

J A E R I - M  
92-001

高温における銀一インジウム一カドミウム  
制御棒合金とジルカロイの反応性

1992年2月

永瀬 文久・大友 隆・上塙 寛・古田 照夫

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

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。  
入手の問合せは、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、  
お申しこみください。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）で複写による実費領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 Division Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-  
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

高温における銀-インジウム-カドミウム制御棒合金と  
ジルカロイの反応性

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部  
永瀬 文久・大友 隆・上塙 寛・古田 照夫

(1991年12月24日受理)

加圧水型軽水炉のシビアアクシデント時における、溶融した制御棒合金とジルカロイの反応性を調べるために、銀-インジウム-カドミウム制御棒合金とジルカロイ-4を、アルゴン中、1273~1473Kの温度範囲で等温反応させた。反応速度は試験温度の上昇とともに増大し、1473K、60秒間の反応でジルカロイの肉厚は約1mmが減少した。反応時間の経過にともなうジルカロイの肉厚減少はほぼ2乗則に従った。各温度での反応速度定数を求めるとともに、反応の見かけの活性化エネルギー約323kJ/molを求めた。また、反応試験後、金属顕微鏡やEPMAを用いて反応相の金属組織や元素の移動を調べた。

Interaction between Silver-Indium-Cadmium Control-rod Alloy  
and Zircaloy at High Temperatures

Fumihibsa NAGASE, Takashi OTOMO, Hiroshi UETSUKA  
and Teruo FURUTA

Department of Fuel Safety Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 24, 1991)

In order to investigate the reactivity between control-rod (silver-indium-cadmium) alloy and Zircaloy during a severe accident of a pressurized water reactor, reaction couples of control-rod alloy and Zircaloy-4 were isothermally heated in argon at the temperatures ranging from 1273 to 1474K. The reaction rate increased with the temperature increase. About 1mm decrease in Zircaloy thickness was measured in the sample heated at 1473K for 60s. The reaction roughly obeyed a parabolic law, thereby the reaction rate constants and the apparent activation energy for the reaction, about 323kJ/mol, were determined. The microstructure and elemental distribution in reacted zones of samples was examined with an optical microscopy and an EPMA.

Keywords: PWR, Severe Accident, Ag-In-Cd, Control Rod, Zircaloy,  
High Temperature, Interaction

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.試験方法 .....	2
3.試験結果と考察 .....	2
3.1 1273Kでの反応 .....	2
3.2 1373Kでの反応 .....	4
3.3 1473Kでの反応 .....	5
3.4 反応速度論 .....	6
4.結論 .....	8
謝辞 .....	8
参考文献 .....	8
付録 PWR用制御棒合金に関するメモ .....	25

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
3. Experimental Results and Discussions .....	2
3.1 Experiment at 1273K .....	2
3.2 Experiment at 1373K .....	4
3.3 Experiment at 1473K .....	5
3.4 Reaction Kinetics .....	6
4. Conclusion .....	8
Acknowledgement .....	8
References .....	8
Appendix .....	25

## 1. はじめに

軽水炉のシビアアクシデント時には、炉心温度は燃料に損傷が及ぶような高温にまで達すると予想される。このような条件下では、燃料に比べて融点の低いステンレス鋼や制御棒合金などの炉心構成材料の溶融が、燃料集合体溶融の初期過程を考える上で重要となる。加圧水型原子炉（PWR）においては、ステンレス鋼で被覆されジルカロイ製案内管に収納された、銀-インジウム-カドミウム（Ag-In-Cd）合金が制御棒合金として用いられている。この合金が炉心構成材料の中で最も低融点の材料である。

ドイツ・KfK（カールスルーエ原子力研究センター）で行われた燃料集合体の溶融実験（CORA実験）の数例において、約1520Kで制御棒が破損し、放出された溶融制御棒合金が集合体の損傷に大きな影響を与えることが明らかにされている<sup>(1)</sup>。また、TMI-2炉から採取された損傷燃料（デブリ）の分析結果においても、制御棒合金成分がセラミックスの混合物であるデブリ中や、部分的に溶解したと思われる燃料ペレットの周辺で見いだされている<sup>(2)</sup>。このような結果は、燃料棒の溶融に対する制御棒合金の影響を間接的に示している。

高温時のAg-In-Cd合金のふるまいは重要であり、著者らはその組織変化や構成元素の放出を調べるための実験を実施した<sup>(3) (4)</sup>。その結果、この合金は約1120K以上で溶融し、1175K以上では短時間にカドミウムが放出されること等が明らかになった。シビアアクシデント時には、炉心の温度上昇に伴ってステンレス鋼被覆内で制御棒合金は溶融し、合金から放出されるカドミウムの蒸気圧により被覆管内圧は上昇する。そのため、ステンレス鋼被覆管は膨れ、ジルカロイ案内管と接触する。Hagenらは模擬集合体を用いた実験で、ジルカロイ案内管中に収納した制御棒は1480K程度で、制御棒単体の場合には1680K程度で破損が起こることを示した<sup>(5)</sup>。また、著者らは、ステンレス鋼とジルカロイの間の高温反応を調べた実験から、約1470K以上の高温ではステンレスとジルカロイの共晶反応が十分に速く進行することを確かめている<sup>(6)</sup>。これらのデータは、ステンレス被覆管とジルカロイ案内管の接触点から共晶反応が始まると制御棒が破損する可能性が大きいことを示している。（燃料集合体の燃焼が進んだ場合には、銀がカドミウムに核変換するため、内圧上昇やステンレス鋼の膨れが、上記温度よりも低温側で開始する可能性もある。）尚、制御棒合金とステンレス鋼は高温まで両立性が保たれることが、確かめられている。一旦制御棒の破損が起これば、制御棒合金が燃料集合体内に放出されることになる。放出された制御棒合金は、広い範囲の燃料棒に影響を及ぼすと予想される。

CORA実験等の集合体を用いた溶融実験は、溶融の全体的な進展を調べるために不可欠な実験である。しかし、シビアアクシデント時の燃料集合体溶融の初期過程を把握するための知見、つまり炉心材料間の反応開始温度や反応速度についてのデータを取得するためには、個々の炉心材料の高温挙動や炉心材料間の高温反応を調べるための試験（separate effect test：分離効果試験）を行う必要がある。制御棒合金とジルカロイの反応に関しては、Hofmannらが反応速度などのデータを報告している<sup>(7)</sup>が、反応量の評価手法には疑問があり、反応に関する知見も十分ではない。本報告は、制御棒合金とジルカロイ-4の高温反応に関する基礎データを得るために

1273～1473Kの範囲で行った等温反応実験の結果をまとめたものである。著者らは INEL (Idaho National Engineering Laboratory)から入手した TMI-2 デブリの分析を開始しており、本研究で得られたデータはそれらの解析にも役立つことが期待される。尚、制御棒の構造や特性などに関する簡単なメモを付録としてまとめた。

## 2. 試験方法

実験に用いた材料はジルカロイ-4とPWRにおいて制御棒材料として一般的に用いられている Ag-In-Cd 制御棒合金である。ジルカロイ-4 (以下単にジルカロイと記す) の化学組成を Table 1 に示す。Ag-In-Cd の合金組成は、銀 : インジウム : カドミウム = 80 : 15 : 5 (重量比) である。反応試験用の試験片は、ジルカロイ丸棒 (直径 10mm) と制御棒材 (直径 8.9mm) から切り出した。Fig. 1 に試料配置を示す。丸棒から厚さ約 5mm に切り出したジルカロイ片と、ほぼ同重量の制御棒合金を、ジルカロイが上になるように、内径 12mm、深さ 20mm の透明石英製るつぼに入れて等温反応実験を行った。試験片の均熱性を良くするために、タンタル薄板で製作した円筒型容器にるつぼを収めた。本実験の温度範囲は制御棒合金の融点以上であるため、試験片が溶融し、熱電対によって試験片の温度を直接測定することが困難である。そのため、試験片と熱容量が同程度であるステンレス片をるつぼの下に置き、これに Pt/Pt-13%Rh 热電対をスポット溶接し温度コントロールと温度測定に用いた。Fig. 2 に、透明石英製反応管 (内径 40mm)、赤外線イメージ炉、ガス供給系等からなる実験装置の概要を示す。試験雰囲気は不活性 (アルゴンガス) である。試験前には十分に雰囲気の置換を行い、反応試験中は反応管内に毎分 200ml の速度でガスを流した。Fig. 3 に反応試験において測定した温度履歴の例を示す。昇温速度は 5 K/s である。試験温度は 1273, 1373 及び 1473K の 3 条件、等温反応時間は 30 秒～7200 秒とした。Table 2 に試験マトリックス (試験温度と等温反応時間) を示す。等温反応後、試料を鉛直方向に切断し、ジルカロイの肉厚減少量を測定するとともに、光学顕微鏡により反応の様子を調べた。断面の機械研磨は耐水研磨紙による 3 段階 (#400, #800, #1200) と 2 段階 (ダイヤモンド 6 μm, アルミナ 0.05 μm) のバフ研磨である。エッチング液の組成は乳酸 : 硝酸 : 蒸留水 : フッ酸 = 55 : 19 : 19 : 7 (体積比) である。エッチング時間は、10 秒～30 秒であった。また、一部の試験片に対しては、元素の移動や分布を調べるために X 線マイクロアナライザー (EPMA) による元素分析を実施した。

## 3. 試験結果と考察

### 3.1 1273K での反応

著者らは高温における制御棒合金各元素の蒸発挙動を調べ<sup>(3)(4)</sup>、その結果から、アルゴン中の蒸発挙動に関して次のような知見を得ている。

1273～1473Kの範囲で行った等温反応実験の結果をまとめたものである。著者らは INEL (Idaho National Engineering Laboratory)から入手した TMI-2 テブリの分析を開始しており、本研究で得られたデータはそれらの解析にも役立つことが期待される。尚、制御棒の構造や特性などに関する簡単なメモを付録としてまとめた。

## 2. 試験方法

実験に用いた材料はジルカロイ-4とPWRにおいて制御棒材料として一般的に用いられている Ag-In-Cd 制御棒合金である。ジルカロイ-4（以下単にジルカロイと記す）の化学組成を Table 1 に示す。Ag-In-Cd の合金組成は、銀：インジウム：カドミウム=80:15:5（重量比）である。反応試験用の試験片は、ジルカロイ丸棒（直径10mm）と制御棒材（直径8.9mm）から切り出した。Fig. 1 に試料配置を示す。丸棒から厚さ約5mmに切り出したジルカロイ片と、ほぼ同重量の制御棒合金を、ジルカロイが上になるように、内径12mm、深さ20mmの透明石英製るつぼに入れて等温反応実験を行った。試験片の均熱性を良くするために、タンタル薄板で製作した円筒型容器に入るつぼを収めた。本実験の温度範囲は制御棒合金の融点以上であるため、試験片が溶融し、熱電対によって試験片の温度を直接測定することが困難である。そのため、試験片と熱容量が同程度であるステンレス片をるつぼの下に置き、これに Pt/Pt-13%Rh 热電対をスポット溶接し温度コントロールと温度測定に用いた。Fig. 2 に、透明石英製反応管（内径40mm）、赤外線イメージ炉、ガス供給系等からなる実験装置の概要を示す。試験雰囲気は不活性（アルゴンガス）である。試験前には十分に雰囲気の置換を行い、反応試験中は反応管内に毎分 200ml の速度でガスを流した。Fig. 3 に反応試験において測定した温度履歴の例を示す。昇温速度は 5 K/s である。試験温度は 1273, 1373 及び 1473K の 3 条件、等温反応時間は 30 秒～7200 秒とした。Table 2 に試験マトリックス（試験温度と等温反応時間）を示す。等温反応後、試料を鉛直方向に切断し、ジルカロイの肉厚減少量を測定するとともに、光学顕微鏡により反応の様子を調べた。断面の機械研磨は耐水研磨紙による 3 段階 (#400, 800, 1200) と 2 段階 (ダイヤモンド 6 μm, アルミナ 0.05 μm) のバフ研磨である。エッチング液の組成は乳酸：硝酸：蒸留水：フッ酸 = 55:19:19:7 (体積比) である。エッチング時間は、10秒～30秒であった。また、一部の試験片に対しては、元素の移動や分布を調べるために X 線マイクロアナライザー (EPMA) による元素分析を実施した。

## 3. 試験結果と考察

### 3.1 1273Kでの反応

著者らは高温における制御棒合金各元素の蒸発挙動を調べ<sup>(3)(4)</sup>、その結果から、アルゴン中の蒸発挙動に関して次のような知見を得ている。

1273～1473Kの範囲で行った等温反応実験の結果をまとめたものである。著者らは INEL (Idaho National Engineering Laboratory)から入手した TMI-2 デブリの分析を開始しており、本研究で得られたデータはそれらの解析にも役立つことが期待される。尚、制御棒の構造や特性などに関する簡単なメモを付録としてまとめた。

## 2. 試験方法

実験に用いた材料はジルカロイ-4とPWRにおいて制御棒材料として一般的に用いられている Ag-In-Cd 制御棒合金である。ジルカロイ-4 (以下単にジルカロイと記す) の化学組成を Table 1 に示す。Ag-In-Cd の合金組成は、銀 : インジウム : カドミウム = 80 : 15 : 5 (重量比) である。反応試験用の試験片は、ジルカロイ丸棒 (直径 10mm) と制御棒材 (直径 8.9mm) から切り出した。Fig. 1 に試料配置を示す。丸棒から厚さ約 5mm に切り出したジルカロイ片と、ほぼ同重量の制御棒合金を、ジルカロイが上になるように、内径 12mm、深さ 20mm の透明石英製るつぼに入れて等温反応実験を行った。試験片の均熱性を良くするために、タンタル薄板で製作した円筒型容器によるつぼを収めた。本実験の温度範囲は制御棒合金の融点以上であるため、試験片が溶融し、熱電対によって試験片の温度を直接測定することが困難である。そのため、試験片と熱容量が同程度であるステンレス片をるつぼの下に置き、これに Pt/Pt-13%Rh 热電対をスポット溶接し温度コントロールと温度測定に用いた。Fig. 2 に、透明石英製反応管 (内径 40mm)、赤外線イメージ炉、ガス供給系等からなる実験装置の概要を示す。試験雰囲気は不活性 (アルゴンガス) である。試験前には十分に雰囲気の置換を行い、反応試験中は反応管内に毎分 200ml の速度でガスを流した。Fig. 3 に反応試験において測定した温度履歴の例を示す。昇温速度は 5 K/s である。試験温度は 1273, 1373 及び 1473K の 3 条件、等温反応時間は 30 秒～7200 秒とした。Table 2 に試験マトリックス (試験温度と等温反応時間) を示す。等温反応後、試料を鉛直方向に切断し、ジルカロイの肉厚減少量を測定するとともに、光学顕微鏡により反応の様子を調べた。断面の機械研磨は耐水研磨紙による 3 段階 (#400, 800, 1200) と 2 段階 (ダイヤモンド 6 μm, アルミナ 0.05 μm) のバフ研磨である。エッチング液の組成は乳酸 : 硝酸 : 蒸留水 : フッ酸 = 55 : 19 : 19 : 7 (体積比) である。エッチング時間は、10 秒～30 秒であった。また、一部の試験片に対しては、元素の移動や分布を調べるために X 線マイクロアナライザー (EPMA) による元素分析を実施した。

## 3. 試験結果と考察

### 3.1 1273Kでの反応

著者らは高温における制御棒合金各元素の蒸発挙動を調べ<sup>(3)(4)</sup>、その結果から、アルゴン中の蒸発挙動に関して次のような知見を得ている。

①本実験における最も低い試験温度である1273Kでも、短時間にほぼ全てのカドミウムは蒸発する。

②インジウムは、本実験の温度領域では比較的蒸発量は少なく、例えば1373K、3600秒間で、その重量のうち約3%が蒸発するのみである。

③銀の蒸発量は更に少なく、無視できる程度である。

従って、昇温させた試料中の銀とインジウムの量にはほとんど変化はないが、カドミウムはすべて蒸発し残っていないと考えて良い。

Fig. 4に1800秒から3600秒間等温反応させた制御棒合金／ジルカロイ試験片断面のマクロ写真を示す。ジルカロイは制御棒合金よりも比重が小さいので、高温保持中には合金の溶融プール中にジルカロイが浮いていることになる。この温度での反応の進行は比較的ゆっくりである。ジルカロイ片の角が丸くなり、制御棒合金が溶解され始めているものの、肉厚減少はまだ小さい。実際、7200秒後でもジルカロイ肉厚の減少は0.6mm程度であった。溶融固化した制御棒合金中に反応相が見られる。ジルカロイ片を囲む数100μm～1mm厚さの黒っぽい層があり、その周囲に別な組織が成長しているように見えるが、マクロ写真では詳細は不明である。

Fig. 5に1800秒間反応させた試料のマクロ及びミクロ写真を示す。ミクロ写真はマクロ写真上で番号で示した2点である。ミクロ写真1に見られるように、試験片側部で一旦溶融して固化した制御棒合金の断面組織は、その特徴によって2領域に分けられる。まず、ジルカロイとの境界から外に向かって伸びる柱状の組織の集まり（仮にS-1領域と呼ぶ）が幅600μmで見られる。その外側では、母相の中に柱状と点状の組織がまばらに分布する（同様に、S-2領域）。柱状の組織は内側の組織の延長と考えられるが、内側に比べて密度は低く方向は揃っていない。一方、試験片の下部では、ミクロ写真2に見られるように、構造は複雑であるが大まかに3領域に分けられる。ジルカロイとの境界直下では細かな組織が約200μmの幅に集まっている（同様にD-1領域）。この領域がマクロ写真で黒っぽく見えた領域である。その外側には大きく成長した柱状組織（同様にD-2領域）が約300μm幅に見られる。ここでの柱状組織は、ミクロ写真1中に見られるものよりも短く太く見える。最も外側には、まばらで方向性の一定しない細い柱状組織と点状組織（同様にD-3領域）が見られる。反応時間が長くなると、溶融再固化した組織に多少の変化がみられるが、同様の層構造が観察された。

溶融再固化した制御棒合金中に層構造が生じたのは、ジルカロイ片からの距離に依存して元素の濃度勾配が生じたことに起因していると思われる。また、位置の違いによる冷却温度のわずかな差も影響した可能性がある。

Fig. 6に1800秒間反応させた試料中で、ジルカロイの下側の再固化した制御棒合金領域をEPMAを用いて分析した結果を示す。分析位置はSEM写真で示される位置である。Fig. 5のミクロ写真で示したように、溶融再固化した制御棒合金の断面組織は3つの領域に分けられる。3つの領域にわたるこの面分析の結果を注意深く観察すると、領域や位置に関係なく、3つの相、すなわち、主に銀の存在する相、主にジルコニウムと銀からなる相、ジルコニウムとインジウムで形成されている相が存在しているようである。また、インジウムの存在する位置には、銀は存在しない。ここで示した分析結果は絶対的な濃度を示すものではないので、金属間化合物中の元素構成比の位置による変化を判断することはできないが、3つの領域内の各金属間化合物の組成に

は大きな差はないように思われる。

Fig. 7 及び Fig. 8 に銀-ジルコニウム 2 元系平衡状態図<sup>(8)</sup> とジルコニウム-インジウム 2 元系状態図<sup>(8)</sup> を示す。これらの平衡状態図によれば、銀-ジルコニウム 2 元系の場合、銀の原子分率で 50% 及び 30% 程度の組成で、金属間化合物である  $\delta$  相 ( $\text{AgZr}$ ) と  $\gamma$  相 ( $\text{AgZr}_2$ ) が、ジルコニウム-インジウム 2 元系の場合にはインジウムの原子分率約 30% の組成で金属間化合物 ( $\text{Zr}_3\text{In}$ ) が形成される。本実験の場合には、ほぼ  $\text{Zr}-\text{Ag}-\text{In}$  という 3 元素の反応であるので単純ではないが、銀とインジウムが別々に存在する傾向が見られるので、これらの平衡状態図で示される金属間化合物に近い組成の化合物が形成されていると思われる。

Hofmann らも反応相の組織観察を行っているが<sup>(11)</sup>、溶融した制御棒合金中のジコニウムの濃度が異なることと、試料の形状が同じではなく冷却の様子が異なることから、単純には比較することができない。しかし、組織の外観が異なる場合でも、形成される金属間化合物の組成は同様であると予想される。尚、彼らの報告には反応相の元素分析の結果は示されていない。

### 3.2 1373Kでの反応

Fig. 9 に 1373K で 600 秒から 3600 秒間等温反応させた試験片のマクロ断面写真に示す。600 秒後においても明らかなジルカロイ片の肉厚減少が見られ、反応が比較的速く進んだことがわかる。溶融した制御棒合金は、石英製るつぼの側面に沿って盛り上がり、ジルカロイの上面にも回り込んで反応している。これらの試料で特徴的なことは、ジルカロイ下側の一部が優先的に溶解し、ボイドが形成されていることである。例えば、1800 秒間反応させた試料では、ボイドから離れた位置でのジルカロイの平均の肉厚減少量が約 1.7 mm であるのに対し、ボイドの周囲の優先溶解位置ではさらに 2 mm 近くの肉厚が減少した。ボイドの生成に関しては、①冷却時の収縮により巣孔 (blow hole) が発生した、②反応に伴って発生したガスが集まってできたバブルが残った、という可能性が考えられる。②については、発生する可能性のあるガスはカドミウムの蒸気であるが、昇温中にそのほとんどが蒸発して溶融合金外に出てしまうと考えられる。またこの場合ほど顕著ではないものの、同じ現象が銀とジルカロイを反応させた場合<sup>(9)</sup> にも見られることがあるので、少なくともカドミウムの影響ではないと考えられる。尚、1800 秒より長い時間反応させた試料においては、ジルカロイと溶融固化合金との境界にこまかなく凹凸が観察された。

Fig. 10 に 600 秒間反応させた試料のミクロ写真を示す。ミクロ写真 1 はジルカロイ片の底面より下の制御棒合金相である。写真ではあまりはっきりしないが、溶融再固化した制御棒合金相の組織には、細い纖維状の組織が見られる。ミクロ写真 2 はボイド周辺を拡大したものである。溶融相とジルカロイとの境界に薄く黒っぽい層が観察できる。この層は下方に行くにつれ薄くなり、ミクロ写真 1 の位置では見られない。ボイド周辺では、纖維状の組織が黒い層に接して 200  $\mu\text{m}$  程度の幅で分布している。ボイド周辺の元素分布を調べるために、同じ試料中のボイドに隣接した部分を面分析した結果を Fig. 11 に示す。分析位置は、SEM 写真で示すように、ジルカロイ、溶融再固化した制御棒合金、ボイドを含む領域であり、マクロ写真では矢印で示す位置である。溶融再固化した制御棒合金には銀、ジルコニウム、インジウムが含まれている。このインジウムが多く含まれる層に隣接する纖維状組織が顕著な領域は、その他の制御棒合金領域と比較して元素

分布に関して明らかな差異はない。また、カドミウムはボイドの内面をはじめ、いずれの領域でも全く検出されなかった。従って、ボイドの生成とその周囲のジルカロイの優先溶解は、カドミウムによるものではないと考えられる。ボイドは冷却時の収縮により生じたと考えられるが、局所的なジルカロイ溶解の原因は明らかではない。尚、ボイドの位置から十分離れている制御棒合金領域を詳細に面分析した結果、マトリックスは主に銀で構成され、銀の密度が低い位置にジルコニウムが比較的多く存在することがわかった。インジウムはジルコニウムが分布する領域の一部にスポット的に存在していた。

Fig. 12は3600秒間反応させた試料中のジルカロイと再固化した制御棒合金の反応界面近傍の分析結果である。ここではジルカロイの縁が約  $100 \mu\text{m}$  の間隔で、入り江状に溶解されている。SEM写真中では、上に黒く見える部分が溶解されずに残ったジルカロイであり、下側の領域が溶融再固化した領域である。この領域については、面分析の結果、ジルカロイに近い位置と離れた位置では、元素分布に明らかな差異があることがわかる。すなわち、写真の下の部分、つまり、SEM写真で相対的に大きな柄の針状組織領域（領域Ⅰ）では、銀が多く、ジルコニウムは明らかに少ない。インジウムはスポット的に存在する。一方、SEM写真中間部の入り江状の領域（領域Ⅱ）でのジルコニウムの存在量は、未反応のジルカロイ領域よりやや少ないが、相当量が存在する。さらに、この領域で特徴的なことは、インジウムの明らかな偏析が見られることである。この領域での銀の存在量は相対的に少ない。冷却過程では、領域Ⅰよりジルコニウムの多い領域Ⅱが先に固化したと思われる。従って、領域Ⅱにおけるインジウムの偏析は、ジルコニウム－インジウム金属間化合物とジルコニウム－銀金属間化合物の融点（すなわち凝固点）の差によるものであると考えられる。また、ジルコニウム、インジウム、銀の各元素の密度は、各々、 $6.5$ ,  $7.28$ ,  $10.5 \text{ g/cm}^3$  である。従って、制御棒合金の融点より十分高い温度である本実験の温度条件では、密度差のため溶融合金中で元素の濃度勾配が生じた可能性がある。すなわち、Fig. 12に示される位置では、ジルカロイとの境界近傍にインジウム濃度の高い溶融物が存在し、結果としてインジウムが偏析した状態で固化したものと考えられる。溶融状態でインジウムの高い領域が生成しているのであれば、ジルカロイとの反応速度も当然変わってくると思われる。本実験でジルカロイ片の一部が優先的に溶解された現象はこのような機構によるものかもしれない。

### 3.3 1473Kでの反応

Fig. 13に30秒～120秒間等温反応させた試料断面のマクロ写真を示す。反応は非常に速く、120秒という短い反応時間でも、ジルカロイ片の肉厚減少は顕著であった。30秒間反応させた試料では、ジルカロイ片が傾いたためか、ジルカロイ片の底面の左半分の溶解がより進んだ。より反応が進んだ部分の下の再固化溶融相にボイドが見られた。60秒間反応させた試料では、1373Kで反応させた試料と同じように、局所的なジルカロイの溶解とボイドの形成が反応試料断面の中心部で見られた。120秒間反応させた試料の断面ではボイドは観察されなかったが、ジルカロイの底面の中心がくぼむように溶解された。反応が極端に進行した部分を除く領域での平均の肉厚減少量は、30秒間の反応で約  $1.3 \text{ mm}$  であり、120秒間の反応で約  $2.1 \text{ mm}$  であった。

Fig. 14は120秒間反応させた試料のミクロ写真である。ここで見られるミクロ組織は、1273K

や1373Kで反応させた試料のミクロ写真とは異なっている。黒っぽく見えるマトリクス中に、白っぽく樹枝状に成長した析出相が観察できる。この試料では元素分析を行わなかったが、この析出相はジルカロイ片の近傍で多く見られることから、ジルカロイやインジウムを多く含む相であると考えられる。

### 3.4 反応速度論

Table 3に本実験で得られた各条件でのジルカロイ片の肉厚減少量をまとめた。ジルカロイの平均肉厚減少量は、試料断面において、両端の影響のない5点での肉厚減少量から求めた。ここで、肉厚減少量は一方向からの溶解により減少した量とした。1273Kの反応では、ジルカロイの上面における反応の進行は小さかったので、肉厚減少は下面からのみ起こったものと考えた。これに対して、1373K及び1473Kでは相当量のジルカロイが上面から溶解されている。また、溶解量は試料内で均一ではないことが多かった。そこで、上面からの溶解量が最大になった位置（2箇所で溶解量の大きな位置があればそれらを結ぶ線）を上面の測定基準とし、そこから下までの距離を試験後の肉厚とした（Fig. 15内、略図参照）。これにより上面の溶解を試料内で均一に考慮することができる。こうして測定された両側からの肉厚減少を単に2で割り求める量とした。しかし、等温反応開始時間から溶融した制御棒合金がジルカロイ上面に回り込み反応を開始するまでの時間と、そこで反応に関与する制御棒合金の質量が相対的に少ないという点で反応量を過小評価している。一部の試料に見られたボイドを伴うジルカロイの優先溶解位置は、平均肉厚減少量を求める際には測定対象から除き、そこで肉厚減少はTable 3においてその試験片の最大肉厚減少量として示した。以上のように、本測定では反応の進行が不均一であるため、反応速度評価は若干厳密性に欠けるが、反応速度に関する基礎データを得るには十分なものであると考える。Fig. 15に、ジルカロイ片の肉厚減少量を反応時間の平方根に対してプロットした結果を示す。マクロ写真（Fig. 4）上でもジルカロイの形状変化が小さいことを示したが、1273Kにおける制御棒合金とジルカロイの反応は、このプロットからも比較的遅いことが分かる。1373Kでは、反応速度は増加するが、反応時間が長くなると反応量が飽和している。1273Kでの反応においても飽和傾向があるように思える。1473Kでは、反応速度は非常に大きく、厚さ1mmのジルカロイは約60秒間で溶解される。

一般に、反応の進行が固体中の拡散によって支配される場合には、反応量は二乗則に従うことが多い。すなわち、反応量の2乗と反応時間が直線関係にあり、 $\Delta x^2 = K_p \cdot t$  ( $\Delta x$ : 反応量,  $t$ : 反応時間,  $K_p$ : 反応速度定数) で表される。ところで、本実験条件下における制御棒合金／ジルカロイ反応は、固相／固相反応ではなく、固相／液相反応であるため、単純な拡散律速の反応ではない。しかし、ジルカロイが共晶を形成し、液化することによって反応が進行すると考えられるので、ジルカロイ中への制御棒合金元素の拡散、あるいは溶融制御棒合金中へのジルコニウムの拡散のいずれかが反応を支配する因子となる可能性がある。ただ、本実験における反応試料のEPMA分析結果（Fig. 6, Fig. 12）が示すように、ジルカロイ中への銀やインジウムの拡散はほとんど見られないで、ジルカロイ中への拡散が反応を律速しているとは思われない。制御棒合金の主な構成元素である銀のジルコニウム中への拡散は、Viereggeらによって調べ

られている<sup>(10)</sup>。彼らによれば、895~1117Kの温度範囲での多結晶 $\alpha$ -Zr中の銀の拡散係数は、

$$D \text{ [m}^2/\text{s}] = 6.8 \times 10^{-6} \exp(-210 \text{ [kJ/mol]} / RT) \quad (1)$$

$$R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

である。 $\alpha$ / $\beta$ 変態温度以上ではジルカロイの結晶構造は、 $\beta$ 相（立方晶）になるので、正確には(1)式は適用できないが、この式がより高温まで成り立つと仮定すると、1273Kで3600秒間、1473Kで120秒間のジルコニウム中の銀の拡散距離は、それぞれ7.7, 5.4μmである。これらの値が100倍程度にならなければ、本実験で測定した反応が、ジルカロイ中への銀の拡散によって律速されている裏付けにはならない。従って、今回行った等温反応試験の条件範囲では、反応速度は溶融制御棒合金中のジルカロイの溶け込みの速度によって決まると考えられる。ただし、上述したように、この現象は単純な拡散ではなく、反応界面における共晶組成の生成、液化、液体金属中のジルコニウムの拡散など様々な現象が組合わさったものである。

Fig. 15に見られるように、この反応でも比較的短い反応時間の範囲では、 $\Delta x^2$ とtは概ね直線関係にあるといえる。従って、反応速度を便宜的に二乗則の式で表し、反応速度定数を求ることは可能である。ジルカロイの肉厚減少量の2乗と反応時間の間に直線関係が成り立つ範囲で、直線の傾きから反応速度定数が求められる。Table 4に本実験で得られた反応速度定数を試験温度毎に示す。本試験で得られた反応速度定数は、ジルカロイの平均肉厚減少から求めた場合 $K_z$ 、最大肉厚減少から求めた場合 $K_{z, max}$ と表す。1237と1373Kでは、平均肉厚減少量に関して、長時間側で反応量の飽和傾向が見られたので、これらの温度での一番長い時間の試験データは除外した。さらに、求めた反応速度定数を用いてアーレニウス式（(2-a), (2-b)式）を導き、見かけの活性化エネルギーを求めた。

$$K_z \text{ [m}^2/\text{s}] = 1.65 \times 10^8 \exp(-323.4 \text{ [kJ/mol]} / RT) \quad (2-a)$$

$$K_{z, max} \text{ [m}^2/\text{s}] = 7.08 \times 10^6 \exp(-407.8 \text{ [kJ/mol]} / RT) \quad (2-b)$$

$$R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

また、Fig. 16に反応速度定数のアーレニウス・プロットを示す。Hofmannらも制御棒合金/ジルカロイ反応に関して、1273~1473Kの温度範囲における反応量を測定し、(3)式を得ている<sup>(11)</sup>。比較のためにHofmannらが得た結果もFig. 16に示す。

$$K_z \text{ [m}^2/\text{s}] = 3.55 \times 10^4 \exp(-344.874 \text{ [kJ/mol]} / RT) \quad (3)$$

Hofmannらの式と(2-a)式と比べると、見かけの活性化エネルギーに関して違いがみられ、反応速度定数は本報告の結果の方がかなり小さい。反応量の測定において、本実験では平均の反応量を測定したのに対して、Hofmannらは平均の反応量を測定するのが困難だったために、反応の最大値のみを測定している<sup>(12)</sup>。2つのデータの差はこの違いによって説明されると考えられる。実際、本実験で得られたジルカロイの最大肉厚減少をもとに求めた反応速度定数((2-b)式)は、Hofmannらのデータ((3)式)に比較的近い。Hofmannらのデータや $K_{z, max}$ で表されるよう

な大きなジルカロイの溶融が、局所的には起こり得ることに留意しなければならない。

#### 4. 結 論

加圧水型軽水炉の制御棒合金であるAg-In-Cd (Ag : In : Cd = 80 : 15 : 5, 重量比) 合金と制御棒案内管及び燃料被覆管の材料であるジルカロイ-4の高温での反応性を調べるために、制御棒合金とジルカロイ-4を組み合わせた試験片を、アルゴン中、1273~1473Kの温度範囲で等温反応させた。実験の結果得られた主な知見は以下の通りである。

試験温度は制御棒合金の融点(約1100K)よりも高いため、制御棒合金は溶融状態であったが、1273KではAg-In-Cd合金/ジルカロイ反応の反応速度は比較的小さかった。温度の上昇と共に反応速度は増大し、1473Kでは反応は非常に速く進行した。例えば、60秒間の等温反応によるジルカロイの肉厚減少量は、約1mmであった。ジルカロイを溶解し再固化した制御棒合金相中には、試験条件によってその分布や形態は異なるが、主に銀が占める相、銀/ジルコニウムやインジウム/ジルコニウムの金属間化合物に近い組成の相を含む凝固組織が観察された。ジルカロイと制御棒合金の反応界面で、インジウムが偏析した相が見られることがあった。この偏析が、冷却時に形成されるいくつかの金属間化合物間の融点の差によるものか、元素の比重の差によるものかは明かではないが、この相がジルカロイの溶解速度に影響を与える可能性もある。

溶融した制御棒合金によるジルカロイの肉厚減少は、反応時間が比較的短い範囲でほぼ二乗則に従った。試験温度範囲における反応速度を与える式として、

$$K_z \text{ (m}^2/\text{s}) = 1.65 \times 10^8 \exp(-323.4 \text{ (kJ/mol)}) / RT$$

を得た。

#### 謝 辞

試験装置の製作に当たっては分析センターの小原和弘氏に協力して頂いた。記して氏に感謝する。

#### 参 考 文 献

1. Hagen, S., Hofmann, P. and Schanz, G.: Behavior of Ag-In-Cd absorber material in Zry/UO<sub>2</sub> fuel rod simulator bundles at high temperatures. Post test results of CORA-5 and CORA-12, KfK-4419, to be published.
2. Olsen, C.S. : Nucl. Tech. 87(1989)57.
3. Otomo, T : private communication.

な大きなジルカロイの溶融が、局所的には起こり得ることに留意しなければならない。

#### 4. 結 論

加圧水型軽水炉の制御棒合金であるAg-In-Cd (Ag : In : Cd = 80 : 15 : 5, 重量比) 合金と制御棒案内管及び燃料被覆管の材料であるジルカロイ-4の高温での反応性を調べるために、制御棒合金とジルカロイ-4を組み合わせた試験片を、アルゴン中、1273~1473Kの温度範囲で等温反応させた。実験の結果得られた主な知見は以下の通りである。

試験温度は制御棒合金の融点(約1100K)よりも高いため、制御棒合金は溶融状態であったが、1273KではAg-In-Cd合金/ジルカロイ反応の反応速度は比較的小さかった。温度の上昇と共に反応速度は増大し、1473Kでは反応は非常に速く進行した。例えば、60秒間の等温反応によるジルカロイの肉厚減少量は、約1mmであった。ジルカロイを溶解し再固化した制御棒合金相中には、試験条件によってその分布や形態は異なるが、主に銀が占める相、銀/ジルコニウムやインジウム/ジルコニウムの金属間化合物に近い組成の相を含む凝固組織が観察された。ジルカロイと制御棒合金の反応界面で、インジウムが偏析した相が見られることがあった。この偏析が、冷却時に形成されるいくつかの金属間化合物間の融点の差によるものか、元素の比重の差によるものかは明かではないが、この相がジルカロイの溶解速度に影響を与えている可能性もある。

溶融した制御棒合金によるジルカロイの肉厚減少は、反応時間が比較的短い範囲でほぼ二乗則に従った。試験温度範囲における反応速度を与える式として、

$$K_r (\text{m}^2/\text{s}) = 1.65 \times 10^8 \exp(-328.4 \text{ [kJ/mol]}) / RT$$

を得た。

#### 謝 辞

試験装置の製作に当たっては分析センターの小原和弘氏に協力して頂いた。記して氏に感謝する。

#### 参 考 文 献

1. Hagen, S., Hofmann, P. and Schanz, G.: Behavior of Ag-In-Cd absorber material in Zry/UO<sub>2</sub> fuel rod simulator bundles at high temperatures, Post test results of CORA-5 and CORA-12, KfK-4419, to be published.
2. Olsen, C.S. : Nucl. Tech. 87(1989)57.
3. Otomo, T : private communication.

な大きなジルカロイの溶融が、局所的には起こり得ることに留意しなければならない。

#### 4. 結 論

加圧水型軽水炉の制御棒合金であるAg-In-Cd (Ag : In : Cd = 80 : 15 : 5, 重量比) 合金と制御棒案内管及び燃料被覆管の材料であるジルカロイ-4の高温での反応性を調べるために、制御棒合金とジルカロイ-4を組み合わせた試験片を、アルゴン中、1273~1473Kの温度範囲で等温反応させた。実験の結果得られた主な知見は以下の通りである。

試験温度は制御棒合金の融点(約1100K)よりも高いため、制御棒合金は溶融状態であったが、1273KではAg-In-Cd合金/ジルカロイ反応の反応速度は比較的小さかった。温度の上昇と共に反応速度は増大し、1473Kでは反応は非常に速く進行した。例えば、60秒間の等温反応によるジルカロイの肉厚減少量は、約1mmであった。ジルカロイを溶解し再固化した制御棒合金相中には、試験条件によってその分布や形態は異なるが、主に銀が占める相、銀/ジルコニウムやインジウム/ジルコニウムの金属間化合物に近い組成の相を含む凝固組織が観察された。ジルカロイと制御棒合金の反応界面で、インジウムが偏析した相が見られることがあった。この偏析が、冷却時に形成されるいくつかの金属間化合物間の融点の差によるものか、元素の比重の差によるものかは明かではないが、この相がジルカロイの溶解速度に影響を与える可能性もある。

溶融した制御棒合金によるジルカロイの肉厚減少は、反応時間が比較的短い範囲でほぼ二乗則に従った。試験温度範囲における反応速度を与える式として、

$$K_z [m^2/s] = 1.65 \times 10^3 \exp(-323.4 [kJ/mol]) / RT$$

を得た。

#### 謝 辞

試験装置の製作に当たっては分析センターの小原和弘氏に協力して頂いた。記して氏に感謝する。

#### 参 考 文 献

1. Hagen, S., Hofmann, P. and Schanz, G.: Behavior of Ag-In-Cd absorber material in Zry/UO<sub>2</sub> fuel rod simulator bundles at high temperatures, Post test results of CORA-5 and CORA-12, KfK-4419, to be published.
2. Olsen, C.S. : Nucl. Tech. 87(1989)57.
3. Otomo, T : private communication.

な大きなジルカロイの溶融が、局所的には起こり得ることに留意しなければならない。

#### 4. 結 論

加圧水型軽水炉の制御棒合金であるAg-In-Cd (Ag : In : Cd = 80 : 15 : 5, 重量比) 合金と制御棒案内管及び燃料被覆管の材料であるジルカロイ-4の高温での反応性を調べるために、制御棒合金とジルカロイ-4を組み合わせた試験片を、アルゴン中、1273~1473Kの温度範囲で等温反応させた。実験の結果得られた主な知見は以下の通りである。

試験温度は制御棒合金の融点(約1100K)よりも高いため、制御棒合金は溶融状態であったが、1273KではAg-In-Cd合金/ジルカロイ反応の反応速度は比較的小さかった。温度の上昇と共に反応速度は増大し、1473Kでは反応は非常に速く進行した。例えば、60秒間の等温反応によるジルカロイの肉厚減少量は、約1mmであった。ジルカロイを溶解し再固化した制御棒合金相中には、試験条件によってその分布や形態は異なるが、主に銀が占める相、銀/ジルコニウムやインジウム/ジルコニウムの金属間化合物に近い組成の相を含む凝固組織が観察された。ジルカロイと制御棒合金の反応界面で、インジウムが偏析した相が見られることがあった。この偏析が、冷却時に形成されるいくつかの金属間化合物間の融点の差によるものか、元素の比重の差によるものかは明かではないが、この相がジルカロイの溶解速度に影響を与える可能性もある。

溶融した制御棒合金によるジルカロイの肉厚減少は、反応時間が比較的短い範囲でほぼ二乗則に従った。試験温度範囲における反応速度を与える式として、

$$K_r [m^2/s] = 1.65 \times 10^8 \exp(-323.4 [kJ/mol]) / RT$$

を得た。

#### 謝 辞

試験装置の製作に当たっては分析センターの小原和弘氏に協力して頂いた。記して氏に感謝する。

#### 参 考 文 献

1. Hagen, S., Hofmann, P. and Schanz, G.: Behavior of Ag-In-Cd absorber material in Zry/UO<sub>2</sub> fuel rod simulator bundles at high temperatures, Post test results of CORA-5 and CORA-12, KfK-4419, to be published.
2. Olsen, C.S. : Nucl. Tech. 87(1989)57.
3. Otomo, T : private communication.

4. Uetsuka, H. and Otomo, T. : Vaporization of silver-indium-cadmium control rod material in flowing argon at high temperature, JAERI-M 89-150 (1989).
5. Hegen, S. and Hofmann, P. : Physical and chemical behavior of LWR fuel elements up to very high temperatures, KfK-4104 (1987).
6. Uetsuka, H. and Otomo, T. : 日本原子力学会1991年秋の大会, D-24.
7. Hofmann, P., Hagen, S., Schanz, G. and Skokan, A. : Chemical interactions of reactor core materials up to very high temperatures, KfK-4485 (1989).
8. Massalski, T.B. : Binary alloy phase diagrams, Vol.1,2, American society for metals, Ohio (1986).
9. Nagase, F., Otomo, T. and Uetsuka, H. : unpublished data.
10. Vieregge, K and Herzig, Chr. : Tracer diffusion of silver in  $\alpha$ -zirconium single- and polycrystals, J.Nucl.Mater. 165 (1989) 65.
11. Hofmann, P. and Markiewicz, M. : Chemical behavior of (Ag, In, Cd) absorber rods in severe LWR accidents, KfK-4670 (1990).
12. Hofmann, P. : private communication.

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4.

Sn	Fe	Cr	Fe+Cr						
1.44	0.20	0.10	0.30	(wt%)					
Al	B	Cd	C	Co	Cu	Hf	Mg	Mn	Mo
<50	<0.4	<0.4	73	<10	<20	53	<10	<20	<20
					(wtppm)				
Ni	Si	W	U	O	H	N	Zr		
<50	<60	<40	<1	1270	7	52	Rem.	(wtppm)	

Table 2 Test matrix for Ag-In-Cd/Zry-4 reaction.

Temperature ( K )	Reaction Time ( s )
1273	1800, 3600, 7200
1373	600, 1800, 3600
1473	30, 60, 120

Table 3 Measured decrease in Zircaloy thickness for the Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction as a function of temperature and time.

Sample No.	Test Temp. (K)	Reaction Time (s)	Decrease in Zircaloy Thickness (mm)	
			mean	max.
1	1273	900	0.41	0.46
2		3600	0.67	0.71
3		7200	0.64	0.70
4	1373	600	0.70	1.60
5		900	0.85	1.80
6		3600	0.87	1.54
7	1473	30	0.57	0.96
8		60	0.85	1.86
9		120	0.89	1.43

Table 4 Parabolic rate constants for Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction in argon determined by the method of least squares.

Temperature (K)	Reaction Rate ( $m^2/s$ )		Time Range (s)
	mean	max.	
1273	$1.18 \times 10^{-10}$	$1.36 \times 10^{-10}$	0~3600
1373	$4.43 \times 10^{-10}$	$2.05 \times 10^{-9}$	0~1800
1473	$7.84 \times 10^{-9}$	$2.54 \times 10^{-8}$	0~120

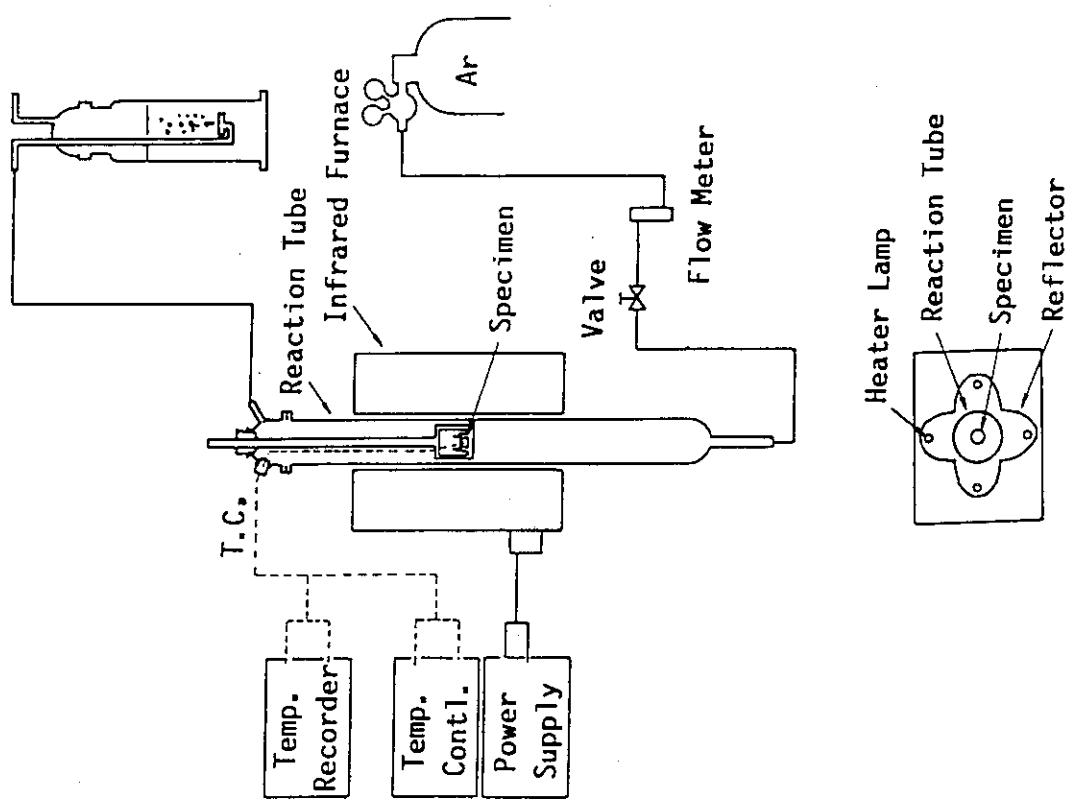


Fig. 1 Specimen arrangement.

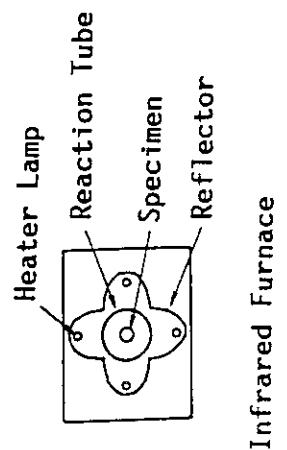
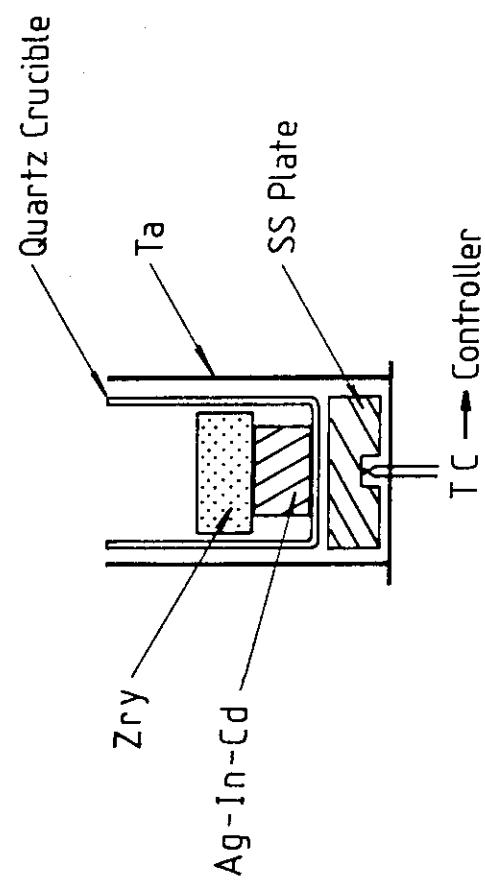


Fig. 2 Test apparatus.

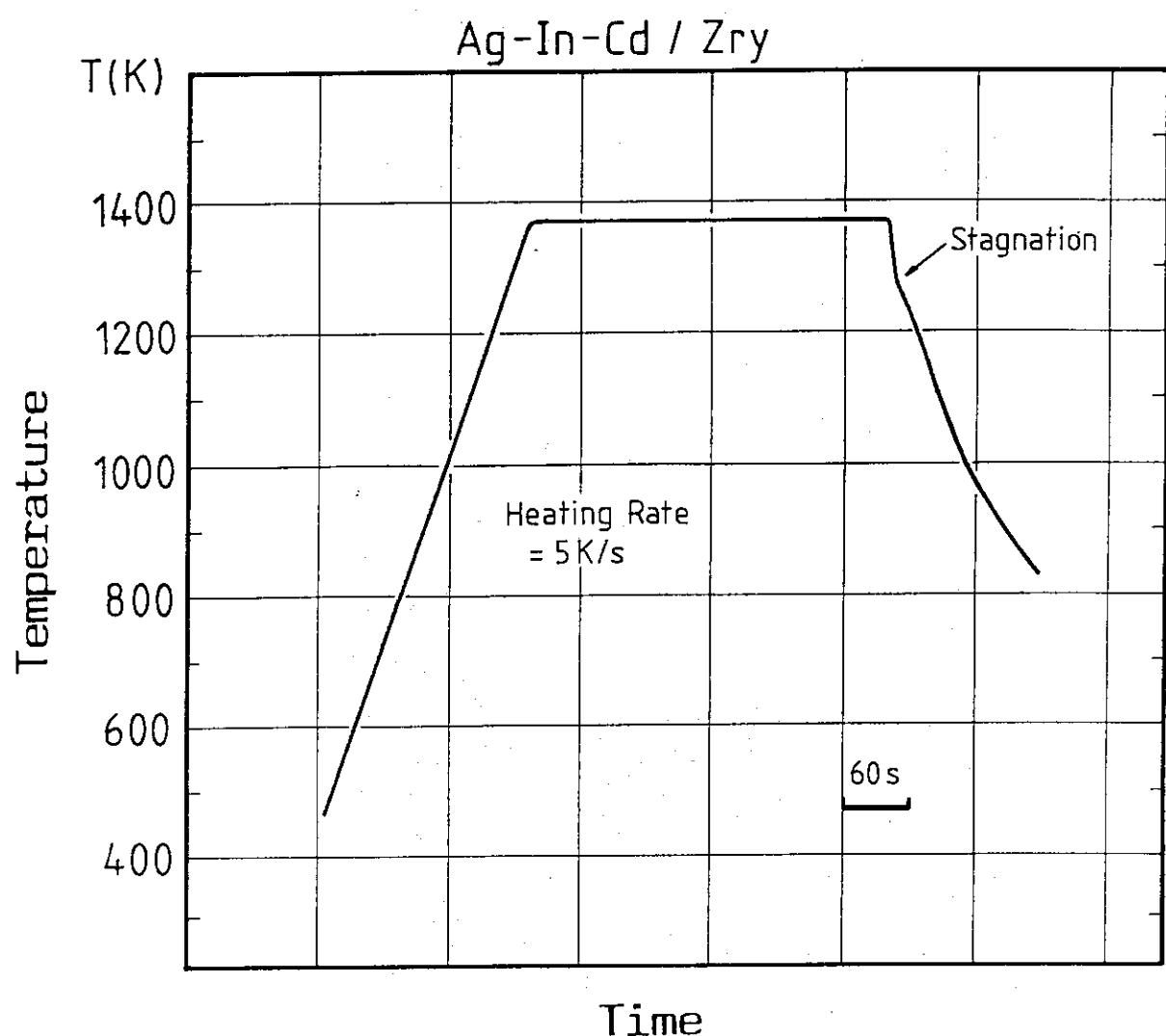


Fig. 3 An example of temperature history.

Ag-In-Cd/Zry Reaction

1273K

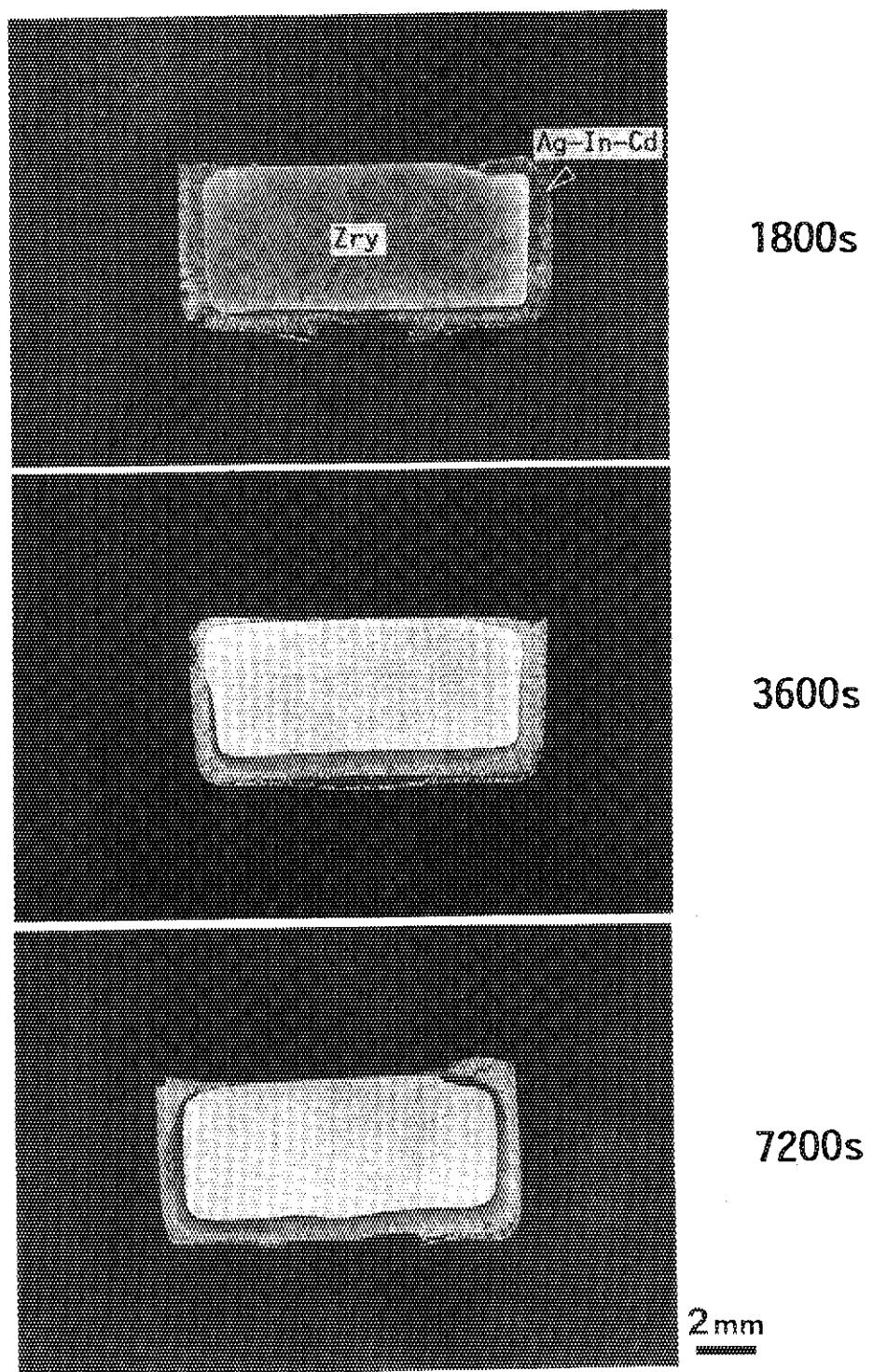
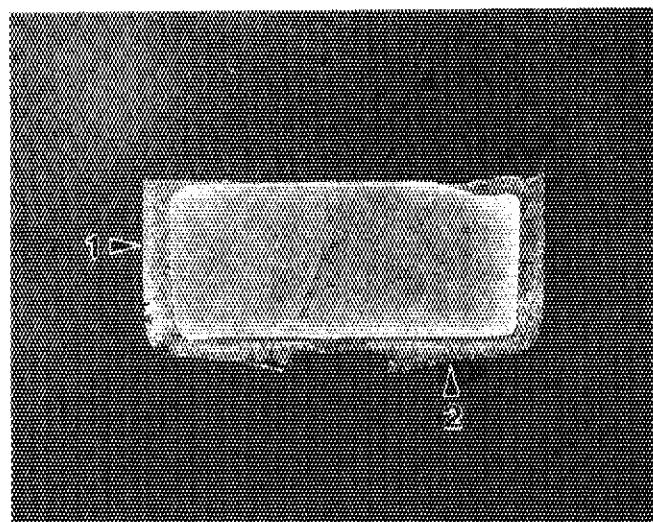


Fig. 4 Macrophotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couples heated at 1273K for 1800 to 7200s.

Ag-In-Cd/Zry Reaction



1273K / 1800s

2 mm

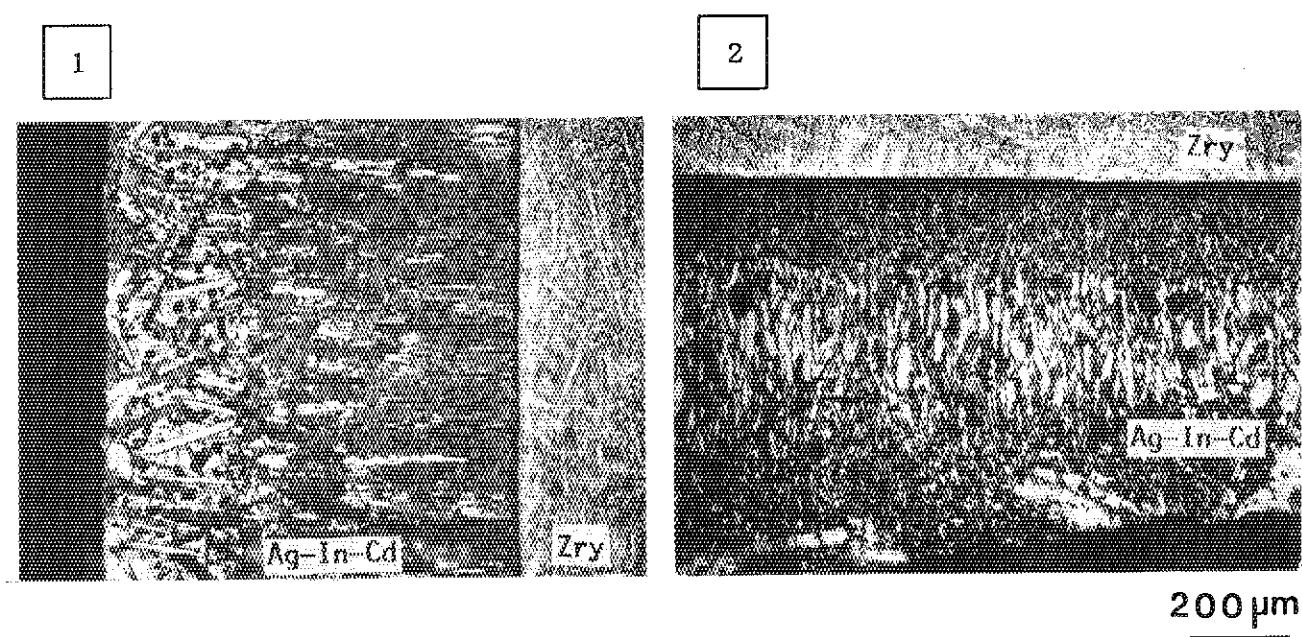


Fig. 5 Macro- and microphotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couple heated at 1273K for 1800s.



Ag-In-Cd/Zry Reaction

1273K / 1800s

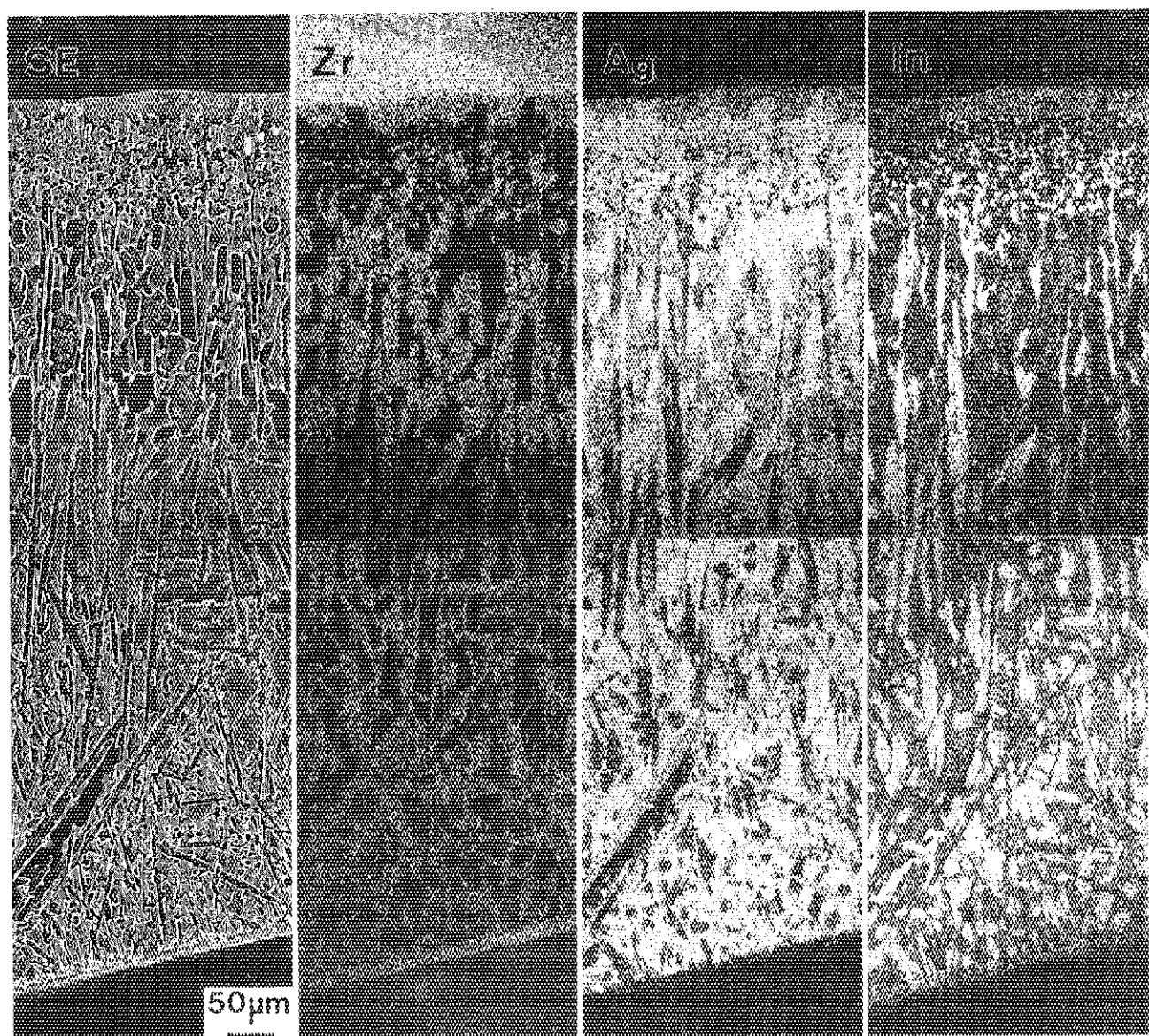
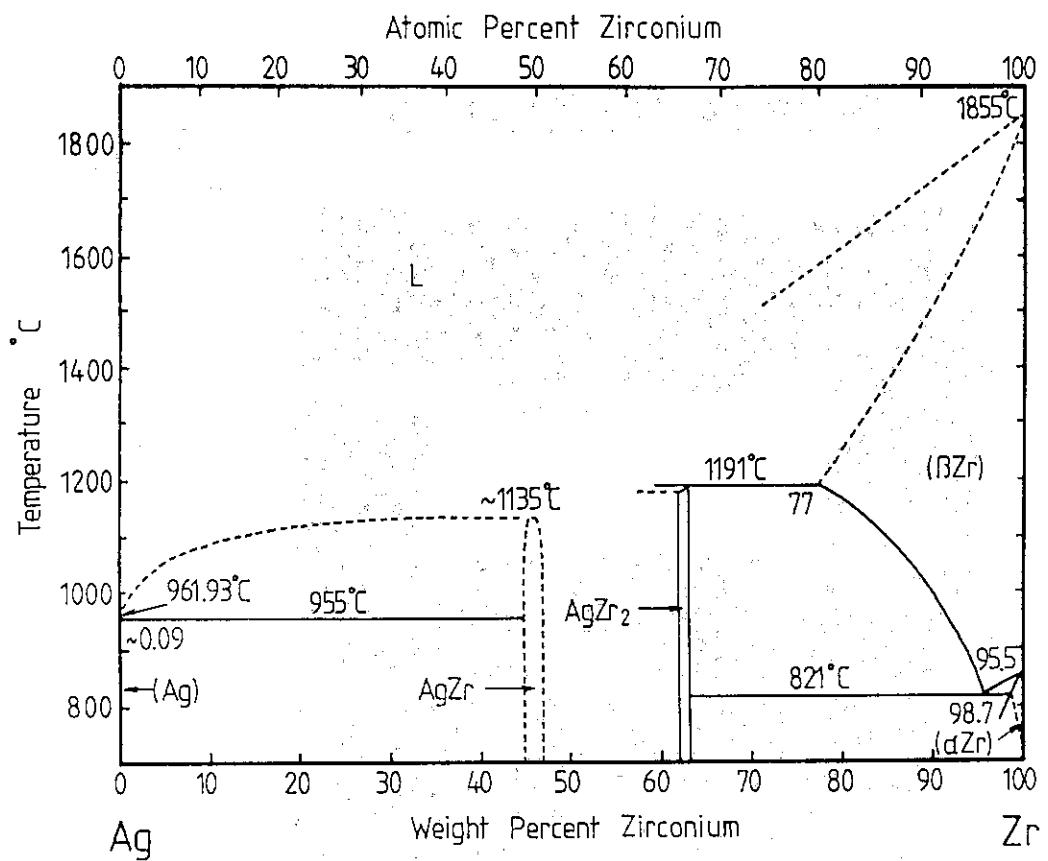
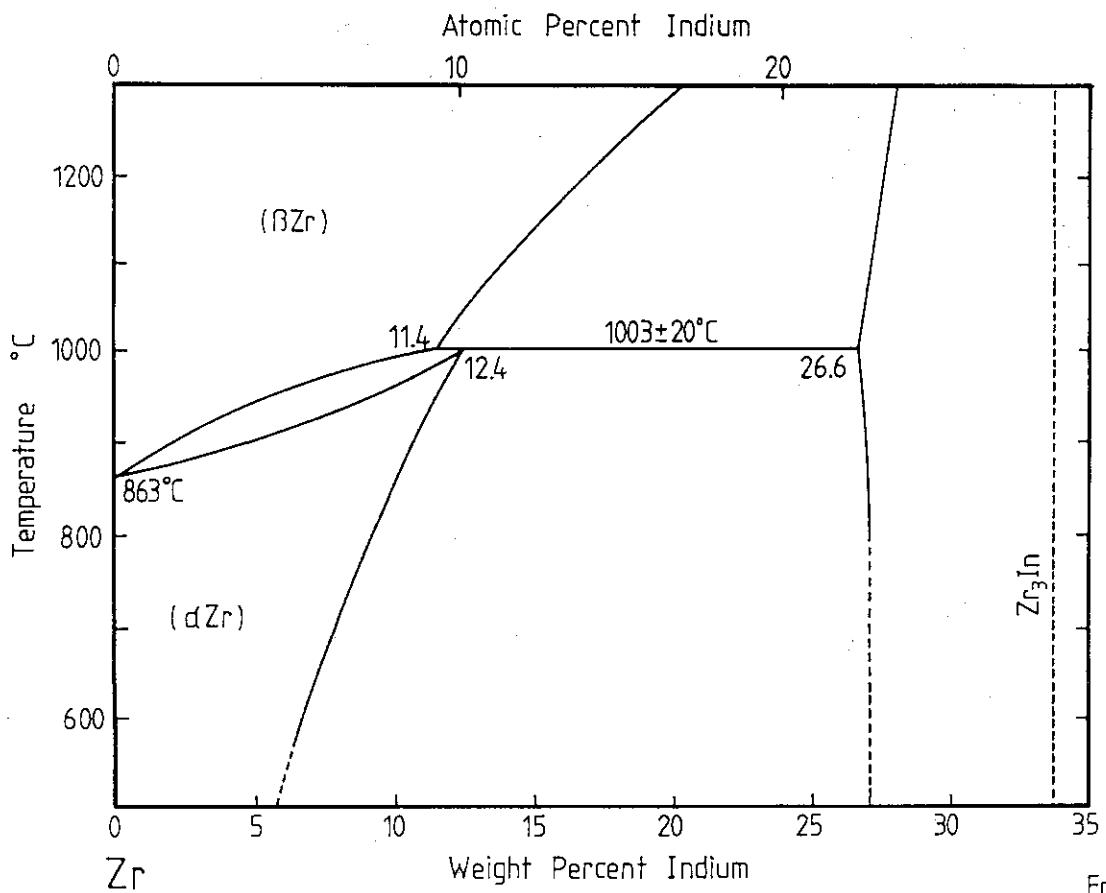


Fig. 6 Characteristic X-ray images of Zr, Ag and In of the reaction couple heated at 1273K for 1800s.

Fig. 7 Binary phase diagram of the zirconium-silver system<sup>(8)</sup>.

From [Elliott]

Fig. 8 Binary phase diagram of the zirconium-indium system<sup>(8)</sup>.

Ag-In-Cd/Zry Reaction

1373K

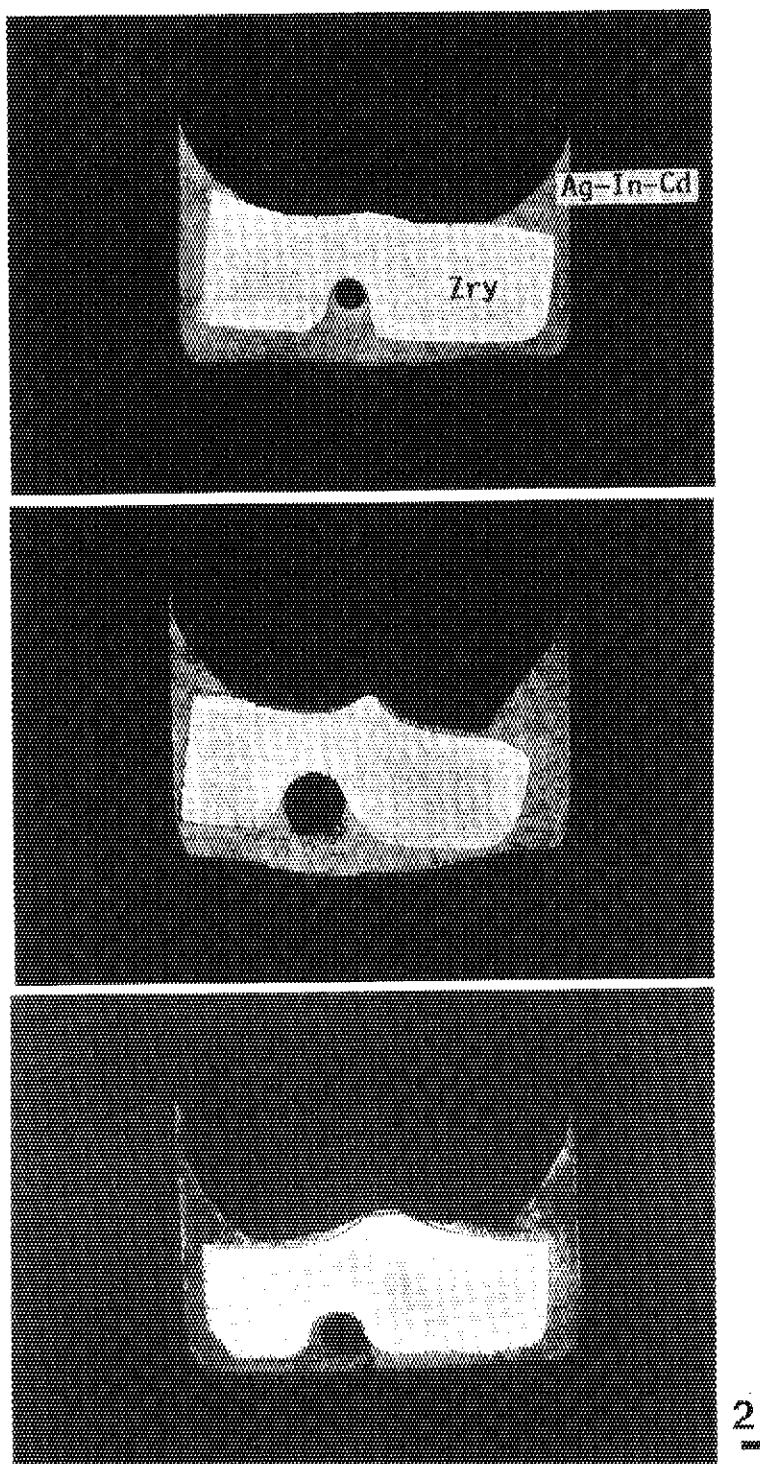


Fig. 9 Macrophotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy reaction couples heated at 1373K for 600 to 3600s.

Ag-In-Cd/Zry Reaction

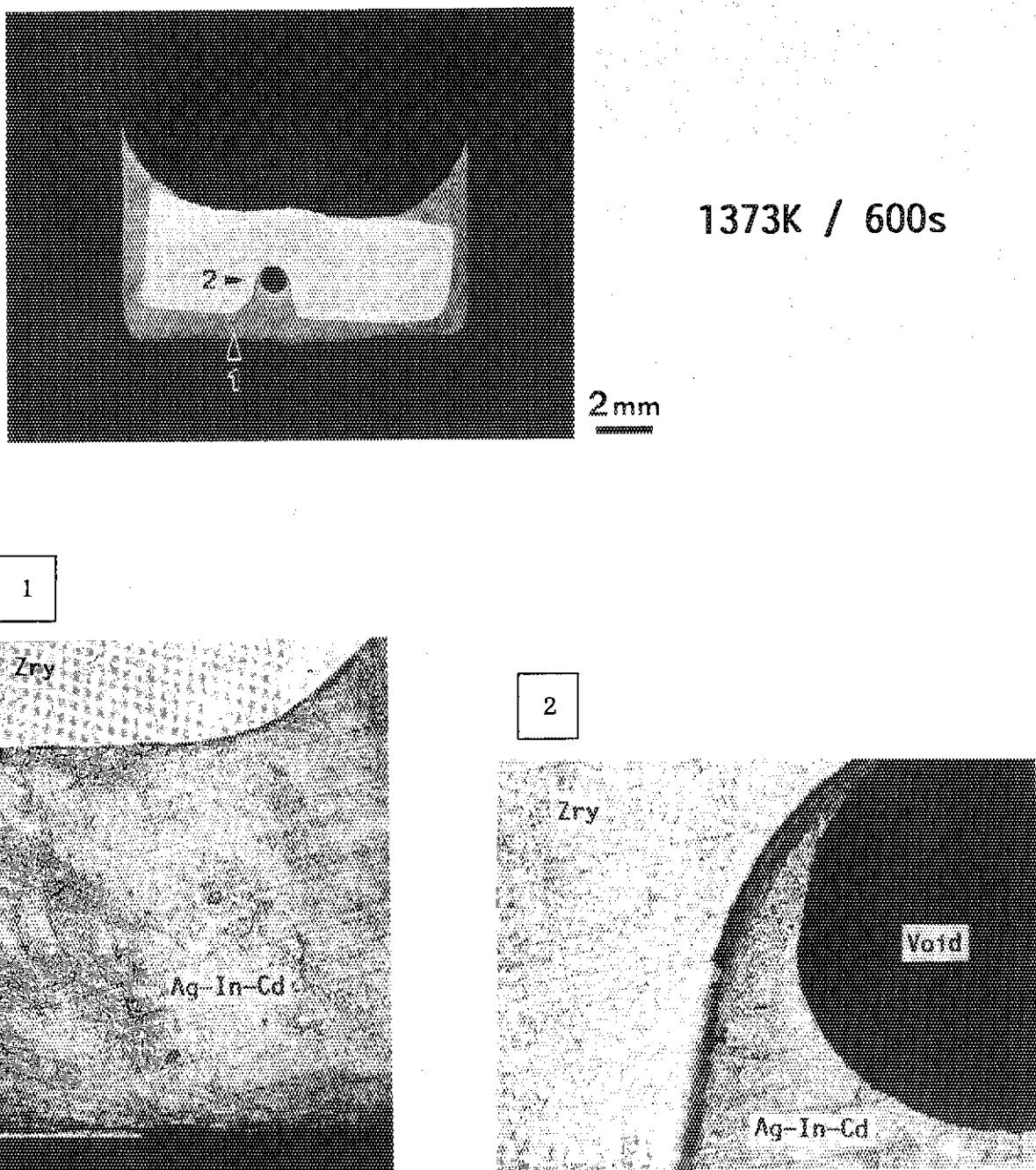


Fig. 10 Macro- and microphotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couple heated at 1373K for 600s.

Ag-In-Cd/Zry Reaction

1373K / 600s

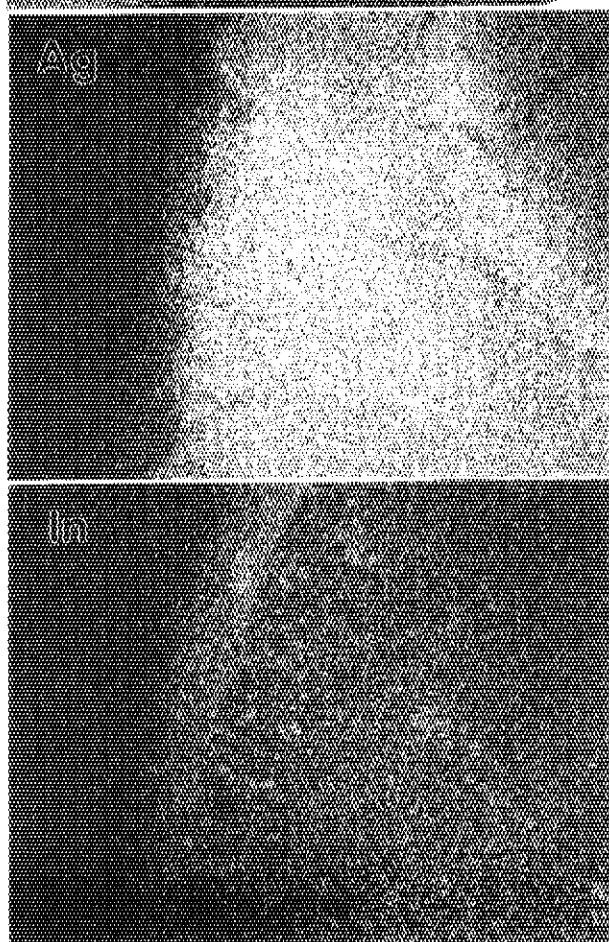
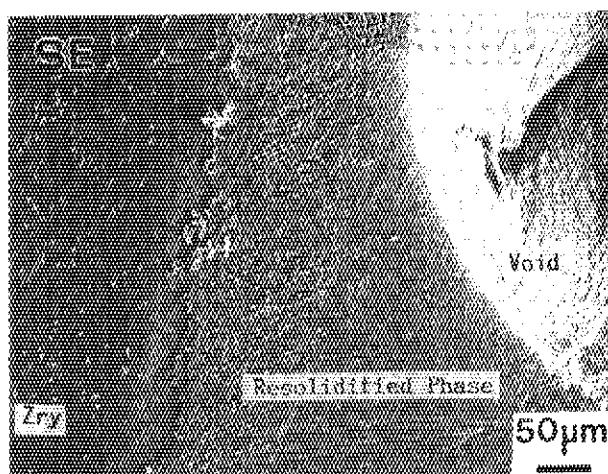
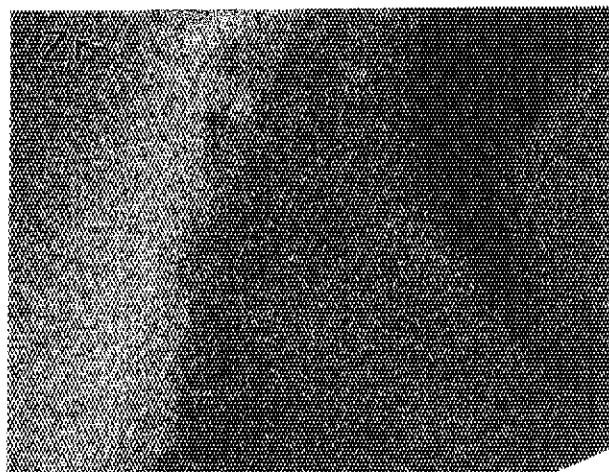
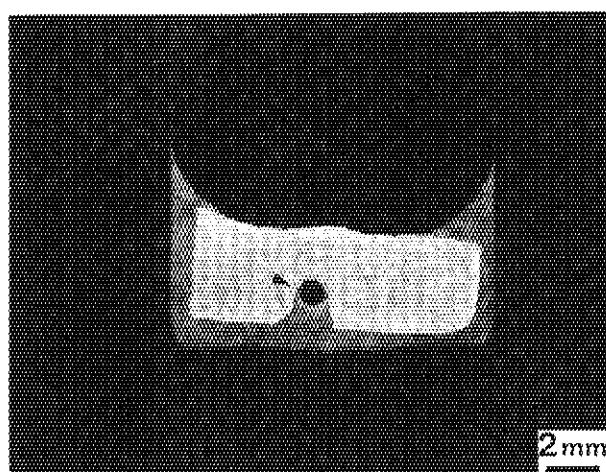


Fig. 11 Characteristic X-ray images of Zr, Ag and In of the reaction couple heated at 1373K for 600s.

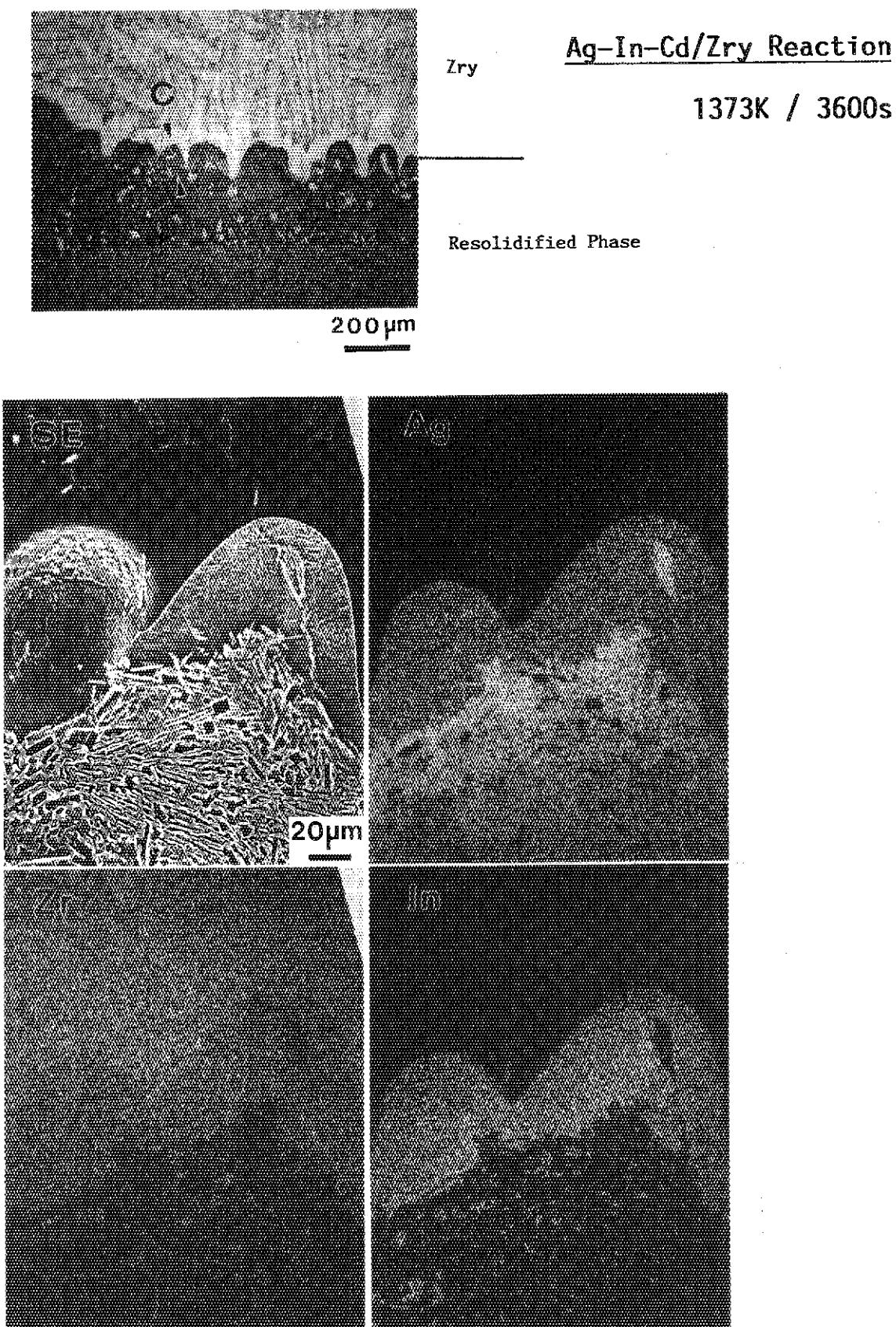


Fig. 12 Characteristic X-ray images of Zr, Ag and In of the reaction couple heated at 1373K for 3600s.

Ag-In-Cd/Zry Reaction

1473K

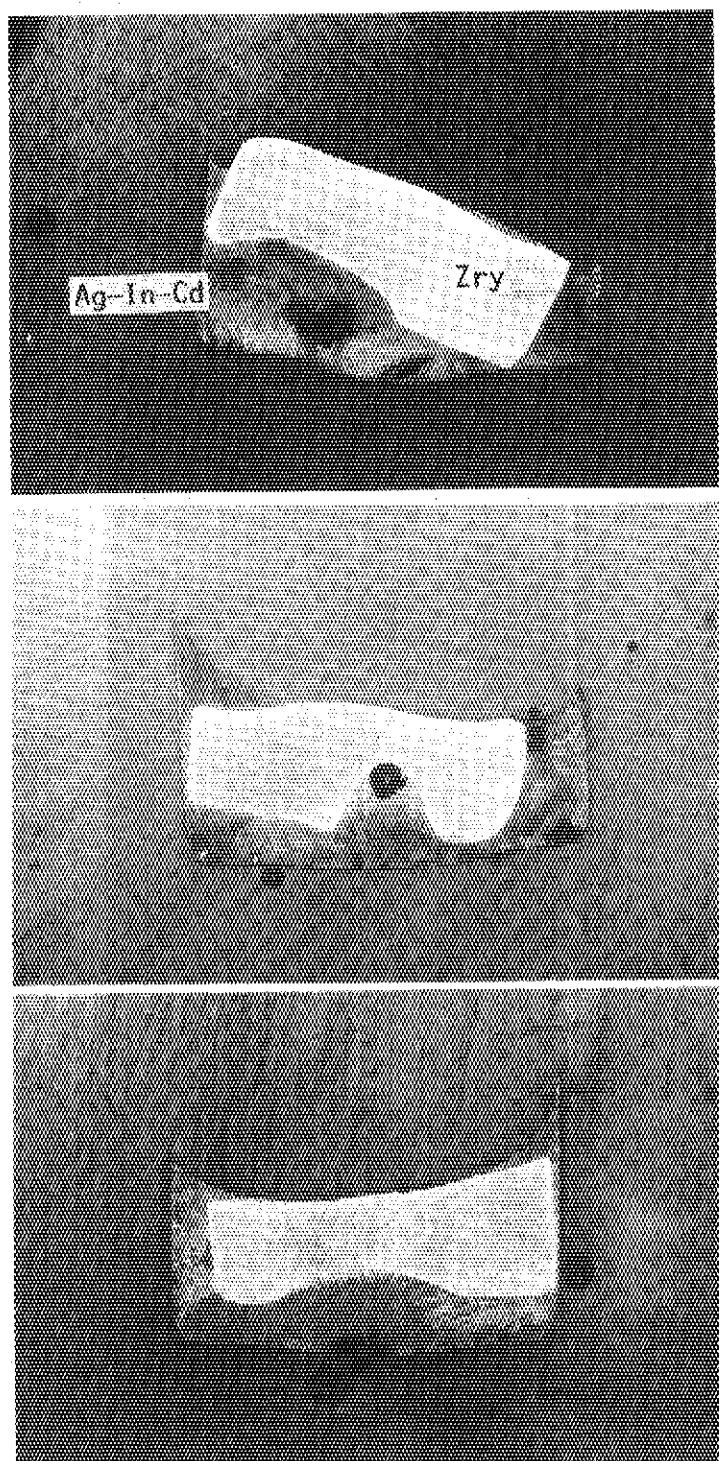
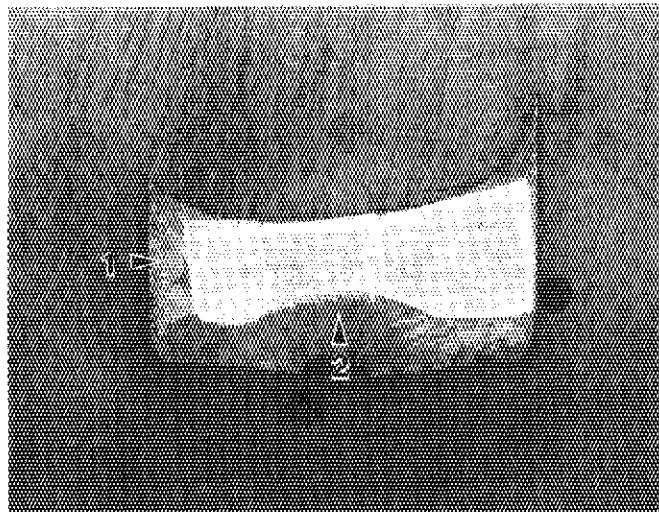


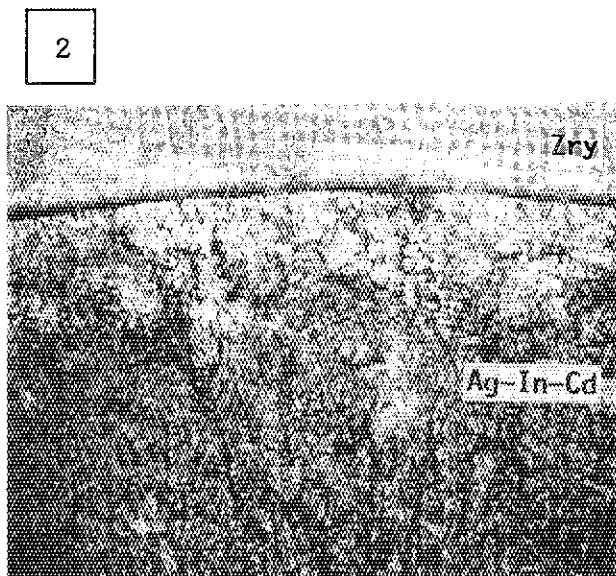
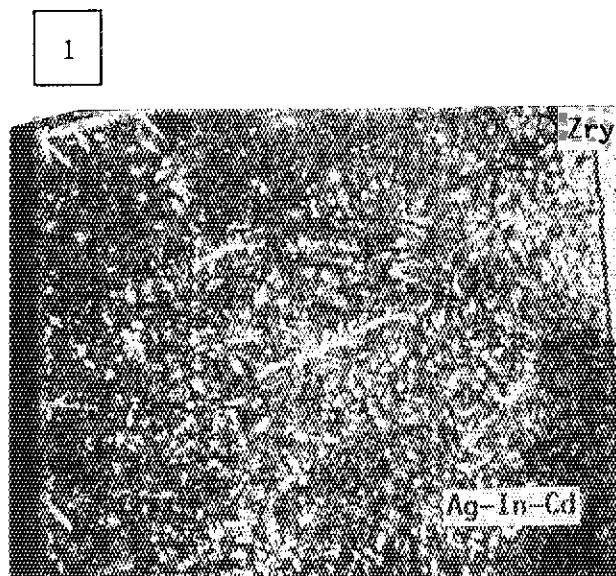
Fig. 13 Macrophotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couples heated at 1473K for 30 to 120s.

Ag-In-Cd/Zry Reaction



1473K / 120s

2 mm



200  $\mu$ m

Fig. 14 Macro- and microphotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couple heated at 1473K for 120s.

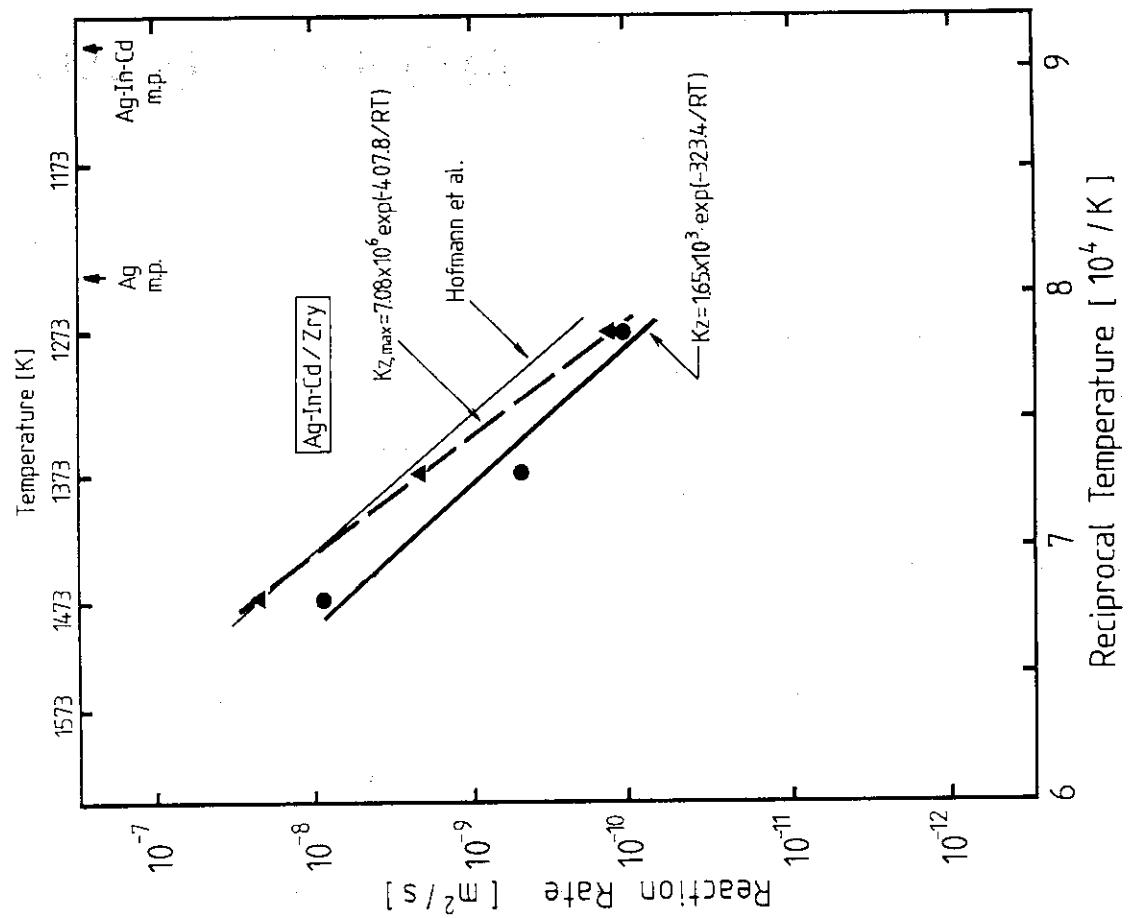


Fig. 16 Arrhenius plot of the reaction rate constants for the Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reactions.

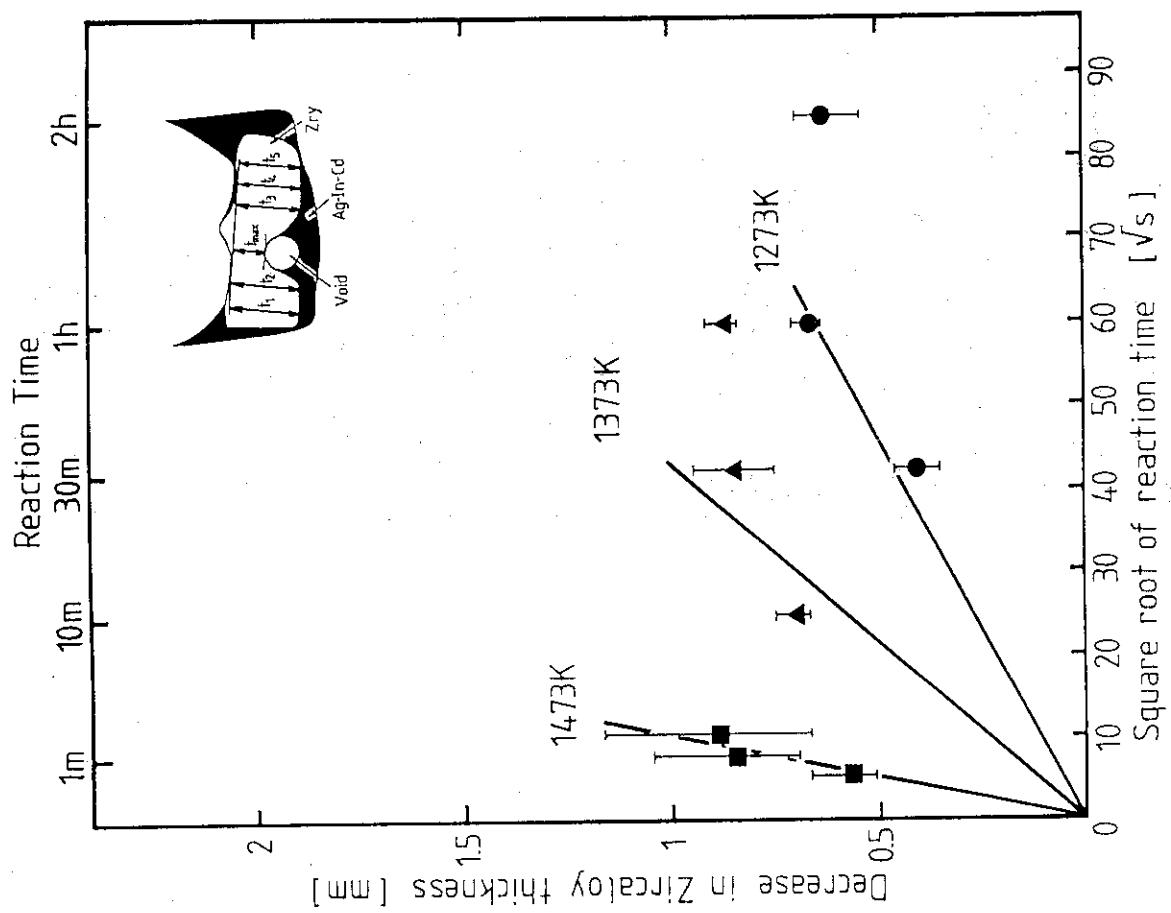


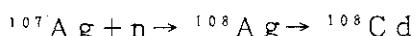
Fig. 15 Correlation between decrease in Zircaloy-4 thickness and square root of reaction time for the Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction.

## 付録 PWR用制御棒合金に関するメモ

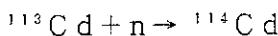
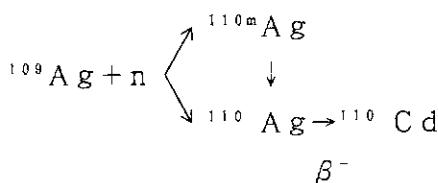
$\text{Ag}-\text{In}-\text{Cd}$  制御棒合金は、多くのPWRにおいて制御棒合金として用いられており、平均的な炉心(110万kW級)には2800kg、炉心重量の約2.0%含まれている。PWR用制御棒のジオメトリをFig. A. 1<sup>(A-1)</sup>に示す。制御棒合金はステンレス鋼管で被覆され、被覆管内にはヘリウムが充填されている。これらは、炉心設計に依頼して、ジルカロイ-4あるいはステンレス鋼製の案内管に収められている。

Table A.1に制御棒合金の組成と各元素の物理特性を示す。制御棒合金の合金組成は、銀：インジウム：カドミウム=80:15:5（重量比）である。制御棒合金は、中性子吸収特性、耐食性、及び中性子照射に対する安定性を考慮し開発された。例えば、ハフニウムに対する中性子吸収相対値は、銀、インジウム、カドミウムの値がそれぞれ0.88、0.93、0.88であるのに対して、合金のそれは1.03である。Table A.2<sup>(A-2)</sup>には各元素の中性子吸収断面積などの核特性を示す。

各同位体は中性子吸収により以下のように核変換する。



$\beta^-$



$\text{Ag}-\text{In}-\text{Cd}$  合金に代わる制御棒材料の研究も進んでいる<sup>(A-3)</sup>。例えば、金属ハフニウムは、ジルコン砂からジルコニウムを採取する際に副産物として得られる。ジルコニウムの中性子吸収が0.18bと小さいのに対して、ハフニウムのそれは105bと大きく、制御材として優れている。しかし、供給量が少なかったことと高価であったために、これまで商業炉への使用は限られていた。近年、ジルコニウムの生産量が世界的に増大したことによって、ハフニウムの有用性が高まってきた。ハフニウムの安定性な供給により、ウェスティングハウス社は最近ハフニウムを用いた制御棒の開発と導入を行い、ハフニウムとB、Cを組み合わせた制御棒が、 $\text{Ag}-\text{In}-\text{Cd}$  合金に代わる可能性もある。

制御材として用いられるハフニウムは、最大4.5%のジルコニウムと0.2%の金属不純物を含み、反応度値は $\text{Ag}-\text{In}-\text{Cd}$  合金と実質的に同等である。（もともと、ハフニウムに相当するように、 $\text{Ag}-\text{In}-\text{Cd}$  合金を開発した。）また、ハフニウムは優れた機械的、物理的性質を持っている。通常はステンレス被覆によって腐食から防がれているが、ハフニウムは被覆が破損した場合でも良い腐食性を示す。その腐食性はジルカロイよりも良好であり、 $\text{Ag}-\text{In}-\text{Cd}$

$d$  よりも20倍ほども大きい。さらに融点が非常に高い（融点2429K）ことから、想定されるもっとも厳しい条件下でも、中性子吸収材として形状を保ち機能し続けると考えられる。

ハフニウムについては、当初、ステンレス被覆を通した水素吸収と、ステンレスとの化学的な両立性が問題点としてあげられた。しかし、これまでの研究の結果、ステンレス被覆管を通した水素吸収量は 30ppm／年程度であること、水素化は均一に起こり、ほぼ等方的な体積膨張をすることが示された。15年の設計寿命中の寸法変化は、直径方向に約 0.2% (0.0254mm以下)、長さの方向には 9.525mmであり、設計で許される被覆のひずみ量に比べて小さい。ステンレス被覆との化学的両立性に関しても、長時間及び高温における実験が行われており特に問題は見られなかつた。

$B_4C$ ハイブリッド制御棒は、制御材を含む長さのうち、 $B_4C$ ペレットをメイン部分に、下端から  $2/5$  の長さにハフニウムあるいは  $Ag-In-Cd$  合金を詰めたものである。下端に  $B_4C$  を用いないのは、 $B_4C$  に対する照射量を減らすのと、重量を調整するためである。 $B_4C$  ハイブリッド制御棒は、コスト的に最も低く、最も高い反応度価値を持つ。 $B_4C$  の軽さが利点になる場合があるが、PWRで用いる場合は挿入の際には利点とはならない。 $B_4C$  の照射によるガス放出、スウェーリング、冷却水への溶解は欠点であるが、適切な設計と被覆材の強度により制御棒としての健全性が保たれる。

#### 参考文献

- (A-1) Petti, D.A. : Silver-indium-cadmium control rod behavior in severe reactor accidents. Nucl. Tech. 84 (1989) 128
- (A-2) 浅田忠一ほか、原子力ハンドブック、オーム社
- (A-3) Keller, H.W. et al. : Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials. Nucl. Tech. 59 (1982) 476.

Table A.1 Composition of Ag-In-Cd control-rod alloy and physical properties of elements

Composition, Property	Ag	In	Cd
Composition (wt%)	80	15	5
Melting Point (K)	1245	430	594
Boiling Point (K)	2485	2343	1040
Vapor Pressure (Pa)			
at 1000K	0.1	1	$7 \times 10^4$
1500K	$\sim 65$	$\sim 150$	$4 \times 10^6$
2000K	4500	$10^4$	$3 \times 10^7$

Table A.2 Neutron absorption data of elements

	Isotope	Existence(%)	$\sigma_{th}$ (barns)	$\Sigma_{th}$ (barns)	Reaction
Ag	Av.	(100)	63	3.7	
	107	51.35	61		
	109	48.65	67		
In	Av.	(100)	196	7.5	
	113	4.23	53		
	115	95.77	207		
Cd	Av.	(100)	2450		
	113	12.26	20000	11.0	$(n, \gamma)$

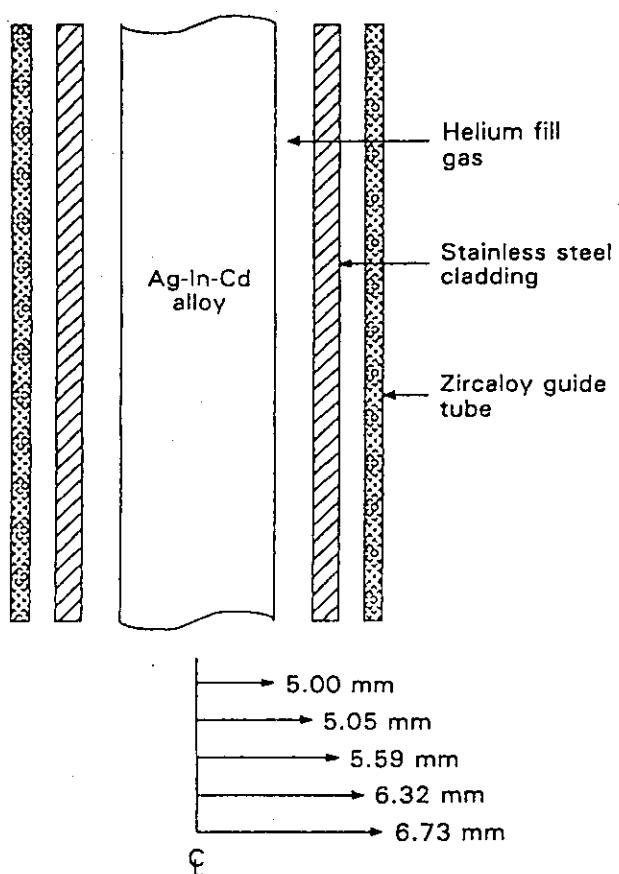


Fig. A.1 Schematic illustration of a PWR Ag-In-Cd control rod.  
(not to scale)