燃料安全第三研究室長 川崎了氏と中性子回折研究室長 浜口由和氏の各氏に心から感謝の意をここに表わします。

参 考 文 献

- 1) Furuta, T. JAERI-M 6602(1976)
- 2) Furuta, T. Kawasaki S. J. Nucl. Sci. Technol.
- 3) Scott H.G. J. Mater. Sci. 10(1975)1527
- 4) Domagala R.F and Mcpherson D. J
J. Metals, 6. Trans. AIME 200^[2] (1954)238
- 5) Gulbransen E.A. and Andrew K.F
Trans. AIME 203(1955)136
- 6) McCullough J.D and Trueblood K.N
Acta cryst. 12(1959)507
- 7) Ruff O. and Ebert F.

が回折線の強度比からわかった。酸化膜が剥離した Zry-4 表面から ZrO を検出した。この判定には X 線回折法だけでは格子定数値が接近している ZrC, ZrN との判別が出来ないため、オージェ分析法により炭素, 窒素, 酸素の検出を行った。この結果 Zry-4 表面層には酸素が支配的であった。Zry-4 層では Zry-4 の回折線が低角度にシフトしている現象から侵入酸素により結晶格子が大きくなったためと判断した。また δ ZrHx 相を検出した。この水素化物による回折線は 2 本だけであり、そのうちの 1 本は弱いものであった。しかし比較的強い回折線の強度が試料中に含まれる水素量との相関関係があり、またこの回折線の位置から計算した面間隔から δ ZrHx 相の 111 面による回折線一致したこと、また顕微鏡写真から折出物と思われる像が見られたことから、Zry-4 相中の δ ZrHx 相の折出物と判定した。

以上は X 線回折図形による物質の同定であるが、X 線回折図形の積分強度、半値巾、精密な面間隔の測定により生成物の相対的生成量、歪量、粒子径、格子の変化量を知ることが可能である。これらの解析を進めることにより正方晶 ZrO₂ の安定化の機構の一部が解明されると思う。

謝 辞

この実験遂行に際して X 線結晶学の知見をもとに多くの助言を下された主任研究員 土井健治氏、副主任研究員 正木典夫氏、実験試料の製作に御協力いただいた三菱原子力工業 本間功三氏、水素分析をおこなって下さった分析センター室長代理 星野昭氏と磯修一氏、そしてこの研究の機会を与えていただいた燃料安全第三研究室長 川崎了氏と中性子回折研究室長 浜口由和氏の各氏に心から感謝の意をここに表わします。

参 考 文 献

- 1) Furuta, T. JAERI-M 6602(1976)
- 2) Furuta, T. Kawasaki S. J. Nucl. Sci. Technol.
- 3) Scott H.G. J. Mater. Sci. 10(1975)1527
- 4) Domagala R.F and Mcpherson D. J
J. Metals, 6. Trans. AIME 200^[2] (1954)238
- 5) Gulbransen E.A. and Andrew K.F
Trans. AIME 203(1955)136
- 6) McCullough J.D and Trueblood K.N
Acta cryst. 12(1959)507
- 7) Ruff O. and Ebert F.

が回折線の強度比からわかった。酸化膜が剥離した Zry-4 表面から ZrO を検出した。この判定には X 線回折法だけでは格子定数値が接近している ZrC, ZrN との判別が出来ないため、オージェ分析法により炭素, 窒素, 酸素の検出を行った。この結果 Zry-4 表面層には酸素が支配的であった。Zry-4 層では Zry-4 の回折線が低角度にシフトしている現象から侵入酸素により結晶格子が大きくなったためと判断した。また δ ZrHx 相を検出した。この水素化物による回折線は 2 本だけであり、そのうちの 1 本は弱いものであった。しかし比較的強い回折線の強度が試料中に含まれる水素量との相関関係があり、またこの回折線の位置から計算した面間隔から δ ZrHx 相の 111 面による回折線一致したこと、また顕微鏡写真から折出物と思われる像が見られたことから、Zry-4 相中の δ ZrHx 相の折出物と判定した。

以上は X 線回折図形による物質の同定であるが、X 線回折図形の積分強度、半値巾、精密な面間隔の測定により生成物の相対的生成量、歪量、粒子径、格子の変化量を知ることが可能である。これらの解析を進めることにより正方晶 ZrO₂ の安定化の機構の一部が解明されると思う。

謝 辞

この実験遂行に際して X 線結晶学の知見をもとに多くの助言を下された主任研究員 土井健治氏、副主任研究員 正木典夫氏、実験試料の製作に御協力いただいた三菱原子力工業 本間功三氏、水素分析をおこなって下さった分析センター室長代理 星野昭氏と磯修一氏、そしてこの研究の機会を与えていただいた燃料安全第三研究室長 川崎了氏と中性子回折研究室長 浜口由和氏の各氏に心から感謝の意をここに表わします。

参 考 文 献

- 1) Furuta, T. JAERI-M 6602(1976)
- 2) Furuta, T. Kawasaki S. J. Nucl. Sci. Technol.
- 3) Scott H.G. J. Mater. Sci. 10(1975)1527
- 4) Domagala R.F and Mcpherson D. J
J. Metals, 6. Trans. AIME 200^[2] (1954)238
- 5) Gulbransen E.A. and Andrew K.F
Trans. AIME 203(1955)136
- 6) McCullough J.D and Trueblood K.N
Acta cryst. 12(1959)507
- 7) Ruff O. and Ebert F.

- Z. anorg. allgem. chem. 180(1929)19
- 8) Teuffer G. Acta Cryst. 15(1962)1187
 - 9) Schonberg N. Acta chem. Scan. 8(1954)
 - 10) Honma K. and Furuta T., Private Communication
 - 11) Barraclough K.G and Beevers C.J.
J. Nucl. Mater. 34(1970)125
 - 12) Edwards R.K. and Levesque P.
J. Am. chem. Soc. 77(1955)1312
 - 13) Nakayama T. and Koizumi T.
Trans. JIM 9(1965)472
 - 14) Adam J. and Cox B
J. Nucl. Energ. Part A Reactor Sci. 11(1959)31
 - 15) Gupta T.K., Longe F.F. and Bechtold J.H
J. Mater. Sci. 13(1978)1468
 - 16) Scott. H.G
J. Mater. Sci. 10(1975)1527
 - 17) Gupta T.K., Bechtold J.H., Kuznicki R.C.
J. Mater. Sci 12(1977)2421
 - 18) Bailey J.E., Lewis D, Librant Z.M and Porter L.J
Trans, J., Brit. Ceram. Soc. 71(1972)25
 - 19) Mitsuhashi T., Ichihara M., Tasuke U.
J. Amer. Ceram. Soc. 57(1974)97
 - 20) Hayes E.T and Roberson A.H
Trans. Electrochem. Soc. 96(1949)142
 - 21) Holmberg B. and Dagerhamn T.
Acta chemica Scand. 15(1961)919
 - 22) Hashimoto S., Iwasaki H., Ogawa S., Yamaguchi S., Hirabayashi M.
J. Appl. cryst. 7(1974)67
 - 23) Nakayama T. and Koizumi T.
Trans. JIM 31(1967)839
 - 24) Wyckoff Ralph W.G
Crystal structures Vol.1 1963
 - 25) JAERI-M 6602
 - 26) Peason W.B Handbook of lattice spacing and structure of metals

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	Cd	Mg	Ca	C	O	H	N	Zr
Content(%)	0.0010	<0.0010	<0.000035	<0.0010	<0.0020	<0.0005	<0.0005	0.0080	0.1280	0.0020	0.0018	Bal.

Table 2

(A) Group (1000°C, 10 min)

(V_{H_2}/V_{H_2O})	(Steam Flow)	(Weight Gain)	(H ₂ Contents)	(No.)
	(ml/min)	(mg/cm ²)	(ppm)	
0.12	0.1921	5.54	20	253
0.36	0.0309	5.74	20	236
0.40	0.0169	3.20	1530	270
0.42	0.0134	5.38	1680	224
0.57	0.0159	4.92	1700	261

(B) Group (1000°C, 10 min)

0.12	0.1921	7.59	20	257
0.36	0.0309	8.74	3950	241
0.40	0.0169	5.33	2710	274
0.42	0.0134	3.63	1260	228
0.57	0.0159	7.27	2190	265

(C) Group (1000°C, 5 min)

0.40	0.0169	2.00	650	271
0.42	0.0134	2.35	430	225
0.57	0.0159	4.80	1070	262

Table 3 Data of crystallography of zirconium alloys

PHASE	SYSTEM	DENSITY	LATTICE CONSTANT				SPACE GROUPE	REFERENCE
			a	b	c	α or β		
ZrO ₂	Monoclinic	5.83g/cc	5.169 Å	5.232 Å	5.341 Å	α or β $\beta=99^{\circ}15'$	P2 ₁ /C	J.D. MCCULLOUGH Acta cryst. 1959
ZrO ₂ (1)	Tetragonal B.C.T	6.10g/cc	3.64 Å		5.27 Å		P4 ₂ /mmc	G.TEUFER Acta cryst. 1962
ZrO ₂ (2)	Tetragonal F.C.T	6.10g/cc	5.07 Å		5.16 Å			O. RUFF and F. EBERT 1929
ZrO	Cubic NaCl		4.584 Å				Fm 3m	
ZrH _{1.6}	δ Phase CaF ₂	5.78	4.768 Å				Fm 3m	K.G. BARRACLOUGH 1970
ZrH _{1.9}	ϵ Phase Tetragonal	5.79	4.943					"
ZrH _{1.4}	γ Phase Tetragonal	5.87	4.586				P4 ₂ /n	"

Table 4

Lattice spacing of zircaloy oxidized in a mixed gas of steam and hydrogen

Observed			Calculated											
Surface	Zircaloy		ZrO ₂ (Monocl.)		ZrO ₂ (Tetrag.)		ZrO (F.c.c)		8ZrH ₁₅ (F.c.c)		Zr (Hexag.)			
d̄	I	d̄	d̄	I	hkl	d̄	I	hkl	d̄	I	hkl	d̄	I	hkl
3.189	VS		3.160	VS	111	2.995	S	101						
2.977	S		2.840	VS	111									
2.860	S	2.804										2.798	S	100
		2.754							2.750	M	111			
2.640	M		2.620	M	002	2.635	W	002	2.647	M	111			
2.620	W		2.600	M	020									
2.580	W	2.583				2.574	W	110						
2.560	W		2.540	W	200									
2.510	W		2.500	W	102									
2.468	W	2.473										2.459	VS	101
		2.380										2.380	VW	200
2.33	VW		2.330	W	021									
2.29	VW		2.210	W	211				2.292	W	200			
2.21	W					2.13	VW	112						
									1.621	VW	220	1.690	VW	220
												1.894	VW	102

Table 5

(Monoclinic ZrO_2)

h k l	d Å (Calculation)	I	d Å (Measurement) NO.261	I
1 0 0	5.05	W		
0 1 1	3.69	M		
1 1 0	3.63	M		
1 1 1	3.16	VS	3.189	VS
1 1 $\bar{1}$	2.84	S	2.855	M
0 0 2	2.62	M	2.634	M
0 2 0	2.60	M		
2 0 0	2.54	M	2.554	W

Table 6

 ZrO (NaCl type)

h k l	d Å (Calculation)	I	d Å (Measurement) NO.261	I
1 1 1	2.647		2.656	M
2 0 0	2.292		2.287	W
2 2 0	1.621			VVW
3 1 1	1.382			
2 2 2	1.323			
4 0 0	1.146			

Table 7

Tetragonal ZrO_2

h k l	d Å (Calculation)	I	d Å (Measurement)	NO.261	I
1 0 1	2.995	S	2.971		M
0 0 2	2.635	W	2.63		W
1 1 0	2.574	W	2.58		VW
1 1 2	2.134	VW			
2 0 0	1.820				
1 0 3	1.582				

Table 8

 ZrH_x (NaCl type)

h k l	d Å (Calculation)	I	d Å (Measurement)	NO.261	I
1 1 1	2.75	S	2.761		M
2 0 0	2.38	M	2.38		VW
2 2 0	1.69	M			
3 1 1	1.44	W			
2 2 2	1.38	W			
4 0 0	1.19	W			

No.	NAME
1	X-ray tube
2	Bend monochro.
3	Div. slit
4	Scan. circle
5	Sample
6	Receiving slit
7	Monochro.
8	Detector(NaI)

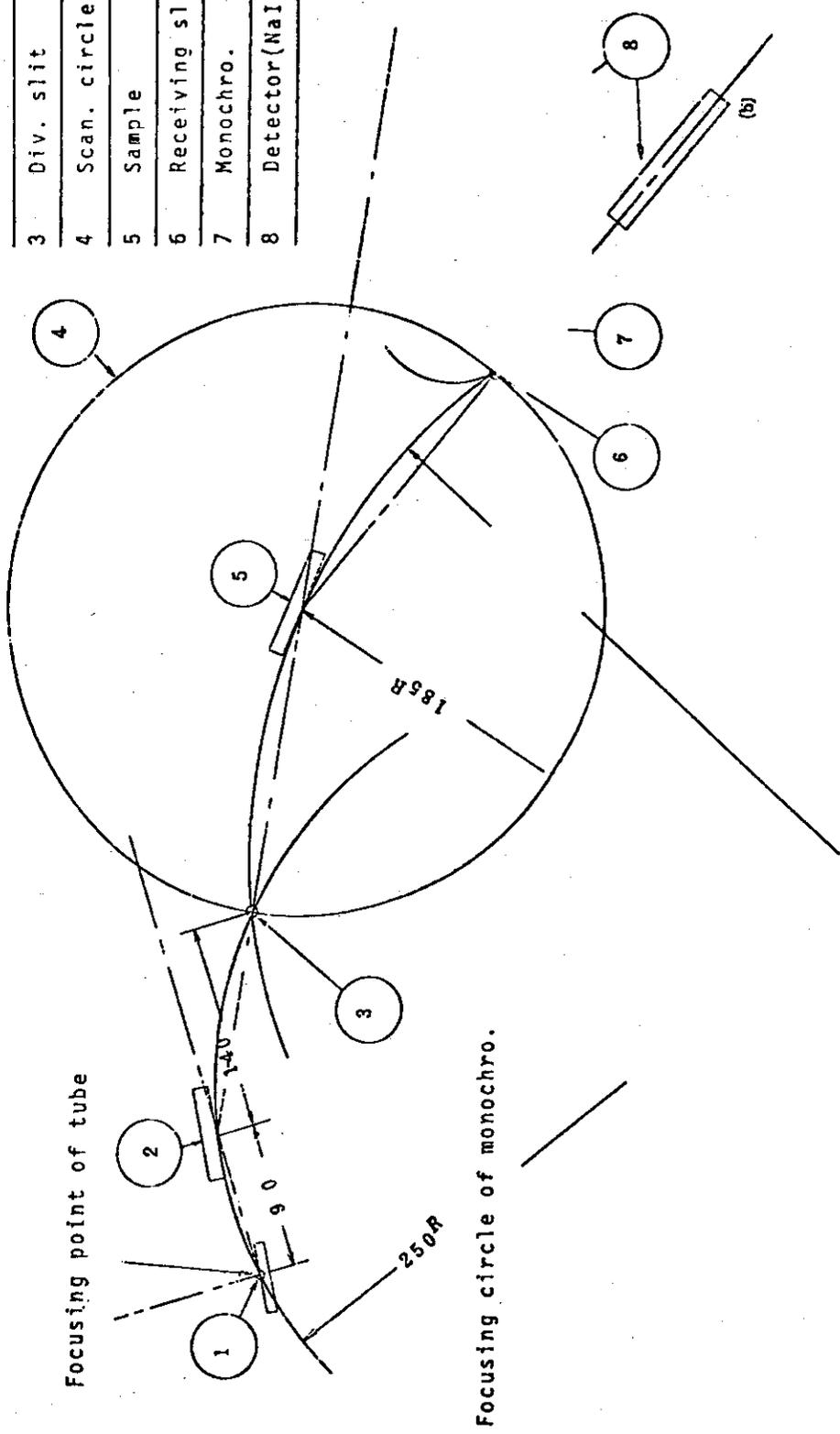


Fig. 1 The scheme of x-ray diffractometer

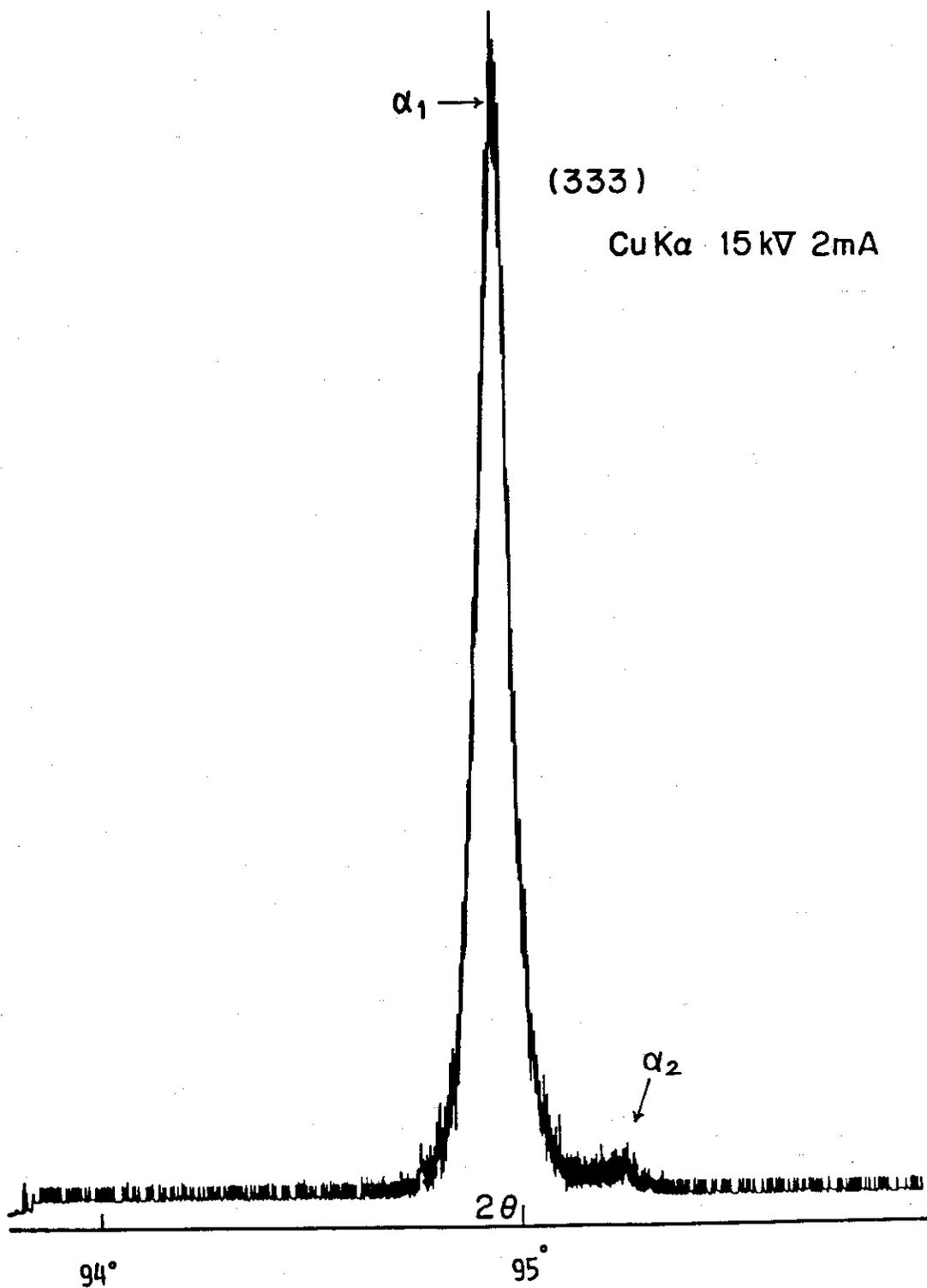


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Si Single crystal

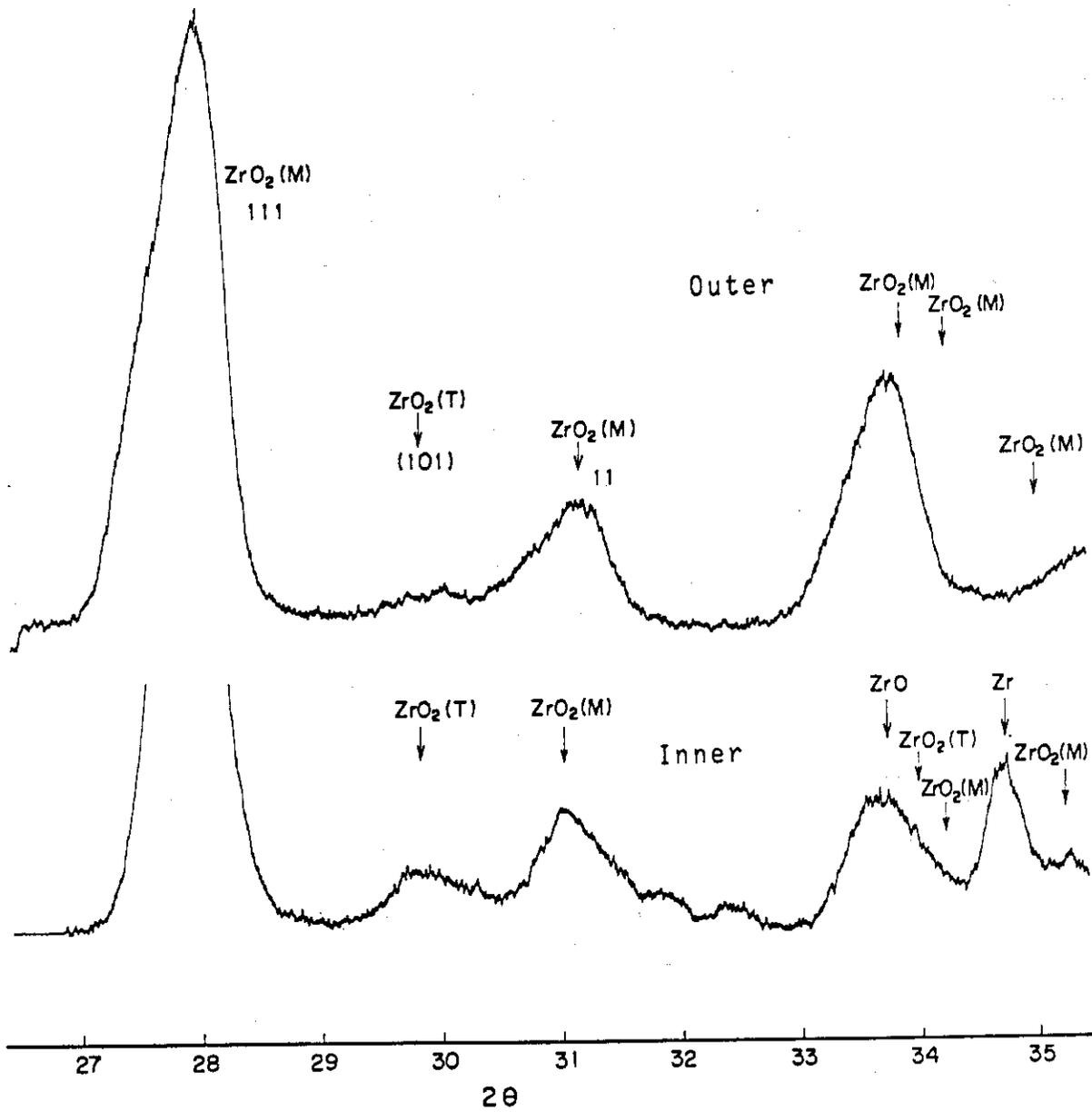


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of ruptured zircaloy tube under simulated LOCA Condition.
 CuKa, 35kV 15mA

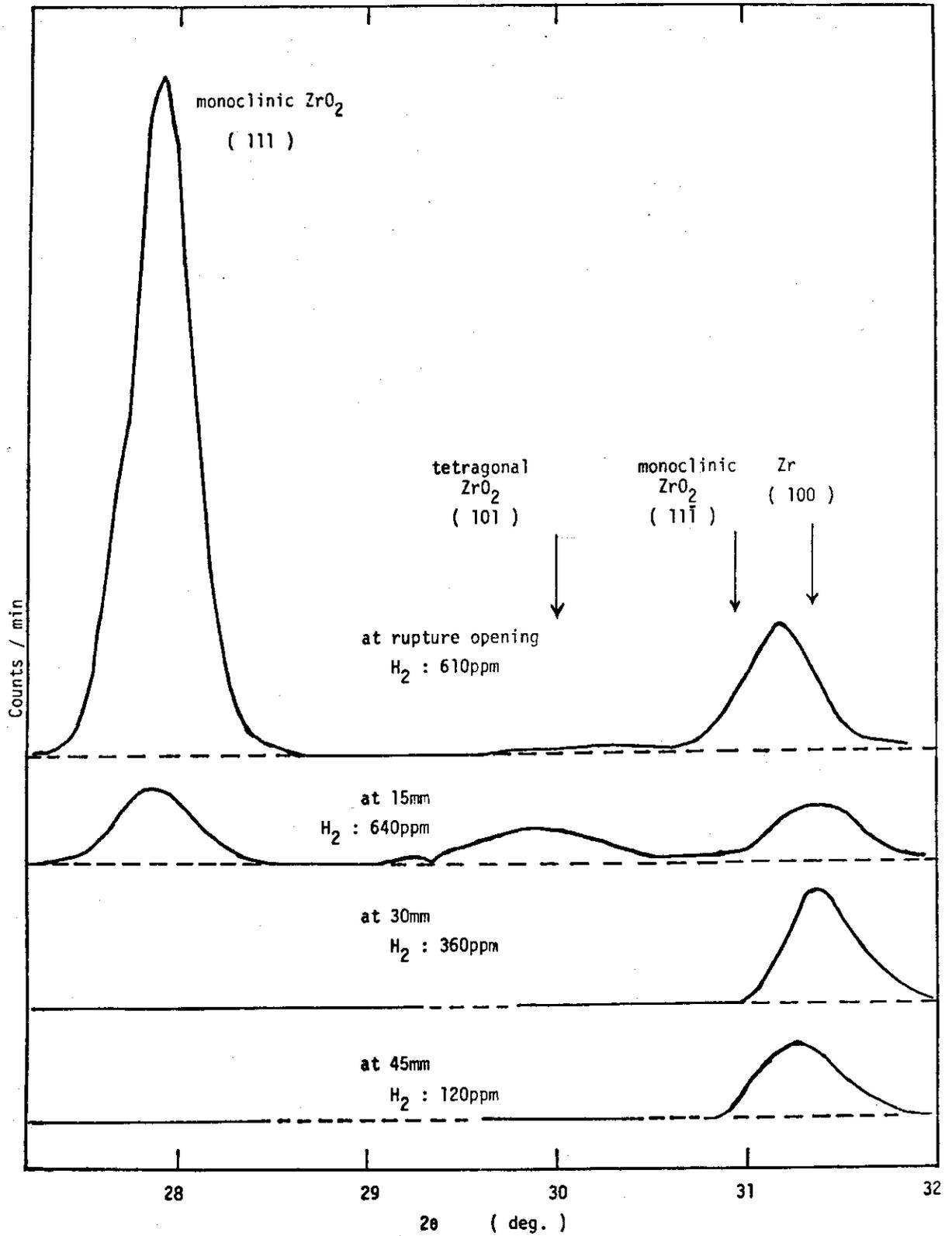


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of zircaloy cladding inner surface exposed to steam for 240 sec at 1100 °C

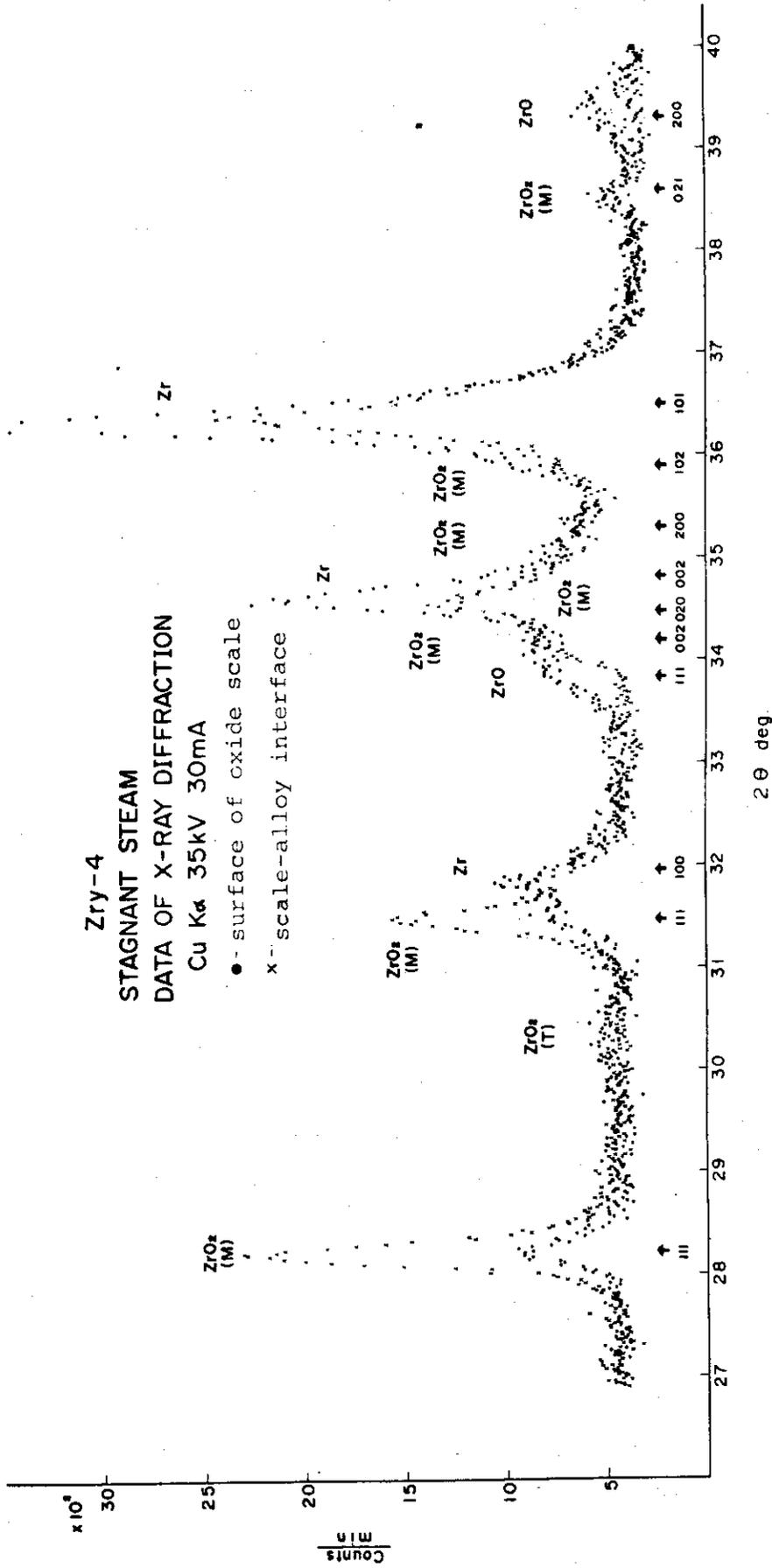


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of surface and scale-alloy interface of zircaloy oxidized in stagnant steam

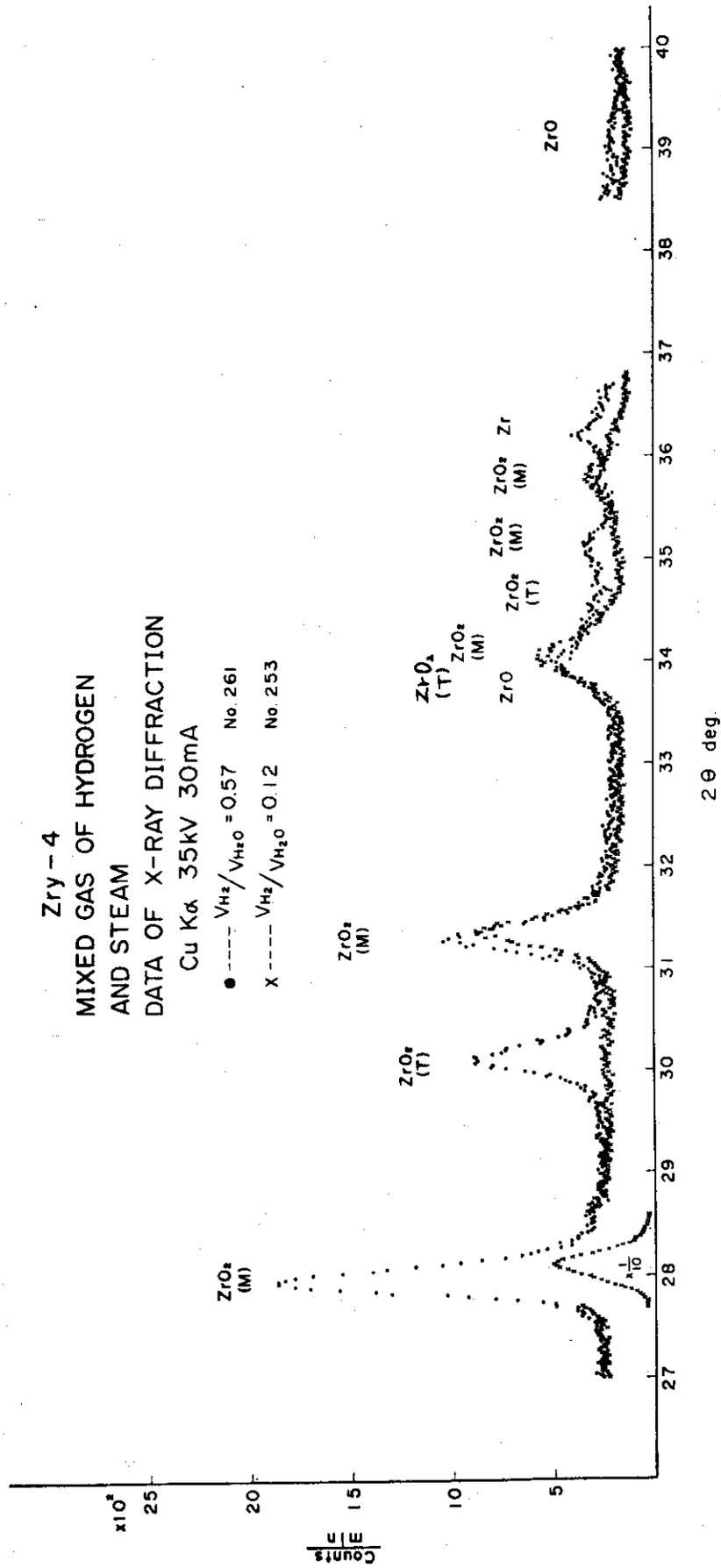


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of zirconium oxidized in two different ratios of a mixed gas of steam and hydrogen

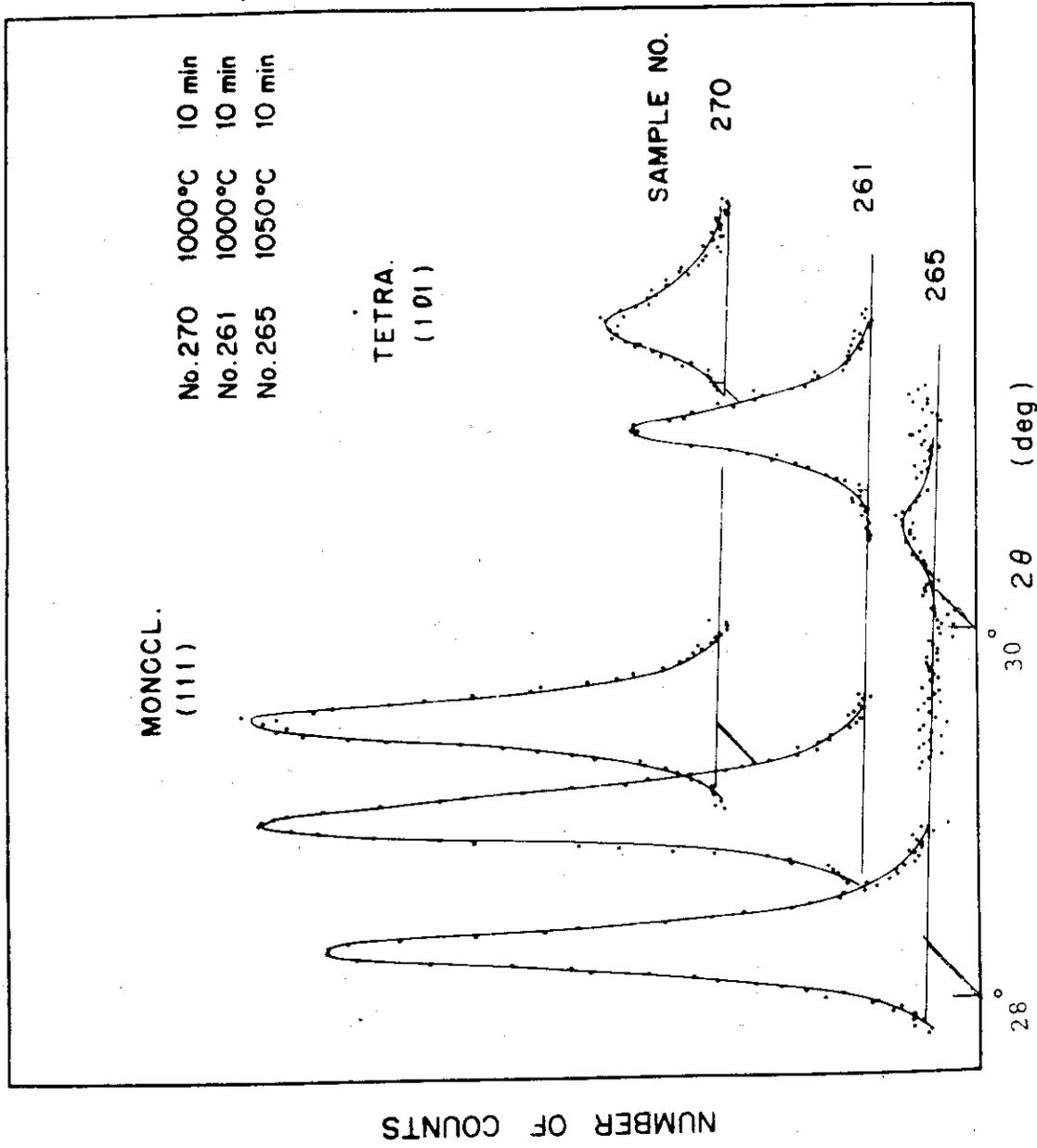


Fig. 7 Change of x-ray diffraction pattern of tetragonal and monoclinic ZrO_2 in oxide scale.

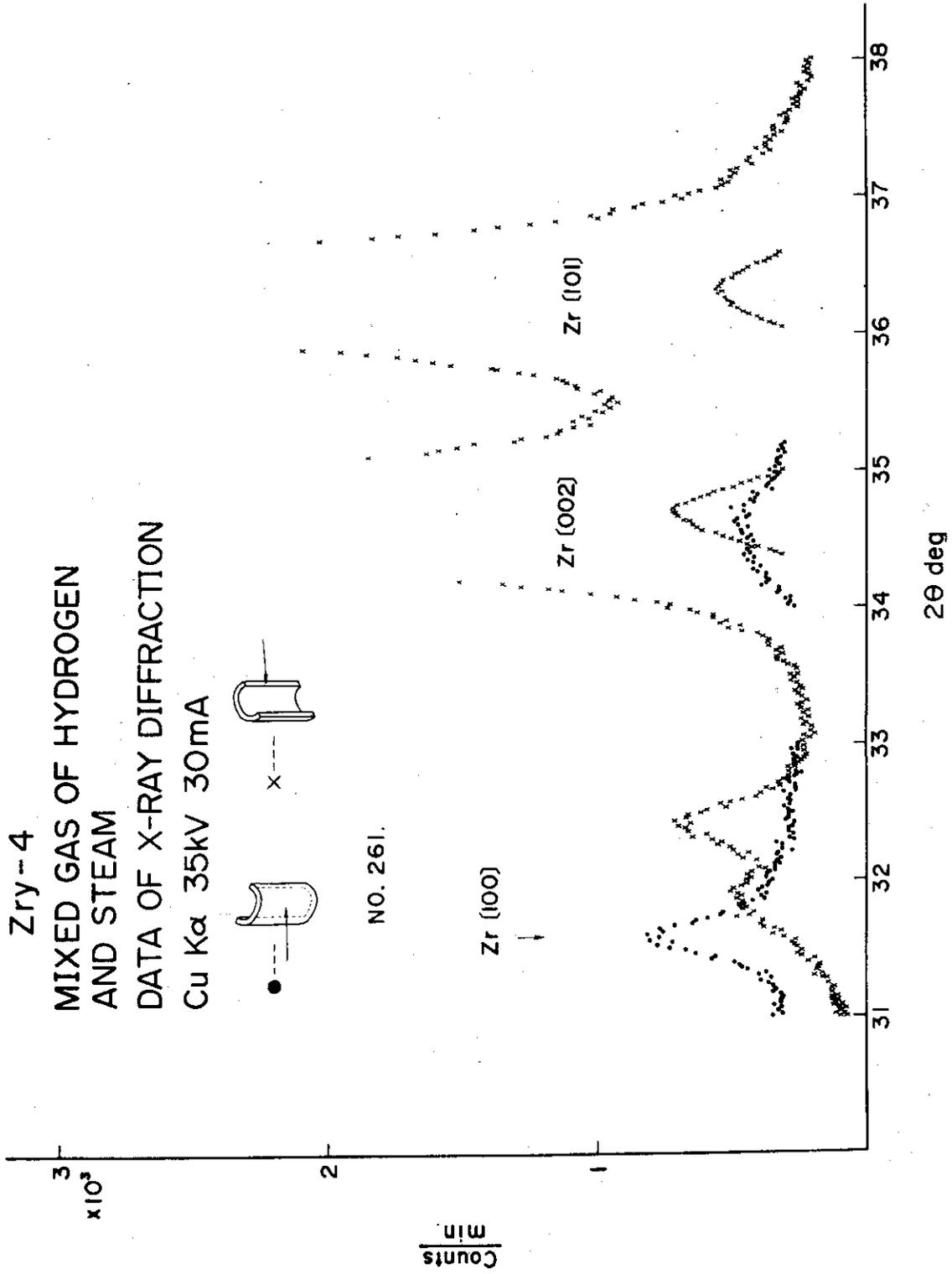


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of surface and metallic phase of zircaloy oxidized in a mixed gas of steam and hydrogen.

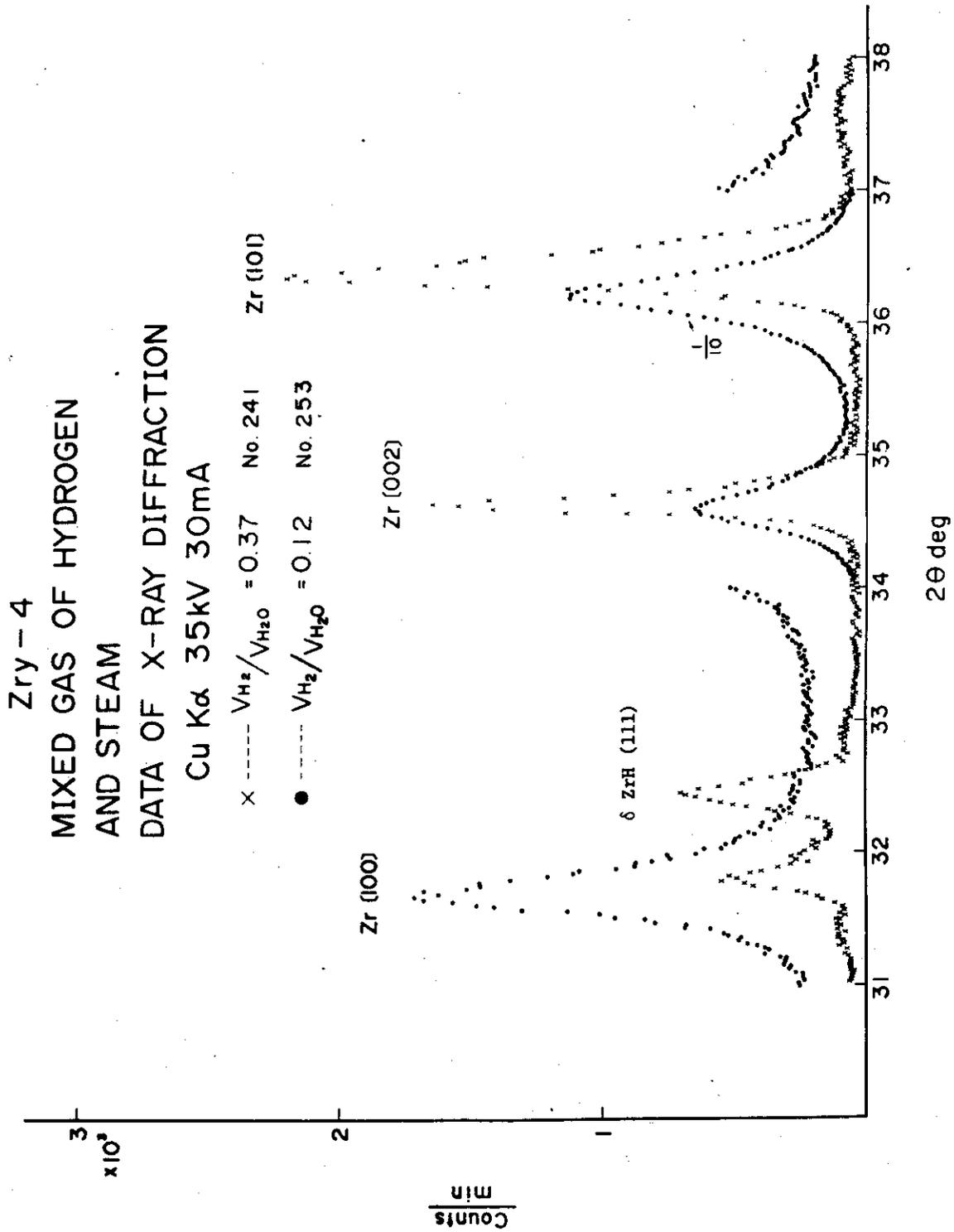


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of zircaloy oxidized in two different ratio of a mixed gas of steam and hydrogen.

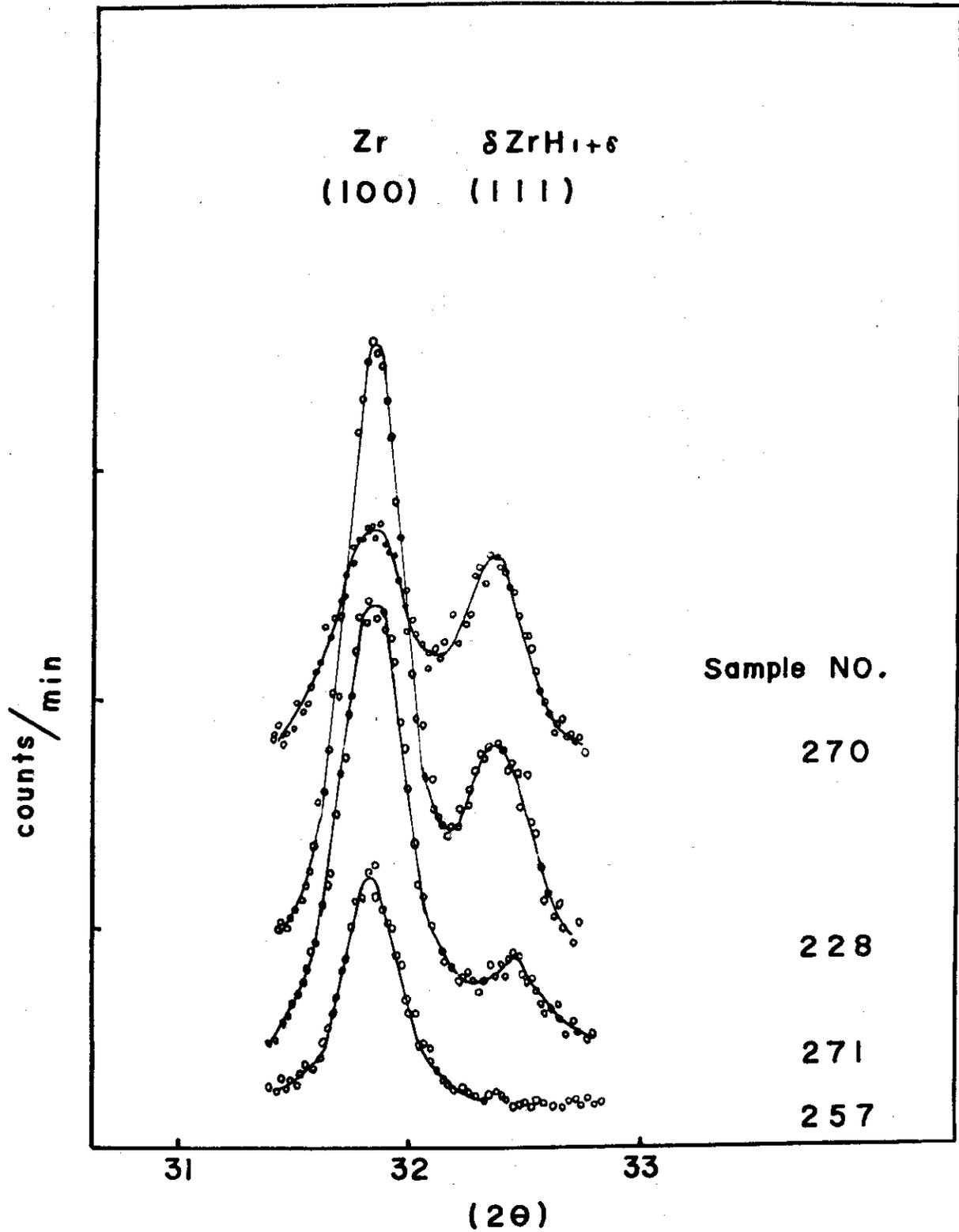


Fig. 10 Change of x-ray diffraction pattern of $ZrH_{1.5}$ in zircaloy oxidized in a mixed gas of steam and hydrogen.

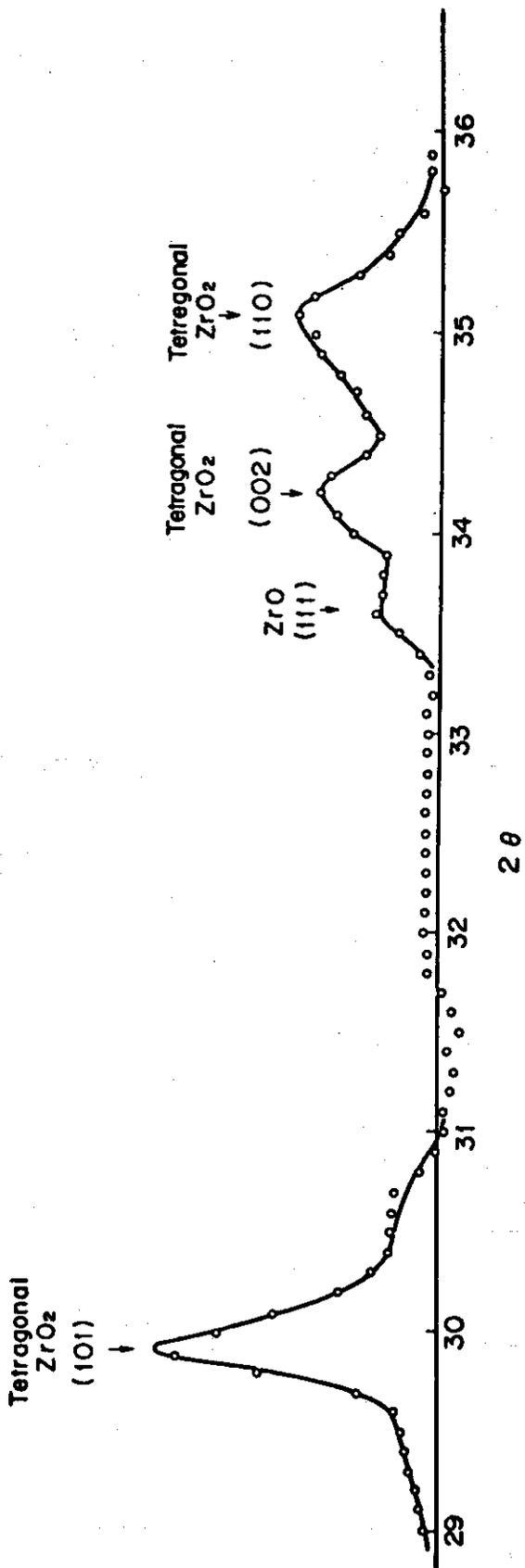


Fig. 11 X-ray diffraction pattern of Tetragonal ZrO₂

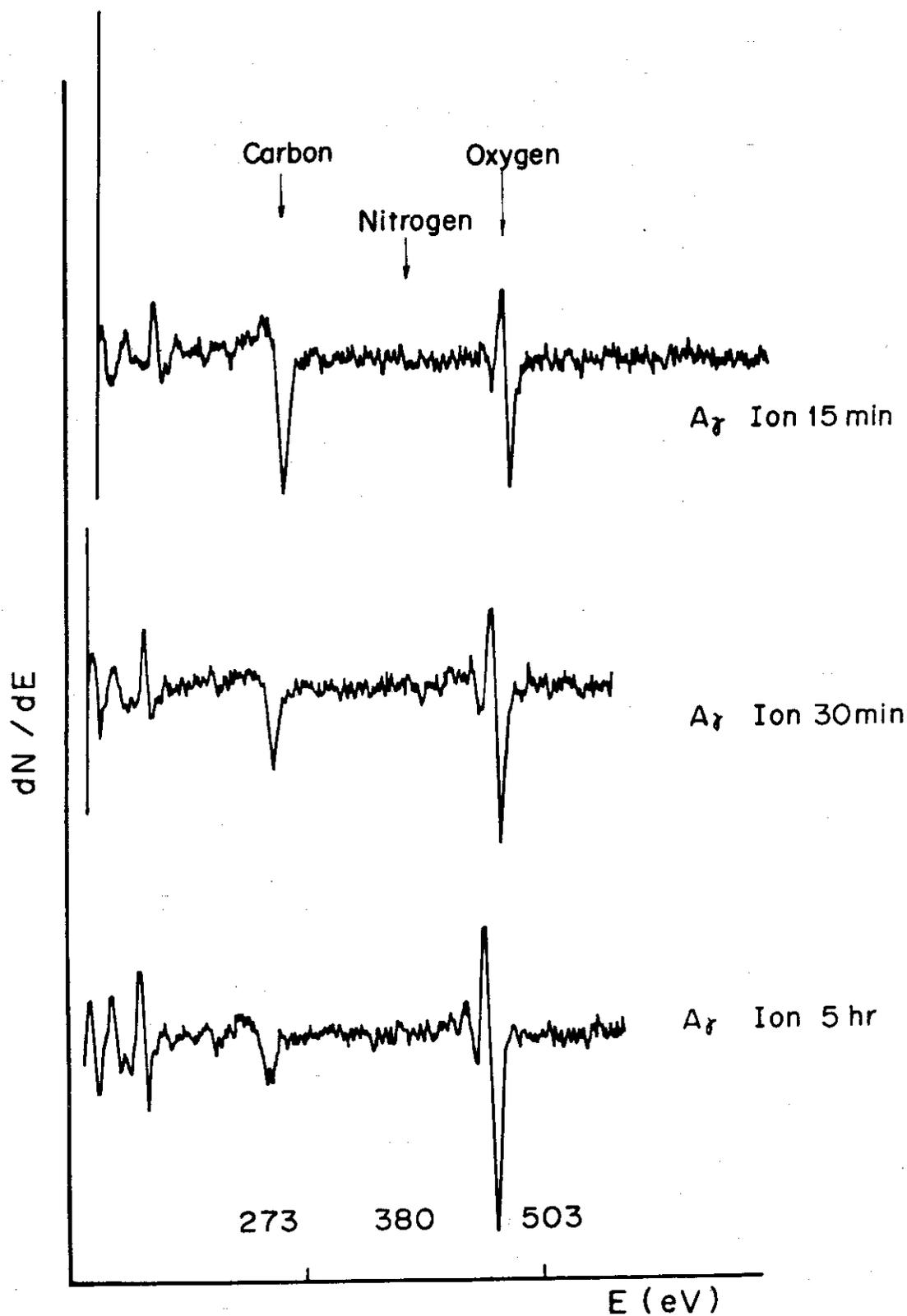
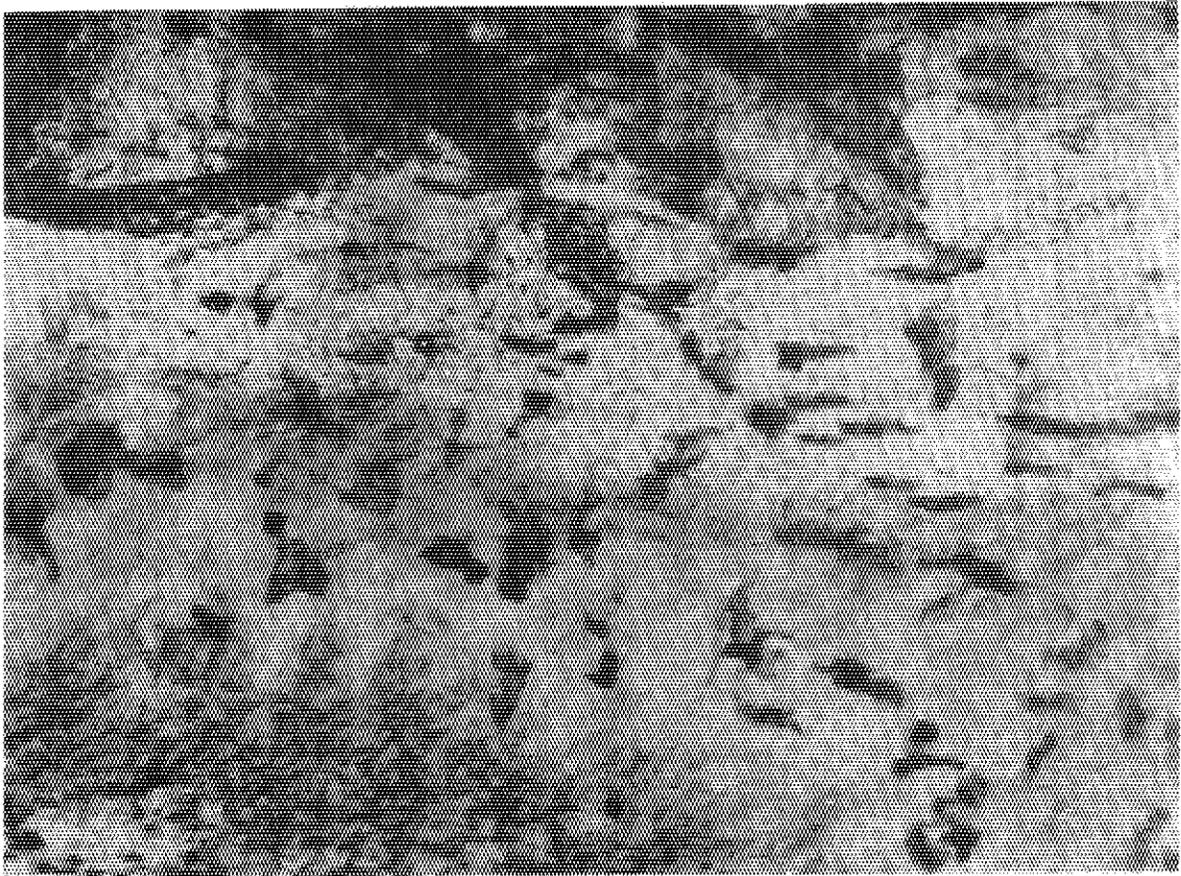


Fig. 12 Auger electron energy spectra of oxidized Zry-4



0.5 μ

Photo. 1

Hydrides in oxidized zircaloy-4 containing 700wt. ppm hydrogen.