

J A E R I - M
92-162

軽水炉燃料被覆管の腐食研究の
現状と今後の方向

1992年11月

鈴木 元衛・吉田 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

軽水炉燃料被覆管の腐食研究の現状と今後の方向

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部

鈴木 元衛・古田 照夫

(1992年10月2日受理)

近年軽水炉燃料の高燃焼度化が要求されている。燃料の燃焼度伸長にとって最大の制約要因の一つは、被覆管の水側腐食であると予測されている。この腐食に関して、BWRではノジュラ一腐食が、PWRでは照射環境での腐食速度加速が問題である。これらの問題に対して、精力的な研究をとおして多くの知見が得られており、耐食性に優れた被覆材料の開発の試みも行われているが、なお依然として照射環境下での腐食には大きな未知要因が存在する。

本報告は、被覆管の水側腐食の研究の現状をまとめ、今後の研究の方向を検討したものである。

Current Status and Perspectives of Study of
Zircaloy Cladding Waterside Corrosion in LWRs

Motoe SUZUKI and Teruo FURUTA

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

(Received October 2, 1992)

Extended burnup of LWR fuels has been required recently. One of the most important factors limiting the extension of fuel burnup is foreseen to be waterside corrosion of fuel cladding. In this corrosion, major problems exist in nodular corrosion in BWR and irradiation-accelerated corrosion in PWR.

Extensive studies on these problems have obtained a large amount of knowledge and some corrosion-resistant materials have been developed, while there is still significant amount of unknown factors of corrosion under irradiated condition.

The present report reviews the current status of studies of cladding waterside corrosion, and discusses the direction and priorities of corrosion study.

Keywords: Zircaloy, Cladding, Nodular, Accelerated, Corrosion
Hydrogen, Water, Chemistry, Irradiation

目 次

1. はじめに	1
2. ジルカロイの腐食	2
2.1 反応速度式	2
2.2 遷 移	3
3. BWRにおける水側腐食研究	3
3.1 ノジュラー腐食	3
3.2 金属組織との関係	4
3.3 電気化学的観察	6
3.4 CILC腐食	7
4. PWRにおける腐食研究	8
4.1 加速腐食	8
4.2 改良型ジルカロイ-4	9
4.3 酸化膜の結晶構造	10
4.4 水質の影響	11
5. 酸化モデル	13
5.1 均一酸化モデル	13
5.2 照射の効果	14
6. 燃料健全性に対する問題点	14
6.1 被覆管肉厚の減少	14
6.2 水素吸収	15
7. 腐食研究の方向	16
7.1 基本的認識	17
7.2 加速腐食のメカニズムの検討	18
7.3 研究の方向	21
8. まとめ	22
参考文献	23

Contents

1. Introduction	1
2. Corrosion of Zircaloy	2
2.1 Reaction Rate Equation	2
2.2 Transition	3
3. Studies of Waterside Corrosion in BWR	3
3.1 Nodular Corrosion	3
3.2 Metal Structure	4
3.3 Electrochemical Observation	6
4. Studies of Waterside Corrosion in PWR	8
4.1 Accelerated Corrosion	8
4.2 Improved Alloy of Zircaloy-4	9
4.3 Crystalline Structure of Oxide	10
5. Oxidation Model	13
5.1 Uniform Oxidation Model	13
5.2 Effect of Irradiation	14
6. Problems of Fuel Integrity	14
6.1 Decrease in Cladding Wall Thickness	14
6.2 Hydrogen Absorption	15
7. Perspectives of Corrosion Study	16
7.1 Basic Recognition	17
7.2 Mechanism of Accelerated Corrosion	18
7.3 Research Program	21
8. Summary	22
References	23

1. はじめに

我が国では、昭和45年（1970年）にBWR型の日本原子力発電（株）敦賀1号機が運転を開始し、引き続きPWR型の関西電力（株）美浜1号機が運転を開始してから、1991年12月現在でBWR21基、PWR20基合計41基の軽水型発電炉が運転を行っている。現在、軽水型発電炉による総電力発電量（認可出力）は約33GWと全電力生産量の約27%を占めるに至っている。

これにともない軽水炉燃料の使用実績は既に100万本を超えており、漏洩の疑いがあるとして取り出された燃料集合体数の変遷は、Fig. 1に示すとおりである。燃料の破損は初期の頃に多く認められたが、運転経験を積むにつれて減少し、特に近年の約10年間においては状況は極めて良好で、破損燃料の発生頻度は100万本当り数本と諸外国に比べて1桁程度少なくなっている。

このような実績を踏まえつつ、かつ、高速増殖炉の導入が諸般の事情から遅れると予想され、軽水炉が原子力発電の主流を占める期間が長期にわたるものと考えられている現在、軽水炉の高度化が進められている。

軽水炉燃料の高度化としては、高燃焼度と中性子経済の向上を図る経済性向上の観点、およびウラン資源の有効利用の観点から、回収ウランと混合酸化物（MOX）燃料の使用が指向されている。高燃焼度化による燃料サイクルコストについては、PWRでFig. 2(a)、BWRでFig. 2(b)に見られるような解析が行われ、高燃焼度化によって経済性が向上することが示されている¹⁾。さらに、廃棄物の量も削減できると期待される。したがって、燃料の高燃焼度化は今後の重要な課題となっている。

燃料の高燃焼度化を進める上で検討が必要となる項目は多い。たとえば、Fig. 3に示すように炉内滞在期間の長期化による燃料被覆管水側腐食の増加、FPの蓄積に伴うFPガス放出量の増加や燃料ペレットのスエリングと被覆のクリープ等に基づく燃料ペレット-被覆相互作用（PCI）、中性子照射量の増加に伴う燃料被覆管の照射成長や機械的性質の変化等の問題が高燃焼度化への制約因子として存在する。これらの制約因子となる重要な項目についての機構等を明らかにして燃料ふるまいを予測するとともに試験データに基づいて燃料の健全性を担保することが安全審査上求められる。

これらの問題に対し、現行燃料で対応し得るのは、現在進められているBWRで燃料集合体最高燃焼度50GWd/t、PWRで燃料集合体最高燃焼度48GWd/tまでの範囲であり、今後のそれ以上の高燃焼度化に際しては、被覆管の水側腐食が最も燃焼度伸長を制約する支配的因子であると評価されている。

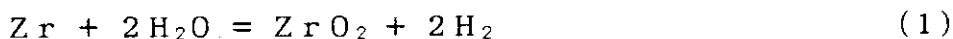
したがって、近年では軽水炉燃料に関する研究として、燃料被覆管の多くを占めるジルカロイ被覆管の水側腐食が重要視され、その研究は世界的にも精力的に進められている。このところは、古くから権威あるジルコニウムに関する国際会議として有名な米国材料規格協会（A S T M）主催の会議ではもちろんのこと、軽水炉燃料に関する米国原子力学会（A N S）や国際原子力機関（I A E A）主催の会議においても高燃焼度化や被覆管の腐食をテーマにした個別のセッションが設けられたり、専門家会議が持たれたことからも問題の重要性がうかがわれる。

本報告書は、ジルカロイ被覆管の水側腐食研究の現状を調査し、今後行るべき研究の動向、特に腐食機構の解明について、問題の認識と研究方針を明確にすることを目的としてまとめたものである。

2. ジルカロイの腐食

2. 1 反応速度式

ジルコニウムの水による腐食反応は、



と表わされ、表面に生成される酸化ジルコニウムに保護性がある。

ジルカロイ-2および-4の腐食（酸化）反応量と時間の関係をFig. 4²⁾に示す。酸化重量増は反応初期には反応時間の1/3乗則ないしは1/4乗則に乗って増加するが、反応時間が長くなるにつれ、反応時間に比例して直線的に増加するようになる。この酸化速度の直線則への変化を遷移という。遷移前の酸化膜はきわめて密着性、保護性のある数μm厚みの黒色酸化膜であるが、遷移後は密着性の黒色酸化膜が内層には保持されるものの、時間とともに外側の酸化膜は厚く褐色となり、内層との密着性も徐々に失われる。

純ジルコニウムでは、遷移後、黒色酸化膜が徐々に白色の酸化膜に変化し、剥離、脱落して重量減少が生じる。これを異常腐食（あるいは加速腐食）という。

ジルカロイでは通常使用時にはこのようなことがないが、ジルカロイ使用の要注意点と考えられている。

この酸化反応に対する速度式は、遷移前の、反応時間の1/3乗則にしたがう部分については、腐食增量（ ΔW ）が常数（ K_c ）と時間（ t ）とで次式で表される。

$$\Delta W^3 = K_c \cdot t \quad (2)$$

また、反応速度が早くなる遷移点以降、即ち、遷移時間（ t_t ：反応開始から遷移点までの時間）以後の腐食增量（ ΔW_t ）は反応時間に比例し、常数（ K_1 ）と遷移点の重量増加（ ΔW_t ）を用いて、

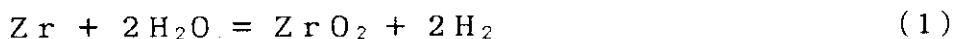
したがって、近年では軽水炉燃料に関する研究として、燃料被覆管の多くを占めるジルカロイ被覆管の水側腐食が重要視され、その研究は世界的にも精力的に進められている。このところは、古くから権威あるジルコニウムに関する国際会議として有名な米国材料規格協会（A S T M）主催の会議ではもちろんのこと、軽水炉燃料に関する米国原子力学会（A N S）や国際原子力機関（I A E A）主催の会議においても高燃焼度化や被覆管の腐食をテーマにした個別のセッションが設けられたり、専門家会議が持たれたことからも問題の重要性がうかがわれる。

本報告書は、ジルカロイ被覆管の水側腐食研究の現状を調査し、今後行るべき研究の動向、特に腐食機構の解明について、問題の認識と研究方針を明確にすることを目的としてまとめたものである。

2. ジルカロイの腐食

2. 1 反応速度式

ジルコニウムの水による腐食反応は、



と表わされ、表面に生成される酸化ジルコニウムに保護性がある。

ジルカロイ-2 および-4 の腐食（酸化）反応量と時間の関係を Fig. 4²⁾ に示す。酸化重量増は反応初期には反応時間の 1/3 乗則ないしは 1/4 乗則に乗って増加するが、反応時間が長くなるにつれ、反応時間に比例して直線的に増加するようになる。この酸化速度の直線則への変化を遷移という。遷移前の酸化膜はきわめて密着性、保護性のある数 μm 厚みの黒色酸化膜であるが、遷移後は密着性の黒色酸化膜が内層には保持されるものの、時間とともに外側の酸化膜は厚く褐色となり、内層との密着性も徐々に失われる。

純ジルコニウムでは、遷移後、黒色酸化膜が徐々に白色の酸化膜に変化し、剥離、脱落して重量減少が生じる。これを異常腐食（あるいは加速腐食）という。

ジルカロイでは通常使用時にはこのようなことがないが、ジルカロイ使用の要注意点と考えられている。

この酸化反応に対する速度式は、遷移前の、反応時間の 1/3 乗則にしたがう部分について、腐食增量 (ΔW) が常数 (K_c) と時間 (t) とで次式で表される。

$$\Delta W^3 = K_c \cdot t \quad (2)$$

また、反応速度が早くなる遷移点以降、即ち、遷移時間 (t_t : 反応開始から遷移点までの時間) 以後の腐食增量 (ΔW_t) は反応時間に比例し、常数 (K_1) と遷移点の重量増加 (ΔW_t) を用いて、

$$\left. \begin{aligned} \Delta W &= K_1 (t - t_t) + \Delta W_t, \\ \Delta W_t &= 75.3 \exp(-1100/RT) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で表される。

Hillner²⁾は、Fig. 5³⁾に示す炉外試験結果を用い、(2)及び(3)式を以下のように与えている。

$$\Delta W = 6.36 \times 10^{11} \exp(-27,095/RT) \cdot t \quad (4)$$

$$\Delta W = 1.12 \times 10^8 \exp(-24,895/RT) \cdot (t - t_t) + \Delta W_t \quad (5)$$

ここで、 ΔW は腐食增量 (mg/dm^2)、Rは気体常数、Tは絶対温度、tは時間 (日) である。

ジルカロイ-2、ジルカロイ-4に対する腐食反応も、ジルコニウムの腐食反応とほぼ同じであり、酸化の機構は、酸化によって形成される亜化学量論的 ZrO_{2-x} 酸化膜中の酸素の空格子点を通して、 O^{2-} または OH^- が拡散して反応が進むとされている。つまり、酸化膜中の酸素アニオン空孔濃度が高く、アニオン空孔の移動度が大きく、またアニオン空孔濃度の勾配が大きいと酸化が進むことになる。

2. 2 遷移

反応時間が長くなったところで生じる遷移については、以下のような諸説がある。

(1) 金属表面に生成される酸化膜層が緻密であるか多孔質であるかが酸化に重要な差異を生じる。この目安であるPilling-Bedworth比 (*) が1.56であることから、酸化膜中に発生する圧縮応力により、ある酸化膜厚で割れが発生することによる。

(* : 金属の体積 V_m を占めていた金属原子が酸化物として占める体積 V_{ox} と金属の体積 V_m との比 = V_{ox}/V_m として定義される)

(2) 酸化膜の相変態または再結晶化による。

(3) 腐食中に酸化膜に取り込まれる水素がある臨界圧力に到達し、酸化膜を破壊することによる。

しかし、現在、これらについての知見は少なくどの説が正しいかは定まってはいない。酸化膜の結晶構造については、最近の研究から正方晶や非晶質相の存在が確かめられており、これらとの関係についての知見は今後得られるものと考えられる。

3. BWRにおける水側腐食研究

3. 1 ノジュラー腐食

BWRに使用されている燃料被覆管のジルカロイ-2は、Table 1のような化学成分

$$\left. \begin{aligned} \Delta W &= K_1 (t - t_t) + \Delta W_t \\ \Delta W_t &= 75.3 \exp(-1100/RT) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で表される。

Hillner²⁾は、Fig. 5³⁾に示す炉外試験結果を用い、(2)及び(3)式を以下のように与えている。

$$\Delta W^3 = 6.36 \times 10^{11} \exp(-27,095/RT) \cdot t \quad (4)$$

$$\Delta W = 1.12 \times 10^8 \exp(-24,895/RT) \cdot (t - t_t) + \Delta W_t \quad (5)$$

ここで、 ΔW は腐食增量 (mg/dm^2)、Rは気体常数、Tは絶対温度、tは時間 (日) である。

ジルカロイ-2、ジルカロイ-4に対する腐食反応も、ジルコニウムの腐食反応とほぼ同じであり、酸化の機構は、酸化によって形成される亜化学量論的 ZrO_{2-x} 酸化膜中の酸素の空格子点を通して、 O^{2-} または OH^- が拡散して反応が進むとされている。つまり、酸化膜中の酸素アニオン空孔濃度が高く、アニオン空孔の移動度が大きく、またアニオン空孔濃度の勾配が大きいと酸化が進むことになる。

2. 2 遷移

反応時間が長くなったところで生じる遷移については、以下のような諸説がある。

(1) 金属表面に生成される酸化膜層が緻密であるか多孔質であるかが酸化に重要な差異を生じる。この目安であるPilling-Bedworth比 (*) が1.56であることから、酸化膜中に発生する圧縮応力により、ある酸化膜厚で割れが発生することによる。

(* : 金属の体積 V_m を占めていた金属原子が酸化物として占める体積 V_{ox} と金属の体積 V_m との比 = V_{ox}/V_m として定義される)

(2) 酸化膜の相変態または再結晶化による。

(3) 腐食中に酸化膜に取り込まれる水素がある臨界圧力に到達し、酸化膜を破壊することによる。

しかし、現在、これらについての知見は少なくどの説が正しいかは定まってはいない。酸化膜の結晶構造については、最近の研究から正方晶や非晶質相の存在が確かめられており、これらとの関係についての知見は今後得られるものと考えられる。

3. BWRにおける水側腐食研究

3. 1 ノジュラー腐食

BWRに使用されている燃料被覆管のジルカロイ-2は、Table 1のような化学成分

等をもち、これらがTable 2⁴⁾に示すような水質条件をもつBWRで使用されている。このような条件のもとで使用されたジルカロイ-2被覆管の水側腐食は、PWRで使用されているジルカロイ-4の腐食と異なりFig. 6⁵⁾に典型的な例を示すように燃料棒軸方向の腐食、即ち、燃料棒出力に比例したコサイン型の分布を持ち、かつ、スペイサー格子位置で高い腐食量を示し、Fig. 7⁶⁾に示すような酸化膜がレンズ状に肥厚しているノジュラー腐食と呼ばれる腐食を生じる。ただし、最近の結果では、下端部に高い腐食生成が認められる例もある。

ノジュラー腐食は、後述するPWRで見られる均一腐食と異なり、表面で不均一な腐食が進み局部的に厚い酸化膜が形成されることを特徴とする。ノジュラー腐食は燃焼が進むと観察されるようになるが、初期において点在していたノジュールが相互に結合して大きなノジュールを形成していくため、被覆の金属相の減肉が進むことになり、著しい場合には酸化膜の剥離が起こることになるので、燃料健全性維持の観点から重視しなければならない。

高燃焼度化にとって最も関心の深い燃焼度の伸長、即ち、炉内滞在時間とノジュラー腐食の最大厚さとの関係をFig. 8⁷⁾、9⁸⁾に示す。これらの図から、ノジュラー腐食ではその酸化膜厚（腐食量）の増加程度は燃焼度に対して飽和する傾向を示し、燃焼度（B.U.）および時間（t）と最大ノジュラー酸化膜厚（ΔW）との間に次式のような関係が経験的に求められている⁸⁾。

$$\Delta W = (B.U.)^n \cdot t \quad (n=0.6 \sim 0.8) \quad (6)$$

3. 2 金属組織との関係

ノジュラー腐食に対する研究は近年精力的に行われ、特に、ジルカロイ-2に対する研究のみならずジルカロイ-4、Zr-2.5Nb、他のZr基合金に対する研究も見られる。炉外におけるノジュラー腐食試験は、760-800Kにおけるオートクレイブ試験が行われ、特に2段の腐食試験が行われている。これらの試験から、ノジュラー腐食に対する化学組成、集合組織、加工熱処理等の製造過程に重点をおいた研究や析出物との関係を詳細に調べた研究等が行われ、貴重な知見が得られている。

製造条件の一つである加工について、集合組織との関係では、一般的に六方晶の底面が被覆管の半径方向に平行に近い場合が耐食性がよい^{9,10)}との知見があるが、一方ではあまり関係がない⁸⁾との報告もある。また、製造工程との関係、たとえば冷却速度との関係等についての報告¹¹⁾もある。管成形時に断面積を大きく減少させた方が効果的に耐食性を向上させることができるとされている¹²⁾。

化学組成については、析出物との関係を考慮してFig. 10¹³⁾、11⁸⁾に示すような結果が報告されている。Weidingerらは¹³⁾、ジルカロイに形成されるZr₂(Fe, Ni)相と、Zr(Fe, Ni)₂

相を考慮し、 $X = (Fe + Cr - 1.3Ni) / 2 + 4.6Ni$ なるパラメータを用いると重量増に対する成分の影響が明瞭に整理される(Fig. 10)としたが、Fig. 11では関係が明かでない。このことは、ノジュラー腐食の耐食性向上に対して化学組成とともに熱処理条件の影響が重要な影響を与えていることを示唆している。

ノジュラー腐食は、被覆表面で局所的に形成されるため、金属組織的な不均一さ、即ち、析出物との関連について詳細に検討されてきた。具体的には、まず、被覆管製作時の熱処理との関係が詳しく検討された。この際、複雑な処理履歴をまとめて相互に比較するために、下に示す累積焼鈍パラメータ (ΣA_i) が有効な整理ができる尺度として採用されている。

$$\Sigma A_i = t_i \exp(-Q/R T_i)$$

ここで、 t_i は焼鈍温度保持時間 (h)、 T_i は焼鈍温度 (K) である。

非照射条件では、Fig. 12 (a)¹⁴⁾に示すようにこのパラメータが大きくなるとノジュラー腐食が抑制される傾向が認められるのに対して、照射条件では、Fig. 12 (b) に示すようにこのパラメータが小さい方が腐食量が少ない。そして、燃焼度の伸長とともに腐食増量を抑制する累積焼鈍パラメータの値が小さくなる傾向を示し、およそ 10^{-18} 以下とすれば腐食量の増加が抑制されることが認められ、耐食性と累積焼鈍パラメータとの間には明瞭な関係が認められる。

しかしながら、累積焼鈍パラメータが同じであっても処理の順序が異なると耐食性は異なり、この理由を説明することは未だできない。また、照射条件では Fig. 12 (b) に認められるように非照射で認められる傾向と異なる傾向を示す理由も、現在のところ説明することはできないとされている。

累積焼鈍パラメータに影響を受ける微細組織との関係については、Fig. 13⁸⁾に見られるように析出物の平均の大きさが小さく析出物の数密度の多い方が腐食増量が少ない¹⁵⁾。また、ジルカロイ-4についても析出物の大きさに関し同様な傾向が示されている¹⁶⁾。これらの結果から、耐食性と析出物との関係が深いことが理解される。

しかしながら、炉内の腐食を考えるときは、中性子照射の効果、特に高速中性子によるマトリックスでの格子欠陥の増加や析出物の安定性等に注意しなければならない。Fig. 8 および Fig. 9 に示す燃焼度とノジュラー腐食との関係において、燃焼度とともに、すなわち、中性子照射量が増えるにつれ腐食の増加速度が抑制されている。これは、照射によってノジュラー腐食が抑制されたと見なすことができる。照射された被覆管試料を用いて、照射による微細組織のノジュラー腐食感受性について詳細な検討が行われた結果、高速中性子の照射は、ノジュラー腐食の核生成と成長を抑える効果があることが確認されたとする報告¹⁷⁾がある。この理由は、高速中性子照射により析出物が非晶質化し、析出物を構成する Fe, Cr, Ni 元素が析出物からマトリックスへ固溶していくため、Fig. 10 および Fig. 11 で示される

腐食量に対する添加元素の影響から分かるようにマトリックスの耐食性が改善されるためではないかと考えられている。

しかし、ノジュラー腐食量の測定は、照射後試験において渦電流探傷法でなされたものが多く、この方法による検出限界等についての検討やノジュールの成長の仕方との関係についてさらに検討を深めていくことも必要であるとされている。

3. 3 電気化学的観察

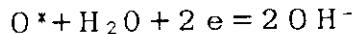
Yau らは、析出物と耐食性の関係を明らかにする研究として析出物そのものの腐食性について調べた研究はないことに注目し、ジルカロイ中に存在する金属間化合物6種につき電気化学的性質を調べた¹⁸⁾。その結果、金属間化合物の自然電極電位及び混成電位と分極電位はジルカロイに比べてより貴であり、ジルカロイ中の析出物は下地金属と金属間化合物の混成電極のようにふるまうことになることを見いだした。さらに、貴の金属間化合物はジルカロイの陽極酸化に対して陰極反応のサイトとして作用することや非金属化合物が酸化膜中にあるとき、酸化が進むという知見を得ている。

ノジュラー腐食に対する諸因子の影響では、ガス状の水素が重要な影響を与える¹⁹⁾こと、炉外静水中における酸素含有量は Fig. 14 に示すような傾向となる¹⁹⁾こと、また表面仕上げ状態にも影響を受けること¹⁶⁾などが明らかにされている。

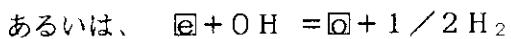
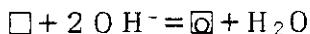
ノジュラー腐食の機構は、ノジュール核の発生とその成長により説明されるとされ、Fig. 15 に示すような各段階があると考えられている²⁰⁾。まず、初期の均一な酸化膜が生成され(a)、その成長に伴い(b)、金属間化合物近傍のマトリックスで溶質元素(Fe, Ni 等)の濃度が低いところ、または、腐食で発生する水素イオンが酸化膜中で還元されやすい場所でノジュール核が発生し、成長する。その後酸化膜が破壊され界面は直接水と接触し酸化が進み(c)、また酸化膜の破壊が起こるということを繰り返す(d)とされるものである。また、ノジュール核の発生はマトリックス粒内で起こり、金属間化合物の析出とは直接的な関係がないこと、金属マトリックス中の溶質元素の濃度が鍵を握っていること、局所的な溶質元素の doping がノジュール形成と成長を支配していることなどが明らかにされた²⁰⁾。したがって、このモデルによれば前述した照射により析出物の再固溶化が進み、マトリックス中の合金元素の濃度が高くなり、ノジュラー腐食が抑制される点も説明可能と考えられる。

炉外及び炉内のノジュラー腐食に対する電気化学的な研究から、Fig. 16 に示すような腐食電位の変化が生じ、マトリックスの金属間化合物を核として発生した水酸基が酸化膜中で移動し、かつ、水酸基が膜中の孔で脱水素化され酸化を加速するとするモデルが提案されている²¹⁾。即ち、炉内では、照射によって生成する空孔と放射線分解による酸素の減少を考慮すると、反応は合金の自然電極電位を変化させ、表面や金属間化合物において、カソード電流と自

然電極電位との相互作用が生じる。炉内のノジュラー腐食は酸素化雰囲気で観察されており、過酸化水酸基が加速種として重要な役割を果たしているとされていることから、次の反応が酸化膜表面で生じている。



この反応が起こりやすい局所的な箇所（金属間化合物等）が存在し、母相がより陽極化し、母相金属との間で分極が起こる。酸化膜への水酸イオンの進入により、酸化膜中のアニオン空孔で、



の反応が起こる。その結果、局所的に多孔質被膜が形成され、酸化が加速されてノジュールになると、酸化膜に入った水酸イオンが腐食電位をより陽極化するとするモデルである。

3. 4 C I L C 腐食

ノジュラー腐食と関連して、腐食生成物 (crud) により引き起こされる C I L C (Crud Induced Localized Corrosion) と呼ばれる腐食が、バーモントヤンキー炉等で認められ、燃料破損にまで至った例がある²²⁾。この腐食は、初め燃焼度 15 – 20 GWd/t の領域で出力の低いガドリニア入り燃料棒で観察されたが、燃焼度が伸長するにつれてウラン燃料棒でも認められ、燃焼度 11 – 30 GWd/t の範囲で認められている²²⁾。この原因による破損は、米国の BWR 燃料破損の 1986 – 87 年で 64%、88 – 89 年で 71%、そして 1990 年で 32% を占めている²³⁾。

本腐食については、使用済燃料の検査から、密着性のよくない主に Fe₂O₃ からなっているクラッドと密着性のよい Fe₂O₃ と CuO からなるクラッドが燃料棒表面に確認され、後者は Fig. 17 にみられるようにノジュラーの間に存在している²²⁾。典型的な例の元素分析結果は、Fig. 18 に示す通りであり、ノジュラー腐食のカバー率がある高い値を示すと銅の濃度が高くなるという相関が認められている²⁴⁾。また、銅の多いクラッドがジルコニウム酸化物に挟まれていることも明らかにされている。

したがって、この腐食の特徴として、ノジュラー酸化物の間に銅クラッドが挟まれ、このため局所的に高い銅濃度を検出できること、クラッドが付着しやすいところ、すなわち、出力の低い、燃料棒の低温側に多く認められること、また、この腐食が生じた被覆の組織観察で過熱に基づくと考えられる組織変化が見られた例²⁵⁾もあり、熱伝導性の低い多孔質銅酸化物の存在が鍵となっている。

C I L C 腐食の機構については、ノジュラー腐食の発生、そしてこの酸化物への銅の濃縮と

蓄積が進み、蒸気相が形成されて温度上昇を招き腐食が加速されていくという過程が提案されている。この仮説から、耐食性のよい材料を選択することはもちろん水質に対する対策として、特に、炉水中に銅を持ち込む可能性をなくすこと、即ち、復水器をチタン製のものに替える等の処置がなされ、炉中の銅濃度の減少が図られている。

我が国においては、米国の知見を取り入れるとともに、十分な水質管理を行う等により、これまでのところC I L Cによる破損例は認められていなかったが、最近、これに類似した異常腐食が認められ、原因の究明が行われている。

4. PWRにおける腐食研究

4. 1 加速腐食

PWRに使用されている燃料被覆ジルカロイ-4は、Table 1のような化学成分をもち、これらがTable 3⁵⁾に示す水質条件をもつPWRで使用されている。PWRにおけるジルカロイ-4被覆管の腐食においては、Fig. 6⁵⁾に示すように燃料棒下端から上端に向かうにつれ軸方向の酸化膜厚さは、BWRの場合と異なり徐々に厚くなる。途中の周期的に認められる膜厚の減少はスペーサーグリッド位置に対応する。したがって、燃料棒温度の影響が強いことが示唆されている。また、PWRにおいては、観察される酸化膜は均一であり、ノジュラー腐食が生じていない。しかしこのことは、ジルカロイ-4ではジルカロイ-2と異なってノジュラー発生がないということでなく、PWR使用条件の下では認められていないことを意味している。

酸化膜厚は、Fig. 19^{25,26)}、20²⁷⁾にみられるように燃焼度の増加に伴い増加する。ここで特に注目すべき点は、Fig. 19中に示されている後述する炉外腐食試験から予測された照射の影響を考慮しない場合の酸化膜厚の増加に比べ、炉内腐食では酸化膜厚の増加が大きいことである。つまり、照射による腐食の加速があり、その加速効果は燃焼度が高くなるにつれて大きくなる傾向を持っているように解釈できる。したがって、被覆の水側腐食はPWR燃料の高燃焼度化を最も大きく制約する因子であると考えられている。

酸化が照射環境下で急激に加速することの説明として、古くは“thick-film”(厚膜)説があり、これによれば酸化膜が厚くなった場合、PWR中でも膜中の孔ではバルク冷却水中のような水素濃度を維持できないため、水質条件がBWR条件と同様になり、酸化の加速が起こっているとされた。このモデルにおいては水素が重要な役割を果たすことが示唆されるが、Cox²⁸⁾は、孔中の水素の存在そして下地金属への水素吸収結果から考えてこの説に疑問を呈している。

4. 2 改良型ジルカロイ-4

こうした現状を踏まえ高燃焼度化に対応するため、現行ジルカロイ-4をより耐食性の高いものに改良するため熱処理や合金元素の添加量等について検討が行われている。

Fig. 21 (a)¹⁴⁾に炉外試験による集積焼鈍パラメータによる腐食速度への影響を示す。図から分かるように腐食速度を小さくする熱処理条件が存在し、Fig. 21 (b) にみられるようにBWRの場合とは違って照射によってもこの傾向は変わらない。合金元素については、Fig. 22²⁹⁾に示すようにジルカロイ-4の材料規格値の範囲内でスズの添加量を低めた方が高めた場合に比べ腐食增量が少ない。したがって、現状では材料規格範囲内で低スズ含有量の材料が採用されている。しかしながら、この程度の耐食性向上では今後に計画されている高燃焼度化に対しては十分でないと考えられており、さらに新しい材料の開発が進められている。

合金元素の影響に関する知見をまとめると、クロムは腐食の遷移前と後の腐食速度にほとんど影響しないのに対して、鉄、ニッケルとも遷移前に比べ遷移後の腐食速度に対して影響を与える、鉄は添加量を増やしていくと腐食速度が増加する。ニッケルについては、添加されていない場合の腐食速度はきわめて大きいが、わずかの添加量で大きく腐食速度を低下させる一方、0.1%以上の添加ではそれ以上の速度低下の効果はわずかであることが明らかにされている³⁰⁾。

米国では、WestingHouse社がZIRLOと呼ぶ、1%Sn-1%Nb-0.1%Fe-Zr合金が耐食性に優れているとして開発を進めている。Fig. 23²⁷⁾に結果の一例を示す。現行ジルカロイ-4に比べ耐食性の向上が認められる。

一方、ドイツのKWW社では、PCA-Zry-4 (Primary Candid Alloy) およびジルカロイ-4被覆管の外表面に耐食性に優れた合金を使う二層被覆管(duplex tube)の開発を行っている。Fig. 24にPCA-Zry-4の炉内データを、Fig. 25に開発中の二層被覆管の腐食限界を示す^{31,32)}。これらは耐食性向上を目的に開発が進められているものであり、PCAは現行ジルカロイ-4に比べて腐食增量が抑えられることが分かる。特に、二層被覆材は良好な耐食性を示す材料を外層にするため、外層に採用する合金についても各種の候補が検討されているようであるが、その詳細は明らかにされていない。

我が国でも、ジルコニウム基合金に対し合金元素の影響を調べ、ニオブ含有の材料が耐食性に優れている結果を得た研究や、ジルカロイ-4に比ベスズを減らし鉄、クロム、ニッケルを増やし、かつ、ニオブを添加した新材料の開発が海外同様に進められている^{33,34)}。

ジルカロイ-4の加工³⁵⁾や熱処理による微細組織と耐食性^{36,37)}の関係についての研究も行われ、金属間化合物の析出の大きさよりマトリックス中の成分元素の固溶度の方が腐食特性に影響を与えている可能性が大きいとの報告³⁶⁾がある。また、Wadman³⁷⁾らは、添加元素の分布

をミクロ分析により求め、ジルカロイ-4が β 焼き入れ処理を施された場合マトリックス中には0.03wt%のクロム、0.02wt%の鉄が固溶されること、累積焼純パラメーターが良好な耐食性を示す場合マトリックス中の固溶元素濃度には変化がないことを明らかにした。そして、10nmの酸化膜は部分的に非晶質で少し小さな結晶粒を持つものとなり、非晶質の酸素濃度は50%以下であるとの結果を示している。

4. 3 酸化膜の結晶構造

一方、酸化膜の結晶構造を詳細に調べる研究が進んでいる。Table 4³⁹⁾に示すように酸化物と金属界面で正方晶の存在が認められ、特に、製作時に β 焼き入れ処理を施した場合、金属-酸化膜界面に正方晶ジルコニアが支配的に存在することやZr-Fe-Cr析出物が酸化膜中に混入し酸化の進行とともに非晶質化していくことが明らかにされた。Garzarolliら³²⁾はさらに酸化物の成長機構について調べ、ジルカロイ-4の酸化膜中に正方晶ジルコニアの占める割合についての測定結果から、正方晶ジルコニアの割合は酸化の初期に高く酸化膜が厚くなるにつれて減少すると報告している。また、酸化膜中の点欠陥を調べた研究⁴⁰⁾から、Nbの存在によって欠陥が異なるという現象も見いだされている。

Godlewskiら⁴¹⁾は、酸化膜の形態として单斜晶と正方晶とが存在するが、金属界面近傍では正方晶の割合が40%までになり、酸化速度の遷移以前には、外側被膜は15%が正方晶で、かつ遷移点では正方晶から单斜晶への変態が起こることを明らかにした。さらに、单一の形態を持つ酸化膜に比べ異なった形態の酸化膜中の酸素の拡散は粒界拡散が支配的であり、その大きさは体拡散に比べ10⁸倍程度大きいと報告している。

Garzarolliら³²⁾は、正方晶ジルコニアの存在と腐食速度と温度の関係を求め、一般的に腐食速度が高いと正方晶が多く立方晶が出現する場合もあることや、酸化膜層はtexture(特有の組織)をもち、遷移開始で急激に変化する組織と、層の厚さが増すにつれて徐々に変化する組織があることを明らかにしている。さらに、水中と酸素中の均一腐食と蒸気中のノジュラー腐食による酸化膜の透過電顕観察から、水中の均一腐食では金属と酸化膜界面で柱状で主として单斜晶の組織を観察し、かつ、酸素中の均一腐食では界面近傍に非晶質層とやや離れて正方晶の等軸晶が、界面からは主として单斜晶の柱状晶が混在すること及びノジュール腐食では界面に細かな等軸晶を含む非晶質層としてやや離れて主に单斜晶からなる等軸晶がみられる整理している。これについては、Gravie⁴²⁾は、非晶質ジルコニアの焼純中に初め中間的な正方晶が低い表面エネルギーのため形成され、この結晶が30nm程度まで成長し、单斜晶への変態が起こるとしている。

酸素中の酸化では擬アモルファス組織が中間の等軸正方晶をへて单斜晶へと変化し、成長中の单斜晶結晶は界面へ向けて成長していく。この観察から、結晶過程は優先的な結晶成長から

優先的な再結晶化の段階となり、柱状結晶となることがわかる。この過程は、酸素中のみならず水蒸気あるいは水中でも起こり、かつ、結晶は*texture*をもっている。なお、このとき湿分（あるいは水素）は正方晶と单斜晶の成長や変態を促進する効果を持っている。

酸化速度が変わる原因是、酸化膜がある臨界厚さに到達するとポロシティが増加し、酸化膜中を拡散する酸素の見かけの拡散係数が増加するためとされている。そこで、ポロシティ測定がなされた結果では、酸化膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えるとポアの大きさが膜厚とともに大きくなり、かつ、開孔の割合が大きくなることが示された。この変化が生じる原因是、酸化によって下地金属との界面に形成するジルコニウム酸化物の結晶構造が正方晶から单斜晶に変態することが主因であると考えられている。この変態により、ジルコニウム酸化物は体積が膨張し、酸化膜中に圧縮応力が生じる。金属と酸化膜界面に形成された酸化膜の透過電顕観察から、水蒸気中と酸素中では生じた酸化膜の構造が異なることが見いだされた。即ち、水蒸気中では主として单斜晶が等軸晶から柱状晶へと成長するのに対して、酸素中では非晶質の酸化膜が界面に認められ、かつ、正方晶が多く存在する。この両者の差異は、当然のことながら水素の有無によるものと考えられる。

酸化膜中に生じる応力の測定から、酸化速度が遷移することに対応して、応力の顯著な増加が認められ、さらに酸化膜厚が増加すると徐々に応力が減少する傾向を示すことが分かった。応力発生の最も重要な点は、腐食速度の増加の開始時点（遷移点）であり、これは高密度の正方晶から低密度の单斜晶へ変態することによる。最大腐食速度以降で応力の減少が起こるが、酸化物表面に曲げを生じる大きなポアまたはミクロなクラックが認められる。

以上の酸化膜に対するこれまでの知見から、酸化膜の多孔性は酸化過程に大きな影響を与えていることは疑いないが、酸化の進んだ酸化膜は酸化の進行しない場合に比べて結晶質となっていることや、酸化膜が正方晶から单斜晶に変態することは、酸化の加速の原因であるか結果であるか結論することはできないことなどの点をさらに解明することが必要であろう。即ち、照射が酸化膜の変態や結晶化を促進するかどうかは現時点では不明である。また、正方晶と单斜晶の存在割合と酸化膜中に形成される欠陥との相関、酸化膜中に存在する応力勾配、酸化膜中に析出する金属間化合物の影響などについての情報が必要と考えられる。つまり、酸化膜についての知見を十分把握して酸化過程を明らかにしていく試みは非常に重要であろう。

4. 4 水質の影響

PWRでは、一次冷却水中に反応度補償のためボロン（硼酸）が添加されており、このため水酸化リチウムで水質の制御がなされている。したがって、高燃焼度化に伴い、水酸化リチウムの添加量が増えることによる被覆の酸化加速が生じるかどうかが新たな問題として提起される。従来、リチウムのジルカロイの腐食に対する影響として、Fig. 26⁴³⁾に示すように6

23 K の水中では、約 0.03 モル以上の濃度で遷移後の酸化速度が上昇するとされていた。Fig. 27⁴⁴⁾ にリチウム濃度と腐食温度を変化させた場合の結果を示す。温度が高くなると腐食增量の増加が認められるとともに低濃度でも影響が認められるようになる。この原因として、水酸化リチウムが濃縮されるためであると推定されている。また、硼酸は水酸化リチウムとの混合液で酸化を抑制するというデータもある。さらに、水中に含まれる不純物の効果を調べた炉外研究から、弗素化物、水酸化リチウムが高濃度であると酸化が加速され、また、クロム化物、カチオン樹脂、酸素、LiOH/KOH と硼酸の混合も加速することが認められている。さらに、金属酸化物 (Cr₂O₃、NiFe₂O₃ 等) は、酸化の遷移を早めるがそれ以降の酸化速度には影響を与えていないことも明らかにされている。冷却材中のガス状不純物の腐食に対する影響は、Fig. 28⁴⁵⁾ に示すように脱ガスに水素を添加した場合や水素化を図った場合、軽減される。これらから、Table 5 のように各々の影響がまとめられている⁴⁵⁾。

リチウムの影響は、Fig. 26 に認められるように 30 ppm (0.004 モル) を超えると顕著になり、0.1 モル以上になると飽和する傾向を示す。また、リチウム塩では腐食の加速が明瞭でないことから、OHイオンがリチウムよりもむしろ影響しているとされている。硼酸との同時添加では、リチウム単独に比べてボロンを添加した場合に腐食が抑制されることや添加ボロン濃度が高くなると重量増加が抑制されること等が明らかにされつつある⁴⁶⁾。リチウムの腐食機構への影響として、最近は不溶性の水酸化リチウムがジルコニア結晶表面のアニオン空孔で Zr-O-Li グループを形成し、酸素の広範囲にわたる拡散による酸化膜の結晶化や成長を遅らせるとする推論が提出されている⁴⁷⁾。さらに、ハルデン原子炉計画で照射の影響を考慮して実施された試験においても、リチウム 4~4.5 ppm 及びボロン 2000 ppm を添加しても酸化の加速はないとの結果が得られている。

酸化膜の透過電顕観察によって高いポロシティを持つノジュラー形の酸化膜が認められた。このノジュールは界面に薄い擬アモルファスの結晶化によって形成される等軸の单斜晶の存在によって特徴づけられるが、この单斜晶は結晶粒の三重点に細かいポアを持っている。一方、この单斜晶の成長を経て進む均一腐食は、水中や水蒸気中で水素を含む雰囲気で認められるが、乾燥酸素雰囲気中では認められない。すなわち、等軸の正方晶が形成される。

アモルファス ZrO₂ の結晶化に関する研究から、この結晶化は鉱物の助けをかりて生じ、フッ化物、アルカリそして水蒸気は表面エネルギーを減少させることで進行させると考えられている。このため、リチウムは酸化促進材ではなく、随伴するものではないかとされ、ボロンの添加によりリチウムの取り込みが減少するのではないかとの意見もある。リチウムの水中への添加は、形成される酸化物の電子伝導度を増加させる。しかし、これは必ずしも酸化機構を変化させるものではない。

Bramwellら⁴⁸⁾ は、623 K におけるリチウムとボロンの混合溶液中の 600 日間オートクレ

イブ試験を実施し、ボロンがリチウム単独添加に比べ腐食量を減少させるのは、酸化物中への取り込みを抑制するためで、この効果にはリチウム濃度と温度との関数である臨界量が存在し、また沸騰中のボロンの蒸発によっても腐食抑制効果は失わなれないことを報告している。

酸化過程に対する冷却材の影響を明らかにする研究も精力的に進められており、将来何らかの原因によって起こるかも知れない腐食に対しても十分な知見を備えておくことが望まれる。

5. 酸化モデル

5. 1 均一酸化モデル

以上述べたように、被覆の水側腐食は燃料健全性維持の観点から非常に重要であることから、腐食量の評価を行うため、ジルカロイの酸化モデルがいくつか提唱されている。しかしながら、ノジュラー腐食は局部的な現象のためこれを評価して、予測しようとするものはいまのところなく、経験式が認められるだけである。したがって、以下に記述するモデルは均一腐食を取り扱ったものである。

PWRにおける多くの腐食データの蓄積を整理し、Garzarolliら²⁵⁾は、照射による加速効果が酸化膜厚約 $2 \mu\text{m}$ 以上で現れるとし、次のような酸化膜厚の式を用いてデータの整理を行っている。

$$\text{遷移前} \quad dS^3/dt = C_1 \cdot e^{-Q_1/RT} \quad (S \leq S_{trans}) \quad (7)$$

$$\text{遷移後} \quad dS/dt = C_2 \cdot e^{-Q_2/RT} \quad (S > S_{trans}) \quad (8)$$

$$\text{遷移} \quad S_{trans} = S_0 \cdot e^{-Q_3/RT} \quad \text{transition} \quad (9)$$

ここで、Sは酸化膜厚、tは時間、Qは活性化エネルギー、Cは常数、Tは金属／酸化膜界面の温度、 S_{trans} は遷移における酸化膜厚である。活性化エネルギーの中で最も重要なのは遷移後の Q_2 であり、酸化膜の熱伝導を考慮したものである。これにサブチャンネルにおける冷却水温度やスペーサーグリッドの影響を考慮に入れた熱水力計算と合わせて被覆管の酸化膜厚値を求めた。その結果、炉内腐食は炉外腐食に比べてFig. 19に示すような加速が認められるという重要な結果を導き出している。

Garzarolliらのこの仕事以降、腐食に対する照射の影響をいかに考慮すべきかが課題とされ、いくつかのモデルが提案されている。

Billotら⁴⁷⁾は、熱流束とそれに伴う温度勾配に基づくアニオン空孔の拡散を考慮したモデルを作成し、炉外試験結果との対応から、熱流束は金属と酸化膜との界面温度を上昇させて酸化を加速するだけでなく、空孔拡散の駆動力としても加速原因になることを示している。

Sheppardら⁴⁸⁾は、金属／酸化膜界面温度をさらに精度よく評価するため、Garzarolliのモデルに新たな熱水力的な方法を取り入れている。これによれば、15%の不確実性で酸化膜を評価

イブ試験を実施し、ボロンがリチウム単独添加に比べ腐食量を減少させるのは、酸化物中への取り込みを抑制するためで、この効果にはリチウム濃度と温度との関数である臨界量が存在し、また沸騰中のボロンの蒸発によっても腐食抑制効果は失わなれないことを報告している。

酸化過程に対する冷却材の影響を明らかにする研究も精力的に進められており、将来何らかの原因によって起こるかも知れない腐食に対しても十分な知見を備えておくことが望まれる。

5. 酸化モデル

5. 1 均一酸化モデル

以上述べたように、被覆の水側腐食は燃料健全性維持の観点から非常に重要であることから、腐食量の評価を行うため、ジルカロイの酸化モデルがいくつか提唱されている。しかしながら、ノジュラー腐食は局部的な現象のためこれを評価して、予測しようとするものはいまのところなく、経験式が認められるだけである。したがって、以下に記述するモデルは均一腐食を取り扱ったものである。

PWRにおける多くの腐食データの蓄積を整理し、Garzarolliら²⁵⁾は、照射による加速効果が酸化膜厚約2 μm以上で現れるとし、次のような酸化膜厚の式を用いてデータの整理を行っている。

$$\text{遷移前} \quad dS^3/dt = C_1 \cdot e^{-Q_1/RT} \quad (S \leq S_{trans}) \quad (7)$$

$$\text{遷移後} \quad dS/dt = C_2 \cdot e^{-Q_2/RT} \quad (S > S_{trans}) \quad (8)$$

$$\text{遷移} \quad S_{trans} = S_0 \cdot e^{-Q_3/RT} \quad \text{transition} \quad (9)$$

ここで、Sは酸化膜厚、tは時間、Qは活性化エネルギー、Cは常数、Tは金属／酸化膜界面の温度、 S_{trans} は遷移における酸化膜厚である。活性化エネルギーの中で最も重要なのは遷移後の Q_2 であり、酸化膜の熱伝導を考慮したものである。これにサブチャンネルにおける冷却水温度やスペーサーグリッドの影響を考慮に入れた熱水力計算と合わせて被覆管の酸化膜厚値を求めた。その結果、炉内腐食は炉外腐食に比べてFig. 19に示すような加速が認められるという重要な結果を導き出している。

Garzarolliらのこの仕事以降、腐食に対する照射の影響をいかに考慮すべきかが課題とされ、いくつかのモデルが提案されている。

Billotら⁴⁷⁾は、熱流束とそれに伴う温度勾配に基づくアニオン空孔の拡散を考慮したモデルを作成し、炉外試験結果との対応から、熱流束は金属と酸化膜との界面温度を上昇させて酸化を加速するだけでなく、空孔拡散の駆動力としても加速原因になることを示している。

Sheppardら⁴⁸⁾は、金属／酸化膜界面温度をさらに精度よく評価するため、Garzarolliのモデルに新たな熱水力的な方法を取り入れている。これによれば、15%の不確実性で酸化膜を評価

することが出来るとしている。

ForsbergとMassih⁵⁰⁾により、熱流束（出力履歴）、冷却材入口温度、酸化膜／金属界面温度そして高速中性子束を考慮した現象論的なモデルが提案されている。即ち、ジルカロイの酸化は基本的に拡散支配の現象であるから、遷移前の酸化速度 dS/dt は、次式で与えられる。

$$dS/dt = A/S^2 \cdot \exp(-Q_1/RT) \quad (10)$$

$$T = T_0 + f(S - S_0), f = q/\lambda_{ox}$$

ここで、Sは酸化膜厚、Tは界面温度、Rはガス常数、AとQ₁は定数、S₀はT₀の時の酸化膜厚、qは熱流束、λ_{ox}は酸化膜の熱伝導度である。

一方、遷移後の酸化速度は、中性子束による加速因子Dを考慮し、

$$dS/dt = C \cdot E \cdot \exp(-Q_2/RT) \quad (11)$$

$$E = 1 + D(S - S_c), D = 1 + u\Phi$$

ここで、C、Q₂及びuは常数、S_cは遷移開始時の酸化膜厚、Φは中性子束である。

以上の酸化モデルに閉塞サブチャンネルを仮定し、冷却材温度、軸方向における被覆表面温度を計算する熱水力モデルを加えている。計算結果と測定値を比較した結果をFig. 29に示す。これによれば、高速中性子束と酸化膜厚により酸化の加速域への移行が説明されるとされている。

5. 2 照射の効果

酸化のモデルを作成するためには、炉外試験に基づくだけでなく照射の直接的な効果（点欠陥の生成、固体中の電子孔対の生成、水相の放射化学的分解）を考慮に入れる必要がある。そして、多孔質酸化膜の生成に伴う基本的な過程に対する知見が未だ欠けている。酸化速度の遷移開始が酸化膜の表面で始まり酸化膜と金属との界面へ進んで行くのか、酸化膜内で任意に開始されそれが連なって外側表面の形成に結び付いて網を作っていくのか、という問題に対して回答を与える観測結果はない。炉内における酸化膜中の孔生成は、加速酸化と関係していると推定される結果があり、炉外における結果に比べかなり早期に生じている。このことが照射に基づく溶解や再析出等の影響であるかどうかを確かめる必要がある。また、高温水中のジルコニウムの電気化学に対する知見にも欠けており、特に、析出物との関係において著しい。以上のような諸点に対する理解が十分得られることが、酸化モデル作成に必要であろう。したがつて、ミクロ的な機構を明らかにすることが不可欠である。

6. 燃料健全性に対する問題点

6. 1 被覆管肉厚の減少

腐食により被覆管の酸化膜が厚くなる過程で、被覆管の肉厚減少による機械的強度の低下、

することが出来るとしている。

ForsbergとMassih⁵⁰⁾により、熱流束（出力履歴）、冷却材入口温度、酸化膜／金属界面温度そして高速中性子束を考慮した現象論的なモデルが提案されている。即ち、ジルカロイの酸化は基本的に拡散支配の現象であるから、遷移前の酸化速度 dS/dt は、次式で与えられる。

$$dS/dt = A/S^2 \cdot \exp(-Q_1/RT) \quad (10)$$

$$T = T_0 + f(S - S_0), f = q/\lambda_{ox}$$

ここで、Sは酸化膜厚、Tは界面温度、Rはガス常数、AとQ₁は定数、S₀はT₀の時の酸化膜厚、qは熱流束、λ_{ox}は酸化膜の熱伝導度である。

一方、遷移後の酸化速度は、中性子束による加速因子Dを考慮し、

$$dS/dt = C \cdot E \cdot \exp(-Q_2/RT) \quad (11)$$

$$E = 1 + D(S - S_c), D = 1 + u\Phi$$

ここで、C、Q₂及びuは常数、S_cは遷移開始時の酸化膜厚、Φは中性子束である。

以上の酸化モデルに閉塞サブチャンネルを仮定し、冷却材温度、軸方向における被覆表面温度を計算する熱水力モデルを加えている。計算結果と測定値を比較した結果をFig. 29に示す。これによれば、高速中性子束と酸化膜厚により酸化の加速域への移行が説明されるとされている。

5. 2 照射の効果

酸化のモデルを作成するためには、炉外試験に基づくだけでなく照射の直接的な効果（点欠陥の生成、固体中の電子孔対の生成、水相の放射化学的分解）を考慮に入れる必要がある。そして、多孔質酸化膜の生成に伴う基本的な過程に対する知見が未だ欠けている。酸化速度の遷移開始が酸化膜の表面で始まり酸化膜と金属との界面へ進んで行くのか、酸化膜内で任意に開始されそれが連なって外側表面の形成に結び付いて網を作っていくのか、という問題に対して回答を与える観測結果はない。炉内における酸化膜中の孔生成は、加速酸化と関係していると推定される結果があり、炉外における結果に比べかなり早期に生じている。このことが照射に基づく溶解や再析出等の影響であるかどうかを確かめる必要がある。また、高温水中のジルコニウムの電気化学に対する知見にも欠けており、特に、析出物との関係において著しい。以上のような諸点に対する理解が十分得られることが、酸化モデル作成に必要であろう。したがつて、ミクロ的な機構を明らかにすることが不可欠である。

6. 燃料健全性に対する問題点

6. 1 被覆管肉厚の減少

腐食により被覆管の酸化膜が厚くなる過程で、被覆管の肉厚減少による機械的強度の低下、

及び酸化にともない被覆の金属相に侵入した水素による脆化という問題と、熱伝導率の小さい酸化膜が厚くなることによる燃料の冷却材への熱伝達の低下という問題を生じる。後者の効果は酸化膜が厚くなるとそれだけ助長されるので、逆に被覆管の温度が上昇し、温度が上昇すると酸化反応速度が増加するというポジティブフィードバックがかかり、さらに問題を深刻化させる。したがって、Fig. 9、10、20および21に認められるように燃焼度の伸長とともに酸化膜厚が増加していくので、上記二者の問題を解決することが必要となる。

被覆管の機械的性質変化に対する試験結果では、Fig. 30⁵¹⁾に示すように燃焼度が高くなると、引張強度の増加および破断伸びの減少が認められるが、燃料の健全性を損なうほどには至っていない。この結果は、高速中性子による照射損傷等の影響を含むとともに酸化による酸化膜が厚くなる影響や水素吸収による影響も加味されている。

被覆の機械的性質の変化に対して、得られたデータは燃焼度より高速中性子照射量で評価することがなされ、このパラメータにより一般的に整理できるとされている。しかしながら、被覆管肉厚の何%が酸化膜に変化し、そのため機械的性質がどの程度変化し燃料の健全性に対してどの程度影響を与えるのかについても、酸化膜が厚くなることに対応して考えてみる必要があると考えられる。即ち、燃料設計において、被覆管の使用中の腐食を考慮して現在は肉厚の平均10%を腐食代として見込んでいるが、高燃焼度領域では腐食量増加だけでなく後述する水素吸収にともなう被覆の脆化やFPガス放出量の増加による燃料棒内圧の増加等燃料健全性に影響を与える因子の変化により、設計条件は厳しくなることが予想される。

また、腐食独自の問題として、ノジュラー腐食では局部的に酸化膜が厚くなるため肉厚減少に対して必ずしも上記の考え方を適用することは妥当でないと考えられること、および酸化膜が剥離することをどのように評価すべきかなど検討すべき点がある。

6. 2 水素吸収

酸化にともない発生する水素はジルカロイに吸収され、ジルカロイに対して固溶度の低い水素は水素化物としてマトリックス中に析出するが、このため被覆の脆化が起こる。水素化物の析出は一般に、ジルカロイの集合組織や温度勾配そして応力勾配によって影響を受け、配向性を示す。したがって、被覆管の成形時には水素化物が被覆断面において周方向に析出するよう金属組織を制御して製作し、脆い水素化物が被覆断面で径方向に沿って析出することを避けている。しかし、酸化にともない水素化物の析出が増えるにつれて被覆の脆化がすすむため、燃料健全性の維持の観点で重要な問題である。

Fig. 31 (a)⁵²⁾にジルカロイ-2における燃焼度増加にともなう水素吸収の変化を示す。水素吸収量は、燃焼度が高くなると増加する傾向が認められる。そして、酸化により発生した水素の吸収率を検討した同図 (b) から、20%以下となっている。

一方、ジルカロイ-4の水素吸収挙動をFig. 32⁵³⁾に示す。水素吸収量の変化は、酸化增量の変化と同様な傾向を示し、かつ燃料棒軸方向分布にも大きな差異が認められる。水素吸収に対する合金元素の影響についても調べられており³⁰⁾、ジルカロイ-4であればSnの添加量を少なくした方が好ましい結果がえられ、酸化增量に対する傾向と対応していること、およびNi量は少ない方が水素吸収は顕著に少なく、またFeはあまり影響を与えることなどが明らかにされている。

水素吸収に関する基礎的研究として、酸化膜を形成した後水素雰囲気中で加熱し、吸収された水素が酸化膜中と下地金属中に含まれる割合を調べた結果では、ジルカロイ-4で酸素中または水蒸気中で生成した酸化膜中にはほとんど水素は保持されず下地金属中に吸収される。しかし、Zr-1%Nb材では、酸化膜中にも水素が保存されると考えられる結果がある⁵⁴⁾。このことは、酸化膜の特性のところで述べたNbが存在すると点欠陥が異なるという結果との関係を示唆している。

水素吸収によるジルカロイの脆化については古くからデータが存在するが、最近のデータをFig. 33⁵⁵⁾に示す。これによれば、水素吸収量が一定であっても試料の熱処理条件によって、脆化の程度は異なる。

最近、高燃焼度燃料の照射後試験結果が公表されているが、これによると水素吸収量の増加とその金相写真から、Fig. 34にみられるように剥離が生じた部分において水素化物が被覆外表面付近に集中して析出していることが認められる場合と⁵⁶⁾、Fig. 35に示すような剥離が発生し新たな腐食層が認められる部分で水素化物が認められない場合が報告されている⁵⁶⁾。したがって、水素吸収量を一定としたとき、水素化物の分布により被覆の機械特性は異なると考えられ、水素吸収量のみで被覆の特性を評価することに疑問が生じることになろう。もちろん、ジルカロイの水素固溶度は温度に依存するから、通常運転中での影響と燃料取扱い時における被覆の水素化物による脆化等使用条件を考慮した評価が必要とされることはいうまでもない。

7. 腐食研究の方法

耐食性のある被覆管を開発、評価する試みを成功させ、理論に裏打ちされた方法論的指針を与えるためには、まず現行ジルカロイ被覆管の炉内照射環境における加速腐食^{25, 57, 58)}やノジュラーコロイド腐食^{2, 59)}のメカニズムを解明する必要がある。

被覆管の炉内酸化については第6節までに述べたように多くの観察例、測定例が蓄積され、改良熱処理や新合金設計例が報告されている。しかし、腐食の本質的なメカニズムに関しては

一方、ジルカロイ-4の水素吸収挙動をFig. 32⁵³⁾に示す。水素吸収量の変化は、酸化增量の変化と同様な傾向を示し、かつ燃料棒軸方向分布にも大きな差異が認められる。水素吸収に対する合金元素の影響についても調べられており⁵⁰⁾、ジルカロイ-4であればSnの添加量を少なくした方が好ましい結果がえられ、酸化增量に対する傾向と対応していること、およびNi量は少ない方が水素吸収は顕著に少なく、またFeはあまり影響を与えないことなどが明らかにされている。

水素吸収に関する基礎的研究として、酸化膜を形成した後水素雰囲気中で加熱し、吸収された水素が酸化膜中と下地金属中に含まれる割合を調べた結果では、ジルカロイ-4で酸素中または水蒸気中で生成した酸化膜中にはほとんど水素は保持されず下地金属中に吸収される。しかし、Zr-1%Nb材では、酸化膜中にも水素が保存されると考えられる結果がある⁵⁴⁾。このことは、酸化膜の特性のところで述べたNbが存在すると点欠陥が異なるという結果との関係を示唆している。

水素吸収によるジルカロイの脆化については古くからデータが存在するが、最近のデータをFig. 33⁵⁵⁾に示す。これによれば、水素吸収量が一定であっても試料の熱処理条件によって、脆化の程度は異なる。

最近、高燃焼度燃料の照射後試験結果が公表されているが、これによると水素吸収量の増加とその金相写真から、Fig. 34にみられるように剥離が生じた部分において水素化物が被覆外表面付近に集中して析出していることが認められる場合と⁵⁶⁾、Fig. 35に示すような剥離が発生し新たな腐食層が認められる部分で水素化物が認められない場合が報告されている⁵⁶⁾。したがって、水素吸収量を一定としたとき、水素化物の分布により被覆の機械特性は異なると考えられ、水素吸収量のみで被覆の特性を評価することに疑問が生じることになろう。もちろん、ジルカロイの水素固溶度は温度に依存するから、通常運転中での影響と燃料取扱い時における被覆の水素化物による脆化等使用条件を考慮した評価が必要とされることはいうまでもない。

7. 腐食研究の方法

耐食性のある被覆管を開発、評価する試みを成功させ、理論に裏打ちされた方法論的指針を与えるためには、まず現行ジルカロイ被覆管の炉内照射環境における加速腐食^{25, 57, 58)}やノジュラーコロイド腐食^{2, 59)}のメカニズムを解明する必要がある。

被覆管の炉内酸化については第6節までに述べたように多くの観察例、測定例が蓄積され、改良熱処理や新合金設計例が報告されている。しかし、腐食の本質的なメカニズムに関しては

いまだ未知の部分が大きい。したがって、これからさらに必要とされる研究は、現象観察や新合金設計よりもむしろ残された未知のメカニズムの解明に焦点を当てていくことである。

7. 1 基本的認識

7. 1. 1 アノード、カソード反応と律速過程

金属の表面腐食反応は、アノード反応とカソード反応の組み合わせである。このそれぞれの反応に関与する諸過程のいづれかが全体の反応速度を律速する。

ジルコニウム系合金の場合、酸化反応の進行は、酸化膜の成長（＝重量増加）として測定される。ここで、反応系物質の移動は、酸化膜中を酸素イオンが酸化膜－金属界面に向かって、また電子が酸化膜や酸化膜外表面の表面伝導により移動し、アノード、カソード反応が進行すると考えられている⁶⁰⁾。したがって、酸素の移動、電子の移動に影響を及ぼす因子は当然どれも酸化速度に影響を及ぼすことになる。

化学反応の一般論としては、電子移動過程（イオン→原子、分子←イオンの変化過程）も律速段階の一つとして考慮しなければならないが、しかしこれらは、本来分子や原子、イオンに固有の速度定数を持ったものである。よって、ジルコニウム合金系の場合、腐食速度に大きく影響する因子による電子移動過程への効果はとりあえず無視してかかることができると思われる。また、多くの炉内腐食データを見れば、ガンマ線や中性子の、アノードおよびカソード反応にかかる分子や金属イオンのエネルギー状態を励起させる直接的な作用も無視できると思われる。

7. 1. 2 酸素の移動とアノード反応

ジルコニウム合金系の場合、酸化のアノード反応は、Zrと酸素イオンの結合である。酸素イオンはカチオンとして酸化被膜を通って内側の金属表面へ移動する。この移動は、酸化膜の粒界拡散が支配的であり^{41, 61)}、したがって酸化膜の結晶構造（変態、再結晶）、ポアサイズと分布、照射損傷、Liのデポジット⁶²⁾、カチオン空孔濃度⁶³⁾などが酸素の移動速度に影響する因子となる。

よく知られているように、ジルコニウム合金の酸化膜は遷移後、内層外層の2層に分かれ、内層の緻密な保護性被膜が腐食速度、すなわち酸化被膜成長を律速する^{32, 64, 65)}。言い替えれば、（内層）酸化膜が緻密で保護性が高く、また、カチオン空孔濃度が低ければ酸素の移動は抑えられ、腐食速度は低下する。

7. 1. 3 電子の移動とカソード反応

カソード反応が継続するためには、還元されるイオンの供給のほか、アノードからの電子の

伝導が必要であり、したがって速度論的には酸化被膜の伝導度が問題となる。粗大析出した金属間化合物は、そのサイズが大きい場合、ジルコニウムより電位的に貴となり、酸化膜を横切って金属と水側を結合する電子の伝導路として作用し、水と接している表面で水素を還元するカソード反応を促進する可能性が指摘されている^{66, 67)}。粗大析出による伝導パス効果である。これ以外にも、金属間化合物粒子はカソード反応サイトとして作用し、酸素や水素、水酸基の還元反応を促進し、酸化膜中や金属・酸化膜界面に水素や水分子を生成して酸化膜の緻密性を損なう効果があることが考えられている^{9, 21)}。

電子の移動にはこのほか、酸化膜への合金元素の固溶によってもたらされた半導体効果による伝導度増加が指摘されている⁶⁸⁾。酸化膜中の固溶、ないしは不純物元素がドナーやアクセプタとなり、キャリア濃度を高めるのである。

電子は酸化膜中のみならず、酸化膜表面を移動することも見逃せない。この場合、表面伝導度は、環境に大きく依存する。すなわち、水蒸気中と水中の差、水化学、放射線分解によるイオン濃度、pHなどの変化が影響すると予想される。

7. 1. 4 未知要因の存在

PWR環境での加速腐食やBWR環境でのノジュラー腐食は、メカニズムや原因、対策がかなり研究されているが、必ずしも共通の認識に達してはいない²⁸⁾。

このことは、酸化膜、特に遷移後の内層酸化膜の保護性を損なう未知の因子が存在することを示唆している。炉内環境では、この因子として特に酸化膜の放射線損傷の可能性を考える必要がある²⁸⁾。またもう一つの因子として、腐食反応の過程で水分子の解離により、また照射下で放射線分解により生成した水素が、酸化膜に浸透して緻密さを低下させる可能性が考えられる²¹⁾。

7. 2 加速腐食のメカニズムの検討

7. 2. 1 ノジュラー腐食（BWR）と加速腐食（PWR）

(1) 水素浸透

水素原子ないしは水素イオンが酸化膜の成長過程で酸化膜に浸透し、結晶構造やポア分布に影響を与えることによって緻密さを低下させ、ノジュラー腐食、加速腐食の原因となる可能性がある⁶⁹⁾。これは、酸化膜ができあがった後の水素浸透⁵⁴⁾とは区別される。

原子状水素の発生・輸送は、カソード反応、電子輸送過程、水中における水素の濃度などに依存するため、水素浸透は照射・非照射の差、溶存酸素、溶存水素、金属間化合物の分布やサイズ、酸化被膜の伝導度などに影響を受ける。実際には、これらの因子の特定の組み合わせのもとで、酸化膜を劣化させるような水素浸透が生じるのであろう。

(2) ノジュラー腐食 (BWR)

BWR環境でのノジュラー腐食に対する対策として、熱処理による合金元素の固溶量の増大や金属間化合物の微細化が提案されているが^{14, 17, 70, 71)}、一方この方法では酸化被膜の伝導度が増大するので、潜在的には酸化被膜の成長速度は上昇する可能性も考えられる。

BWR中でPWRのような加速腐食が起こらないのは、放射線分解による酸素濃度が高く酸化膜の保護性を低下させる水素浸透が少ないことが一因かも知れない。あるいはオートクレープ中水蒸気酸化条件下では、表面電荷移動の抵抗が大きくてやはりPWR環境中でのような加速腐食はおきにくくい¹⁴⁾。

金属間化合物の析出粗大化は、カソード反応の増加あるいは電子伝導バス効果により、マクロの被膜インピーダンスを測定した場合の被膜の伝導度増加となって現れるが⁶⁶⁾、被膜マトリックス自体の伝導度は合金の固溶濃度減少とともに半導体効果減少により低下するであろう⁶⁸⁾。

金属間化合物が粗大化すれば、カソード反応による水素生成、被膜の伝導度低下により被膜成長速度の低下、被膜内外面間の電界勾配の上昇などにより水素イオンの浸透を受け、局的に保護性が低下する可能性がある。このため炉内およびオートクレープ中水蒸気環境でノジュラー腐食が発生するとも考えられる。

逆に、金属間化合物の微細化熱処理（βエンチ）によって、大きなカソード反応サイトは消失し、被膜のマクロなインピーダンスは増大すると思われる。しかし、固溶効果（半導体効果）により被膜マトリックス自体の伝導度は増大すると予想され、このために一様な酸化膜が成長するのかもしれない。この場合、一定の酸化時間の範囲では、酸化膜は緻密さを保持しノジュラー腐食は発生しないと考えることもできるが、それ以上酸化が進めば反応が加速する可能性もないとは言えない。

(3) 加速腐食 (PWR)

PWR中では、水素添加により水質の酸化性は抑制されている。バルクの冷却水中では水素イオンの濃度はそれほど高くなく、内層被膜は保護性を保っている。しかし、遷移後、加速腐食が生じる。このメカニズムとしてJohnsonは「厚い酸化膜」仮説を提案している⁷²⁾。すなわち、酸化層がある一定以上の厚みになると、水素濃度の高いバルクの冷却水が外層被膜のポアやクラックを通して内側に浸透する間に水素濃度が低下し、内層のポア、クラック、照射欠陥および内層と外層の間の隙間などに浸透した水はバルクとは異なったミクロな酸化性環境を作り、酸化が加速する。Coxはこれに対し、酸化膜中に含まれる水の水素濃度は、酸化による水分子の酸素と水素への解離によって水素が生成されるので十分大きく、酸化性環境になり得ないと反論している²⁸⁾。しかしCox自身も、加速酸化の原因については未知としている。

(4) 考慮すべき他の因子

① 温度勾配

酸化膜は金属より当然熱伝導率が低いので、その厚みが増せば、冷却材への一定の熱流束に対して酸化膜中の温度勾配は大きくなり、したがって、金属・酸化膜界面の温度は冷却水接触面より上昇する。この温度上昇により酸化反応は加速される^{73,49)}。また、温度勾配は、カチオン空孔濃度の勾配を増大させ、酸素イオンの輸送を促進し、反応の活性化に寄与する⁷⁴⁾。こうして、酸化膜の厚みが増せば増すほど温度勾配の影響は大きくなる。オートクレーブ中では酸化膜を通過する熱流束はないので、この効果は見られない。

この効果が炉内環境で酸化を加速させる一因であることは確かであるが、主要な原因とはならないと考えられる。なぜなら、酸化膜の比較的薄い状態(数μm)からこの効果は観察されるが⁷⁴⁾、加速酸化は酸化膜がより厚く(10数μm)成長した段階以降でみられる現象だからである^{25,57,58)}。

② 照射損傷

炉内照射による酸化膜の損傷は、直接的には酸化膜に欠陥を形成し保護性を低下させ、カチオン空孔濃度を増加させて酸素の輸送を促進し、また間接的には結晶構造に影響を与えて、酸化の加速の一因となる可能性がある。

しかし、温度勾配の場合と同様に、照射損傷は酸化の初期段階から継続して発生しているのであり、加速酸化がある一定以上の厚みの酸化膜に対して発生するという特徴を説明しきれない。

③ 結晶構造と応力

酸化膜の結晶構造や集合組織、あるいは層状構造は、合金系、酸化環境、酸化の進み具合など、多くの因子に依存することが従来指摘されている。また、ノジュラー腐食の酸化膜に特徴的な結晶状態も観察されている³²⁾。

すなわち、酸化膜の結晶構造や結晶流組織、内部応力状態が、反応種の輸送条件(水分子の輸送、カチオン空孔濃度、酸素イオンの拡散)やミクロ環境(ポア、クラックの大きさと分布)を形成する⁶⁰⁾ことを通して、酸化のメカニズムに影響を与えることは当然考えられる。しかし、酸化膜の結晶構造のデータと酸化メカニズムとの明確な因果関係は今後の研究に待たなければならない。

④ 照射成長やクリープ

被覆管の照射成長や軸方向クリープによる軸方向の伸びは、燃焼度が上がるにつれ、無視しえない程度となる^{3,75~78)}。表面酸化の見地からは、この伸びは酸化膜の圧縮応力を緩和して

結晶構造形成に影響したり、あるいは厚い酸化膜の外層膜のクラック形成を促進する効果がある可能性がある。こうした見地から炉内照射材の分析をすることも必要であろう。

7. 3 研究の方向

主要な対象として、未知要因が大きく、対策が確立されていないPWRの被覆管の加速酸化に重点をおく。この機構を探求する過程において、BWRのノジュラー腐食にも関連する知見が得られたならば、当然、より一般的に被覆管の炉内腐食現象のメカニズムとして、論理を総合していく。

ここで、7.2節までの考察より、以下のような仮説を立てる。

すなわち、ノジュラー腐食に対してRamasbramanianが提案した金属間化合物析出物のカソード反応による水素発生と浸透の仮説と同様な論理で²¹⁾、以下の論理が成り立つのではないか。

Johnson の主張する「厚い酸化膜中に浸入した水」というミクロな環境では、Johnsonの主張とは逆に、酸化反応によって生成した水素も逃げ場を失って水素濃度ないしは活量が高まる。この水素が酸化膜-金属界面に浸透し、このため内層は緻密さを失い保護性を低下させ、加速腐食が生じる可能性がある。水素吸収が酸化加速と平行して増加している実測データも、この仮説の妥当性を示すと思われる。

Coxは、酸化被膜内の水の振る舞いに加速腐食を起因させることに強く異議を唱えているが、水素浸透による酸化被膜の保護性低下の可能性を全く考慮にいれていない²⁸⁾。

こうした観点に立ち、以下の項目に重点をおき、その中で関連する周辺条件も分析していくことが必要と思われる。

(1) 水素浸透による酸化膜保護性低下の有無とそのメカニズム。

上述したように、加速酸化は一定膜厚以上で顕著になることが重要な特徴であり、単に照射損傷や温度勾配では説明しきれない未知の要因が存在することが明かである。この場合、反応のアノード、カソード環境が薄い被膜状態の時と比較して異なることは十分に推測され、この状態で何が生じているかに焦点を絞ることは当然の方法である。

さらに、照射および非照射環境での酸化の振る舞いを比較することも必要であり、したがってコールド試験のみならず、ホットセル内照射材試験、試験炉内照射キャップセル試験が必要である。

(2) Nbなどの合金元素の酸化抑制機構。

照射、冷却水、温度は一応所与の条件であるので、対策としてはそもそも酸化速度が低い性質を持った合金系を採用することが必要である。仮に保守的に考えて、加速酸化は被膜厚みが一定以上になればある程度避けられないとすれば、その厚みに達するまでの時間が十分長い材

料を被覆管とすることが必要である。こう考えれば、Nbなどの特定の合金元素がなぜ腐食速度を抑えるかについても調べることが必要となる。

(3) 酸化膜の照射損傷の様子。

中性子などの放射線による酸化膜の損傷は、酸化加速のメカニズムを考える上で当然考慮すべき因子である。この場合、照射材と非照射材の比較、照射および非照射環境での酸化の振る舞いを比較することがそれぞれ必要であり、したがって(1)項と同様、コールド試験のみならずホットセル内照射材試験、試験炉内照射キャプセル試験が必要である。

これらを対象とするに際し、以下の項目に注意を払う。

- ①アノード、カソードをとりまく環境（酸化膜、冷却水）中の水素の振る舞い。
- ②酸化膜をはさむ電位勾配と、合金成分、組織、アノード、カソード反応との相互作用。
- ③酸化被膜の半導体的性質と伝導度、イオン、電子などの電荷キャリアの移動の振る舞い。
- ④酸化被膜の酸素移動パス＝欠陥の形態、結晶構造、金属界面でのエピタキシー、応力分布。

まとめ

軽水炉燃料の高燃焼度化のためには耐食性に優れた被覆管を開発することが必要である。

このために、ジルカロイの腐食メカニズムに関するこれまでの研究による知見をまとめ、今後の研究の方向を検討した。すなわち、腐食メカニズムに関して、BWR環境でのノジュラー腐食と金属組織との関連、PWR環境での腐食速度加速の原因、酸化膜の結晶構造と腐食速度、環境との関連、腐食と水化学との関連等について検討した。

特にPWR環境での腐食速度加速については未知要因が大きく、今後実験的研究の必要性は大きい。

料を被覆管とすることが必要である。こう考えれば、Nbなどの特定の合金元素がなぜ腐食速度を抑えるかについても調べることが必要となる。

(3) 酸化膜の照射損傷の様子。

中性子などの放射線による酸化膜の損傷は、酸化加速のメカニズムを考える上で当然考慮すべき因子である。この場合、照射材と非照射材の比較、照射および非照射環境での酸化の振る舞いを比較することがそれぞれ必要であり、したがって(1)項と同様、コールド試験のみならずホットセル内照射材試験、試験炉内照射キャプセル試験が必要である。

これらを対象とするに際し、以下の項目に注意を払う。

- ①アノード、カソードをとりまく環境（酸化膜、冷却水）中の水素の振る舞い。
- ②酸化膜をはさむ電位勾配と、合金成分、組織、アノード、カソード反応との相互作用。
- ③酸化被膜の半導体的性質と伝導度、イオン、電子などの電荷キャリアの移動の振る舞い。
- ④酸化被膜の酸素移動パス＝欠陥の形態、結晶構造、金属界面でのエピタキシー、応力分布。

まとめ

軽水炉燃料の高燃焼度化のためには耐食性に優れた被覆管を開発することが必要である。

このために、ジルカロイの腐食メカニズムに関するこれまでの研究による知見をまとめ、今後の研究の方向を検討した。すなわち、腐食メカニズムに関して、BWR環境でのノジュラー腐食と金属組織との関連、PWR環境での腐食速度加速の原因、酸化膜の結晶構造と腐食速度、環境との関連、腐食と水化学との関連等について検討した。

特にPWR環境での腐食速度加速については未知要因が大きく、今後実験的研究の必要性は大きい。

参考文献

- 1) 福田、青木:原子力工業 34(1988)7
- 2) Hillner E. : ASTM STP-633(1977)211
- 3) Garzarolli F. et al: ASTM STP-681(1977)
- 4) 浅田、他:原子力ハンドブック(1989)オーム社
- 5) Garzarolli F. et al:IAEA Specialists Meeting, mol (1981)
- 6) 三島、他:日本原子力学会誌 29(1987)90
- 7) Holzer R. and Stehle H. : Nuclear Fuel Performance, BNES Stratford-Upon-Avon (1985)
- 8) Ogata K. et al. : ASTM STP-1023(1989)291
- 9) Kuwae R. et al. : J. Nucl. Mater. 119(1983)229
- 10) Charquet D. et al. : ASTM STP-1023(1989)374
- 11) Bangaru N. V. et al. : ASTM STP-939(1987)341
- 12) Wang C. T. et al. : 9th Inter. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 13) Weidinger H. G. et al. : ASTM STP-939(1987)364
- 14) Garzarolli F. et al: ASTM STP-1023(1989)202
- 15) Andersson T. and Thorvaldsson T. : ASTM STP-939(1987)321
- 16) Jeong Y. H. and Rheem K. S. : 9th Inter. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 17) Ogata K. et al. :Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium-base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Portland, 1989
- 18) Yau T. L. et al. : 9th Inter. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 19) Cheng B. et al. : ASTM STP-939(1987)257
- 20) Cheng B. and Adamson R. B. : ibid. 387
- 21) Ramasubramanian N. :Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Portland, 1989
- 22) Marlowe M. O. et al. :ANS Topical Meeting on Fuel Performance, Orlando, 1985
- 23) Yang R. L. and Ozer O. :Int. Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, 1990
- 24) Woods K. N. et al. : ibid. 701
- 25) Garzarolli F. et al:EPRI NP-1472 (1980)
- 26) 三島、他:日本原子力学会誌 31(1989)1129
- 27) Kilp G. R. et al. : ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, 1991, p. 730

- 28) Cox B. : Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Portland, 1989, p. 167
- 29) Eucken C. M. et al. : ASTM STP-1023(1989)113
- 30) Harada M. et al. : 9th Int. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 31) Fuchs H. P. et al. : ANS-ENS Avignon(1991)p. 682
- 32) Gazarolli F. et al. : 9th Int. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 33) Anada H. et al. : ibid.
- 34) Isobe T. and Matsuo Y. : ibid.
- 35) Scheme J. H. et al. : ASTM STP-1023(1989)141
- 36) Thorvaldsson T. et al. : ibid. p. 128
- 37) Rudling P. et al. : ibid. p. 213
- 38) Wadman B. and Andren H. : 9th Int. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 39) Bradley E. R. and Perkins R. A. : IAEA, Portland, 1989, p. 101
- 40) Bychkov A. J. et al. : ibid. p. 134
- 41) Godlewski J. et al. : 9th Int. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 42) Gravie R. C. : J. Phys. Chem. 69(1965)196
- 43) Charlesworth D. H. : AIChE Sym. on Chem. Eng. Aspects of Reactor Coolant Systems(1969)
- 44) McDonald S. G. et al. : ASTM STP-824(1984)519
- 45) Garzarolli F. et al. : IAEA, Portland, 1989, p. 65
- 46) Bramwell I. L. et al. : 9th Int. Sym. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, 1990
- 47) Cox B., Wong Y. : ibid.
- 48) Billot P. and Robin J. C. : IAEA, Portland, 1989
- 49) Sheppard K. P. and Strasser A. A. : ibid.
- 50) Forsberg K. and Massih A. R. : ibid.
- 51) Pyecha T. D. et al. : ANS Topical Meeting, Orland(1985)
- 52) Cheng B. et al. : ANS-ENS Avignon(1991)p. 664
- 53) Garzarolli F. et al. : ANS Topical Meeting, Orland(1985)
- 54) Uchida M. : JAERI-M-92-131 (1991)
- 55) Bai J. et al. : ANS-ENS Avignon(1991)p. 233

- 56) Guedeney P. et al. : *ibid.*, p. 627
- 57) Hillner E. : ASTM STP551, (1974) pp. 449-462
- 58) Gazarolli F., Jorde D., Manzel R., Politano J. R. and Smerd P. G. : ASTM STP754(1982) pp. 430-449
- 59) Gazarolli F., Stehle H., Steinberg E. and Weidinger H. : ASTM STP 939 (1987) pp. 417-430
- 60) Cox B. : Oxidation of Zirconium and Its Alloys,
in "Advances in Corrosion Science and Technology" Vol. 5,
edited by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, New York (1976)
- 61) Cox B. : *J. Nucl. Mater.* 28 (1968) pp. 73-78
- 62) Ramasubramanian N., Preocanin N. and Ling V. : ASTM-STP 1023 (I) pp. 187-201
- 63) Inagaki M., Kanno M. and Maki H. :
Zairyo-to-Kankyo, 40, (1991) pp. 169-176 (in Japanese)
- 64) Bryner J. S. : *J. Nucl. Mater.* 82 (1979) pp. 84-101
- 65) Rosecrans P. M. : ASTM-STP 824 (1984) pp. 531-553
- 66) Kubo T. and Uno M. : 9th ASTM STP (19) pp.
- 67) Urquhart A. W., Vermilyea D. A. and Rocco W. A. :
J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology,
125(1978), pp. 199-204
- 68) Taylor D. F. : *J. Nucl. Mater.* 184(1991)p. 65-77
- 69) Warr B. D., Elmoselhi M. B., Newcomb S. B., McIntyre N. S. and Lichtenberger P. C. :
9th ASTM STP
- 70) Taylor D. F., Cheng B. and Adamson R. B. : pp. 27-35, IWGFPT/34,
Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium base Alloys in Water Reactor
Environments, IAEA, Portland, 1989
- 71) Strasser A. A. and Andrews M. G. : *ibid.* pp. 88-98
- 72) Johnson Jr. A. B. : *ibid.* pp. 107-120
- 73) Almarshad A. I. A. : *J. Nucl. Mater.* 183(1991) pp. 186-194
- 74) Billot P. and Robin J. C. : pp. 173-179, IWGFPT/34,
Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium base Alloys in Water Reactor
Environments, IAEA, Portland, 1989
- 75) Franklin D. G. : ASTM STP 754 (1982) pp. 235-270
- 76) Gazarolli F., Dewes P., Maussner G. and Basso H. :
ASTM STP 1023 (1989) pp. 641-657
- 77) Griffith M., Gilbert R. W. and Fidleris V. : ASTM STP 1023 (1989) pp. 658-677
- 78) Matsuo Y. : ASTM STP 1023 (1989) pp. 678-691

Table 1 ジルカロイ被覆管の成分

(JIS H4751-1981)

元 素		ジルカロイ-2 Zr TN802D	ジルカロイ-4 Zr TN804D
合 金 成 分 (%)	Sn	1.20~1.70	1.20~1.70
	Fe	0.07~0.20	0.18~0.24
	Cr	0.05~0.15	0.07~0.13
	Ni	0.03~0.08	—
	(Fe,Cr,Ni合計)	0.18~0.38	0.28~0.37
不 純 物 (ppm)	Al	≤ 75	≤ 75
	B	≤ 0.5	≤ 0.5
	Cd	≤ 0.5	≤ 0.5
	C	≤ 270	≤ 270
	Co	≤ 20	≤ 20
	Cu	≤ 50	≤ 50
	Hf	≤ 100	≤ 100
	H	≤ 25	≤ 25
	Mn	≤ 50	≤ 50
	Ni	—	≤ 70
	N	≤ 80	≤ 80
	Si	≤ 120	≤ 120
	Ti	≤ 50	≤ 50
	W	≤ 100	≤ 100
	U	≤ 3.5	≤ 3.5

Table 2 BWR一次冷却水の水質管理基準例⁴⁾

項 目		管理目標値	基準値	制限値
原 子 炉 水	(a) 導電率 (25°C) [μS/cm]	—	1.0 以下	10 以下 (1 以上 10 未満は <2 週間/年)
	(b) 塩素 (Clとして) [ppm]	—	0.1 以下	0.5 以下 (0.1 以上 0.5 未満は <2 週間/年)
	(c) pH (25°C)	—	5.6~8.6	5.6 以下、8.6 以上は 24 時間以内
	(d) シリカ (SiO ₂ として) [ppm]	1 以下	5 以下	—
	(e) ホウ素 (BO ₃ として) [ppm]	1 以下	50 以下	—
	(f) 不溶解物 (0.45 μm フィルタに捕集されるもの) [ppm]	0.5 以下	10 以下	—
	(g) 溶存酸素 (O ₂ として) [ppm]	0.4 以下	—	—
給 水	(a) 導電率 (25°C) [μS/cm]	—	0.1 以下	—
	(b) 塩素 (Clとして) [ppb]	—	1 以下	—
	(c) pH (25°C)	—	6.5~7.5	—
	(d) シリカ (SiO ₂ として) [ppb]	—	10 以下	—
	(e) 金属不純物 [ppb]	—	15 以下	—
	(f) 溶存酸素 (O ₂ として) [ppb]	—	20~200	—

Table 3 1次冷却設備水質仕様⁴⁾

分析項目	単位	基準値	制限値	実績値
pH	at 25°C	42~10.5 ^{*1}		
導電率	μS/cm at 25°C	1~40 ^{*1}		
ほう素	ppm	0~4,000 ^{*2}		
塩化物イオン	ppm	≤0.05	≤0.15	<0.05
ふっ化物イオン	ppm	≤0.05	≤0.15	<0.05
溶存酸素	ppm	≤0.005	≤0.1	<0.005
溶存水素	cc-STP/kg-H ₂ O	25~35	≥15 ≤50	~30
リチウム	ppm	0.2~2.2		
濁度	ppm	≤1.0		<0.1

*1 : B-Li 系の各濃度の組合せによって決まる。

*2 : プラント運転状況により変化する。

Table 4 Summary of Strip Alloy Oxide Microstructures 39)

Sample	Alloy	Autoclave Inner Layer		Outer Layer	
		Temp/Time °C/Hours	Max. Grain Size, nm	Crystal* Structure	Max. Grain Size, nm
12.1	Zr-4	429/144	15	T	120
12.3	Zr-4	475/24	15	T, (M)	140
44.1	Zr-4	429/144	15	M, T	120
44.3	Zr-4	475/24	20	M, T	120
93.1	Zr-2	429/144	50	M, T	150
93.3	Zr-2	475/24	60	M, T	180
92.1	Zr-2.1Nb	429/144	20	M, T	120
92.3	Zr-2.1Nb	475/24	--	M, (T)	120

*M = monoclinic, T = tetragonal. Major phase listed first.
() denotes very low diffraction intensity.

Table 5 EFFECT OF DIFFERENT IMPURITIES ON OUT-OF-PILE CORROSION OF ZIRCALOY AT PWR 45)

Species	Effect on Corrosion	Critical Concentration
Fluorides	increases	> 10 ppm F ⁻
Chlorides	moderate increase at 40 ppm Cl ⁻	
Chromates	moderate increase	> 10 ppm CrO ₄ ⁼
Sulfates	no or only slight increase at 200 ppm SO ₄ ⁼	
Nitrates	no or slight decrease at 80 ppm NO ₃ ⁻	
Cation-Resin	moderate increase 20 Vol. %	
Anion-Resin	no or only slight effect at 20 Vol. %	
Cr ₂ O ₃	shorter time to transition at 20 Vol. %	
NiO,NiFe ₂ O ₃	slightly shorter time to transition at 20 Vol. %	
Fe ₃ O ₄	no effect at 20 Vol. %	

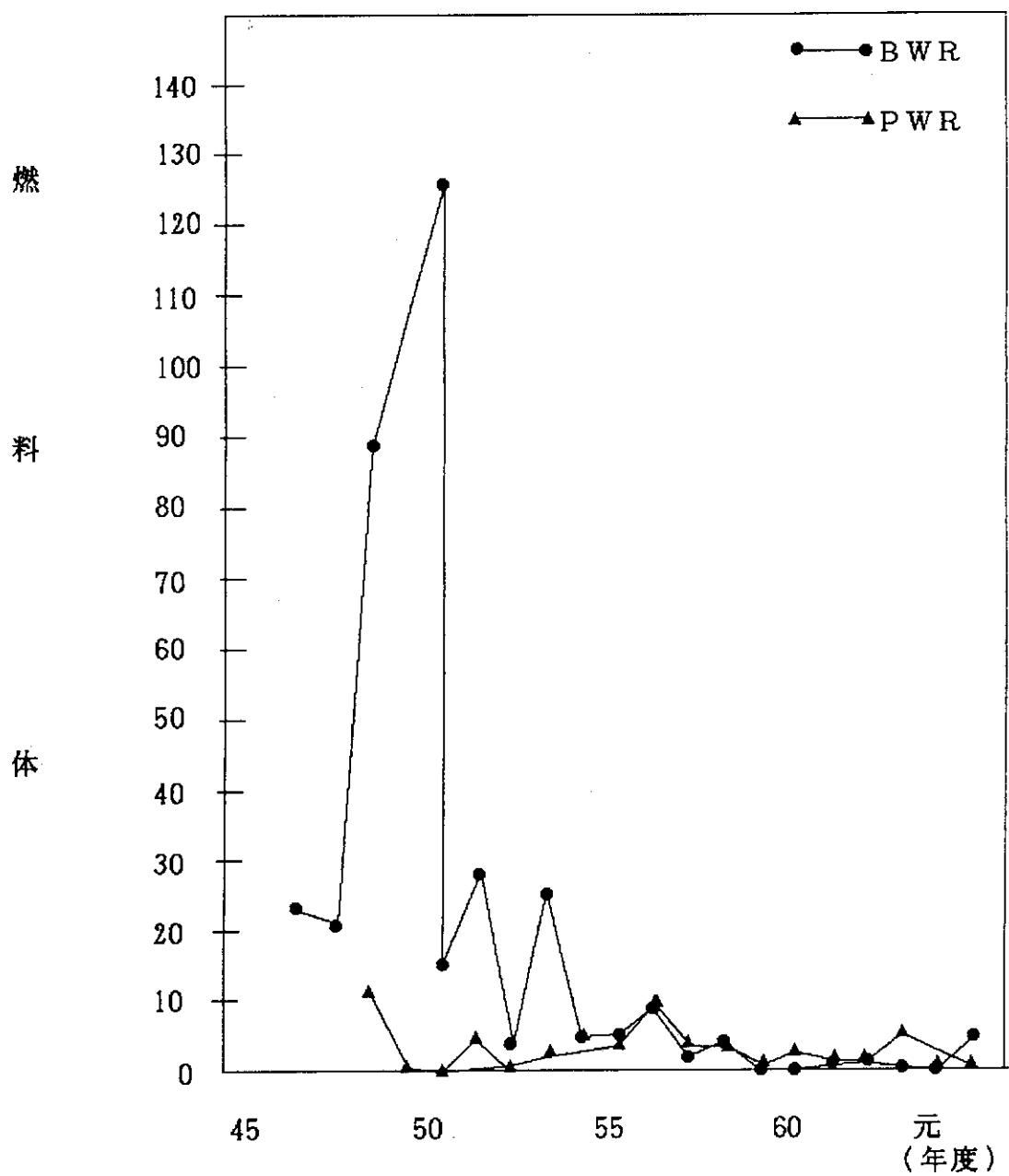


Fig. 1 日本の発電炉で定期検査におけるシッピングにより漏洩の疑いのある燃料として取り出した実績
(原子力発電運転年報による)

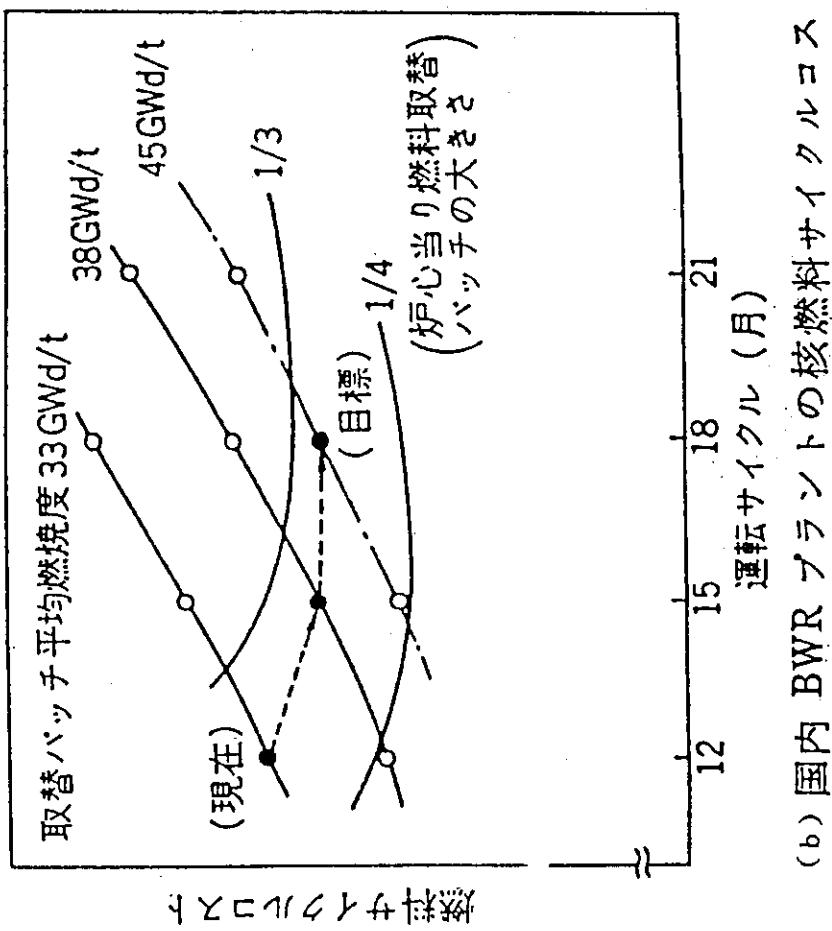
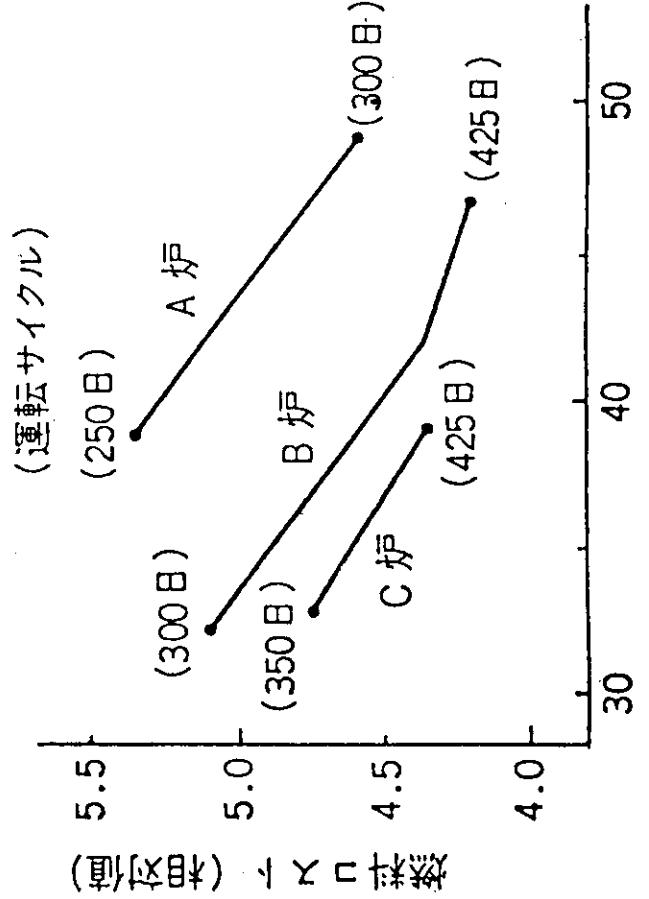


Fig. 2 燃料サイクルコスト 1)

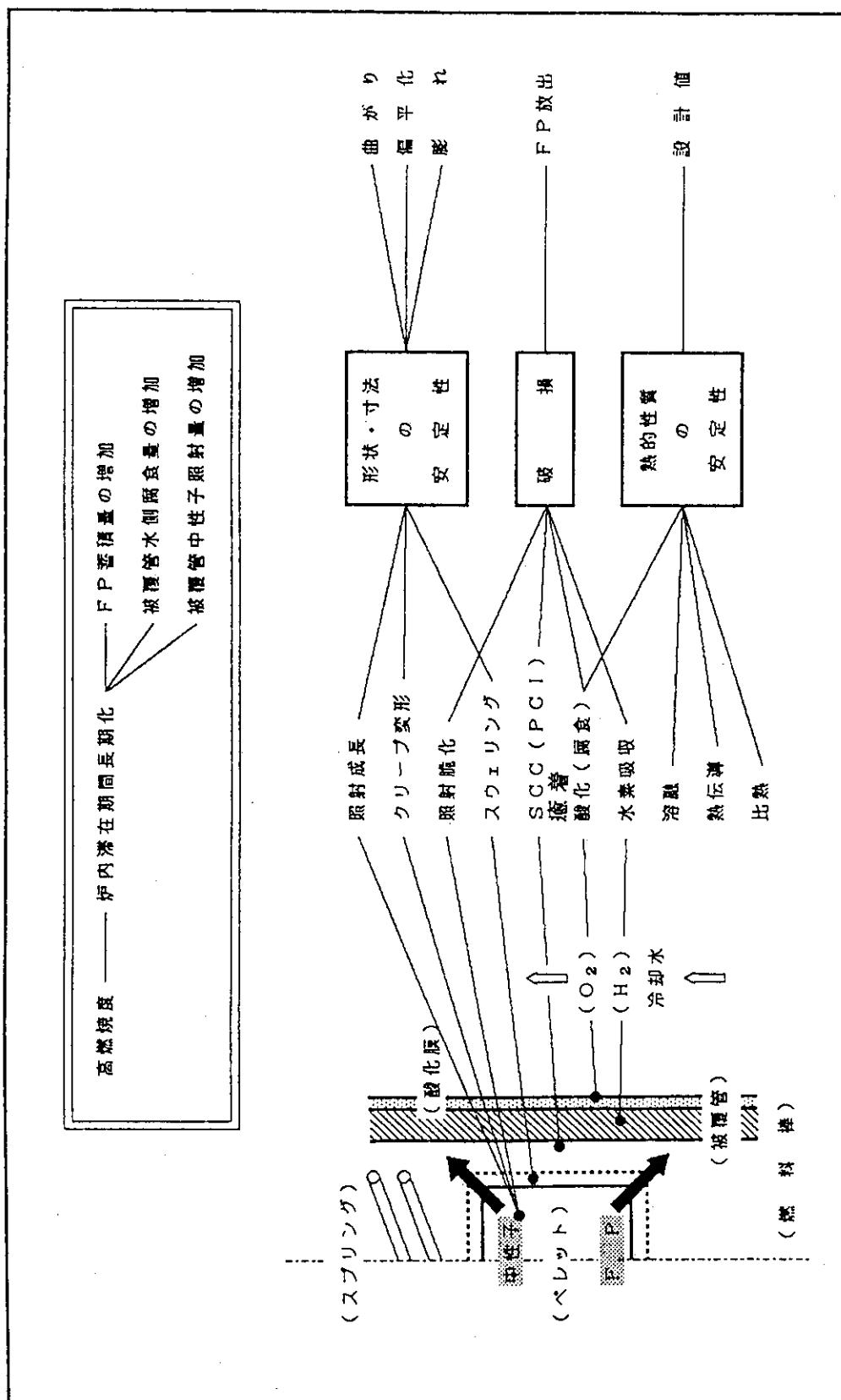
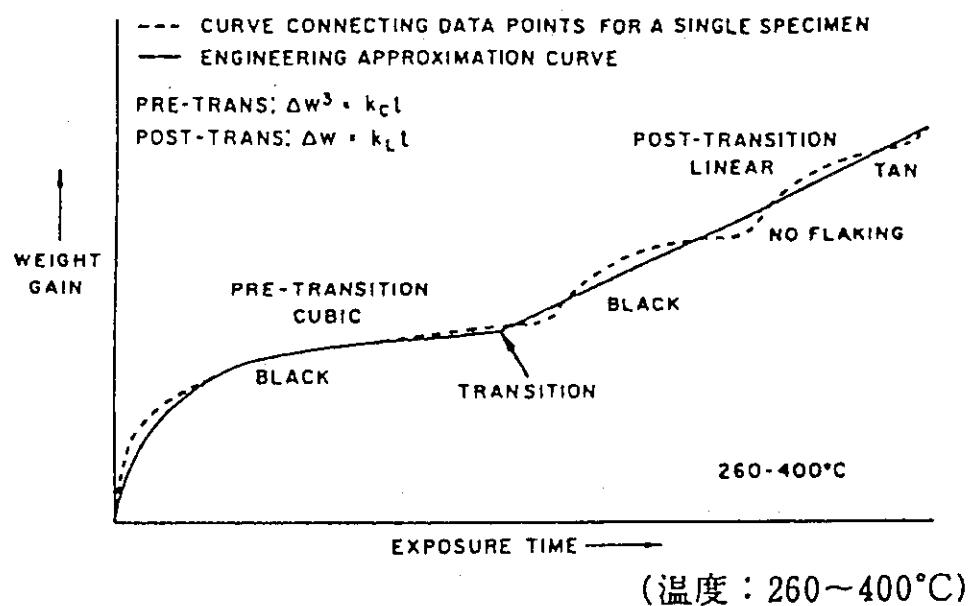
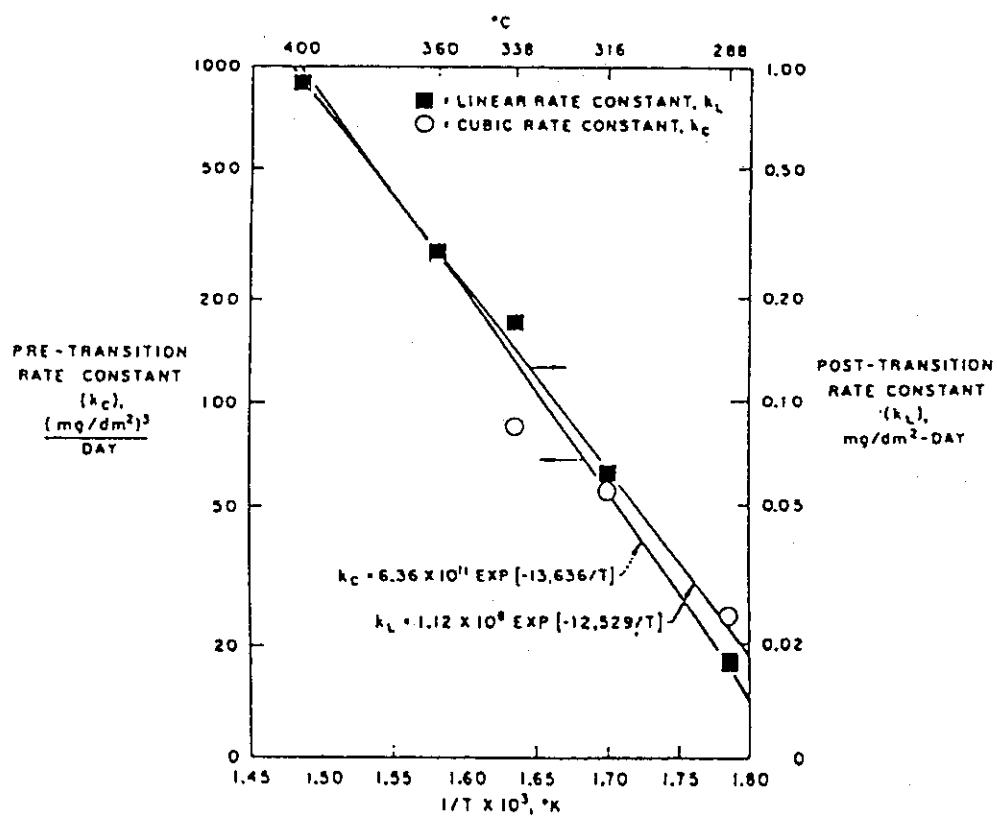


Fig. 3 高燃焼燃料における現象

Fig. 4 ジルカロイー2とジルカロイー4の腐食増量曲線²⁾Fig. 5 腐食速度定数の温度依存性³⁾

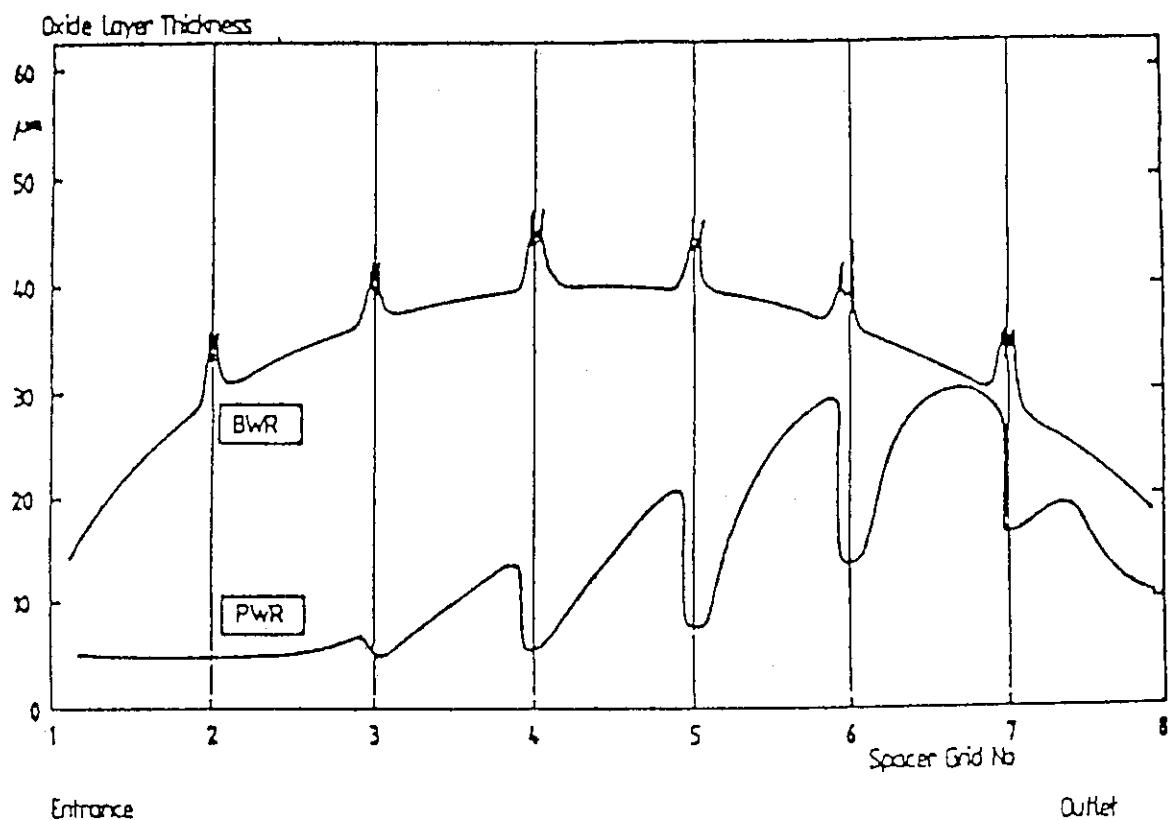


Fig. 6 PWR および BWR 燃料棒の軸方向酸化膜厚さ分布⁵⁾

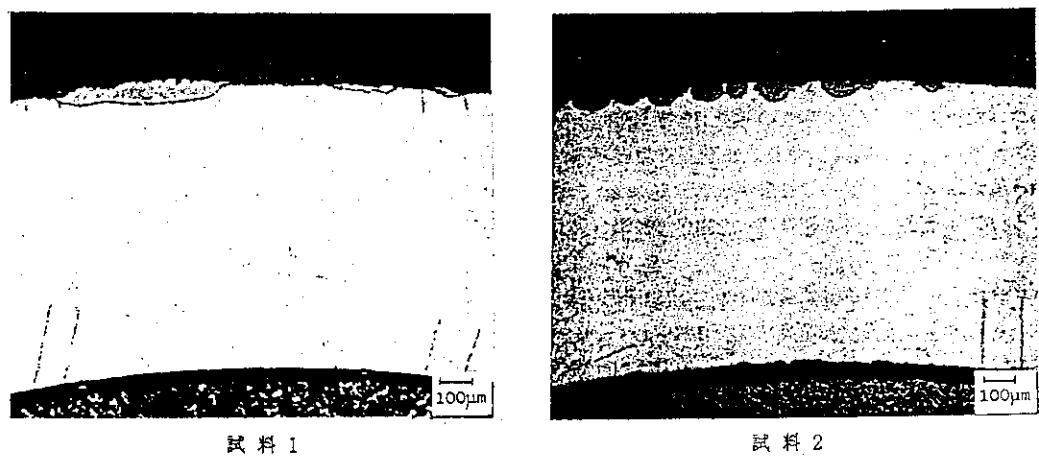


Fig. 7 被覆管酸化膜の金相写真(ノジュラーコロージョン部分)⁶⁾

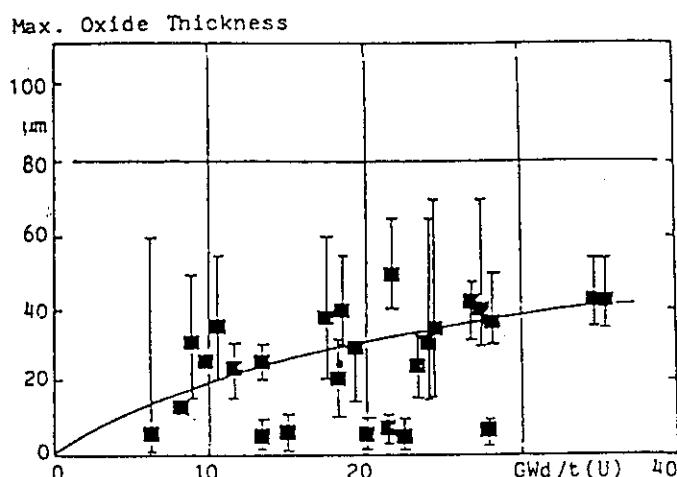
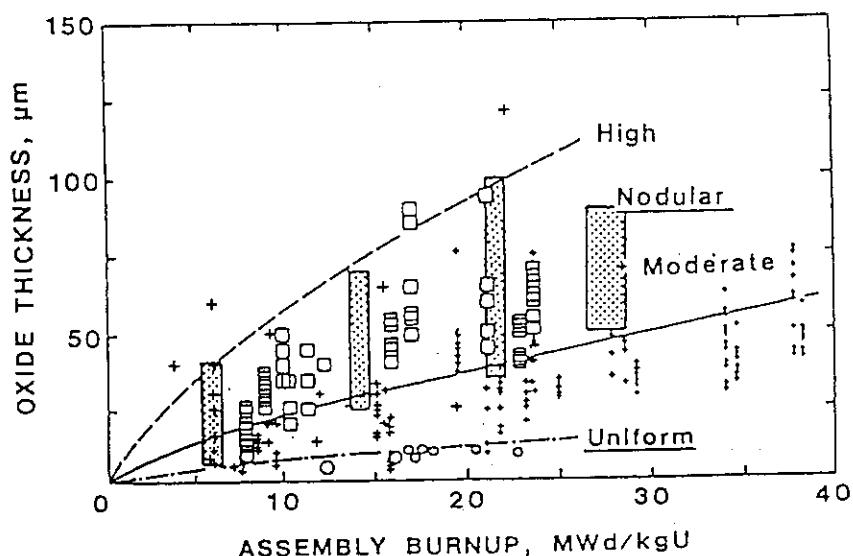


Fig. 8 Oxide layer thickness on BWR fuel rods
(in the core centre, uniform and nodular)⁷⁾



KWU*		JAPAN	
○	Reactor B	■	Proving Test on the
+	Reactors A, C, D, Y	■	Reliability for BWR
□	Reactors E, G	■	8×8 Fuel Assemblies
(Average Lift-off)		(Measured by Metallography)	

* : Garzarolli, F. and Stehle, H., Behavior of Core Structural Materials in Light Water Cooled Power Reactors, presented at IAEA International Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Stockholm, Sweden, 15-19 Sept., 1986.

Fig. 9 BWR fuel nodular corrosion data.⁸⁾

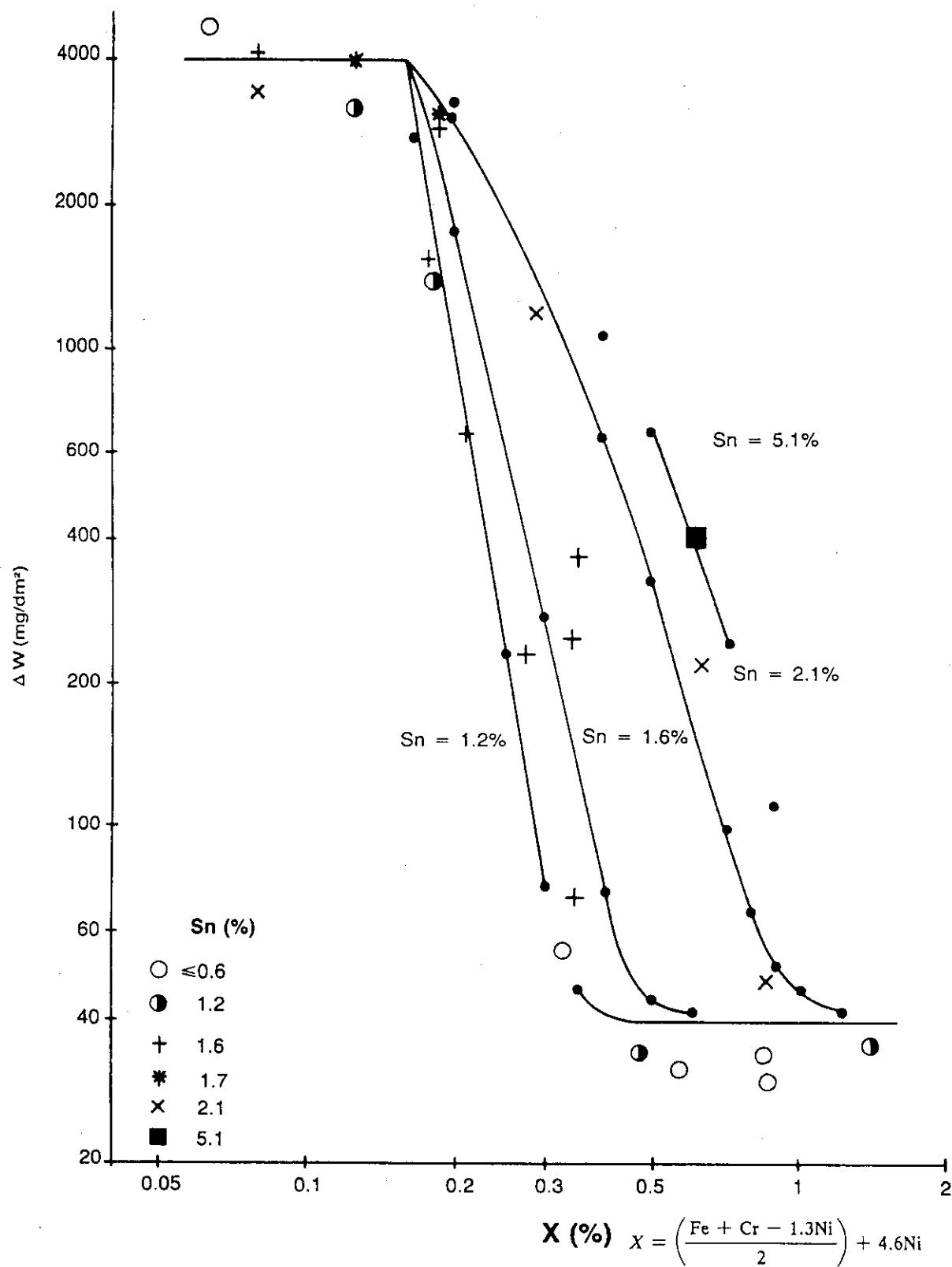
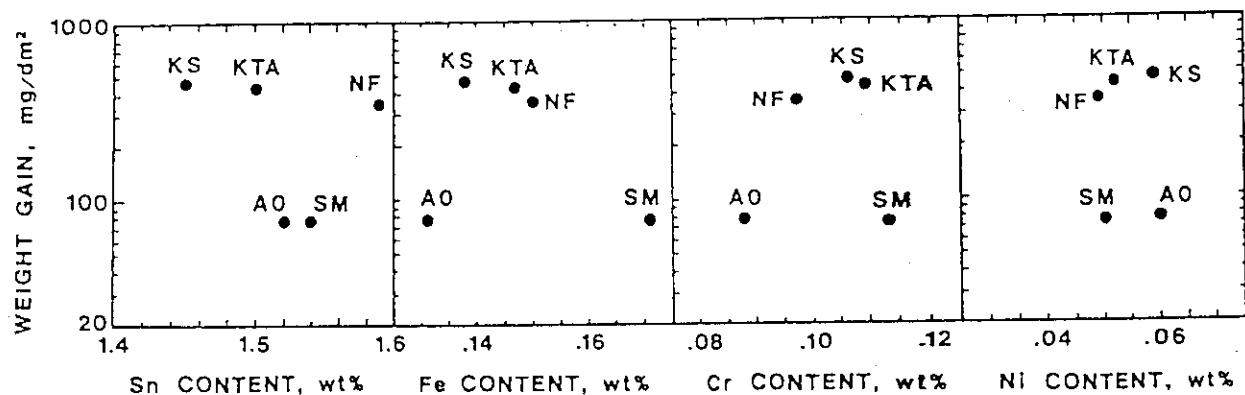
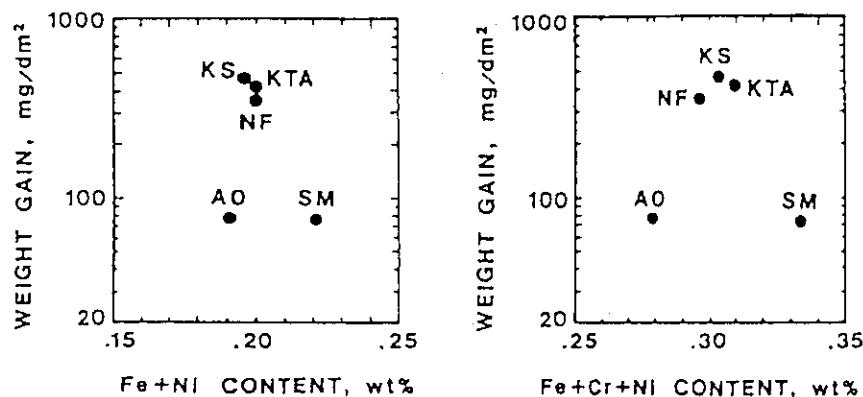


Fig. 10 Nodular corrosion weight gain, ΔW , from static autoclave tests versus Parameter X for various Sn contents in α -annealed Type III material.¹³⁾



(a) —Weight gains by 410°C/510°C two-step corrosion tests plotted against contents of alloying elements.



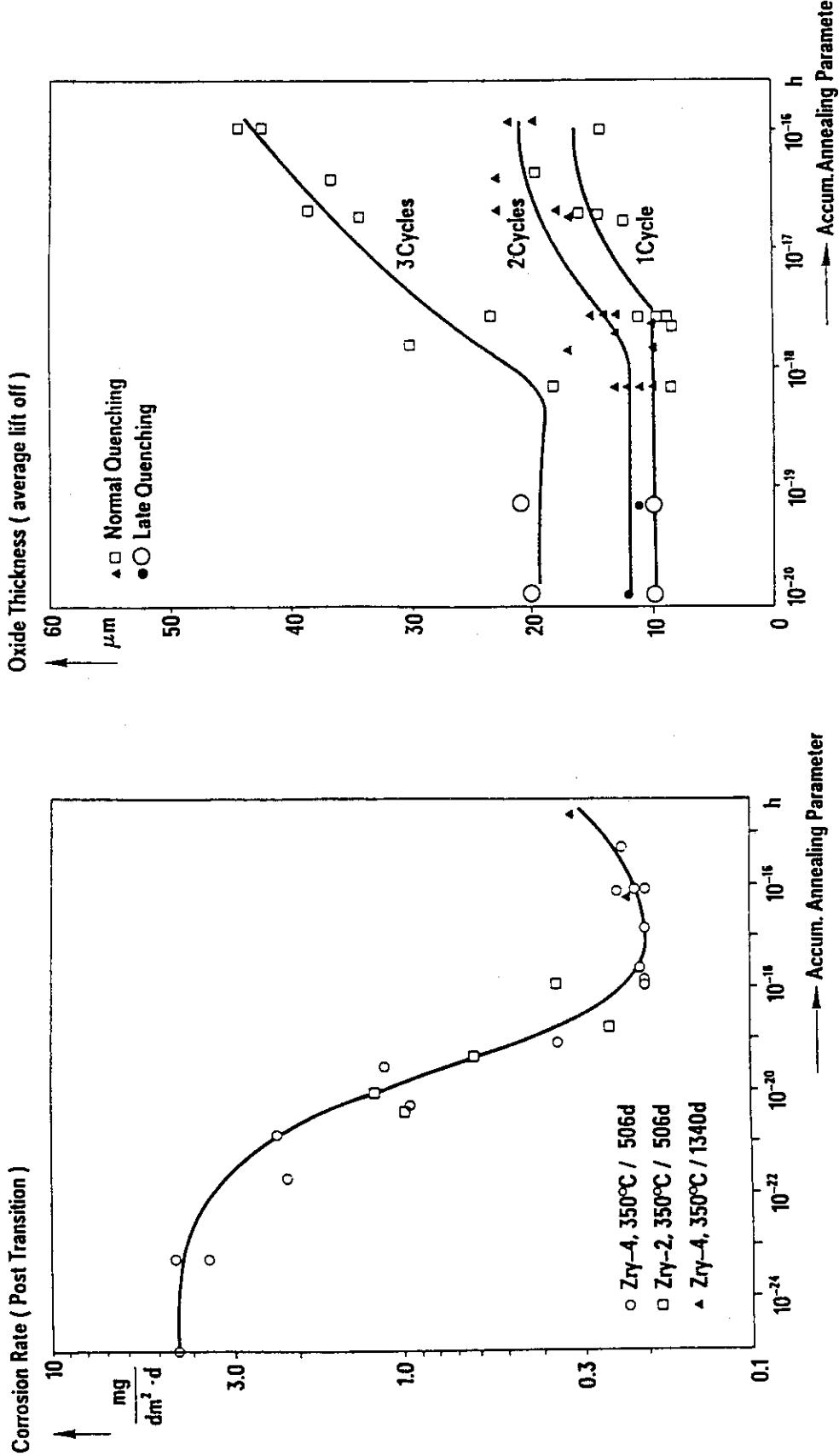
(b) Weight gains by 410°C/510°C two-step corrosion tests plotted against contents of Fe + Ni + Cr + Ni.

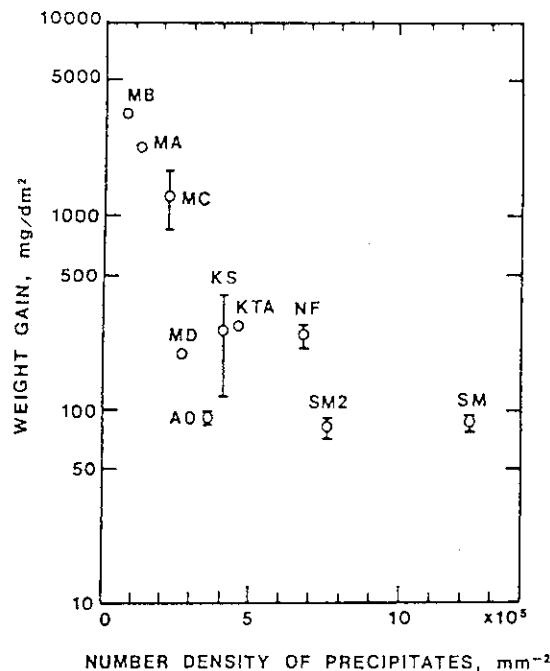
Chemical composition of the materials tested.

Specimen Identification	Alloying Elements, wt%				Gas Elements, ppm		
	Sn	Fe	Cr	Ni	O	N	H
MA*	1.55	0.16	0.11	0.06	1130	37	17
MB*	1.63	0.16	0.13	0.06	1090	37	16
MC*	1.46	0.14	0.10	0.05	1110	35	14
MD*	1.47	0.15	0.11	0.05	1110	36	16
AO	1.52	0.13	0.09	0.06	1510	22	...
KS	1.45	0.14	0.11	0.06	1310	46	...
KTA	1.50	0.15	0.11	0.05	1120	43	...
NF	1.59	0.15	0.10	0.05	1130	40	...
SM	1.54	0.17	0.11	0.05	1070	38	...

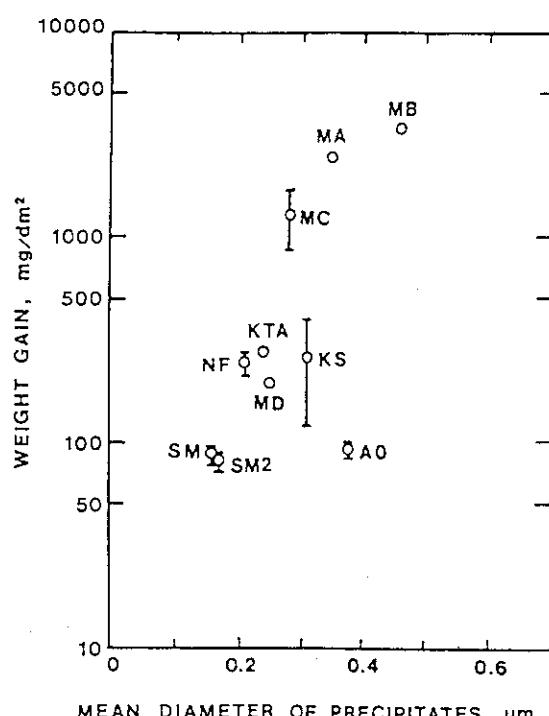
* Average values of ingot analyses (from mill certificates).

Fig. 11 合金元素含有量と重量増の関係⁸⁾

Fig. 12 累積焼鈍パラメータと酸化速度、酸化膜厚の関係¹⁴⁾



(a) —Weight gains by 410°C/510°C two-step corrosion tests plotted against number density of precipitates.



(b) —Weight gains by 410°C/510°C two-step corrosion tests plotted against mean diameter of precipitates.

Fig. 13 析出物と重量増の関係⁸⁾

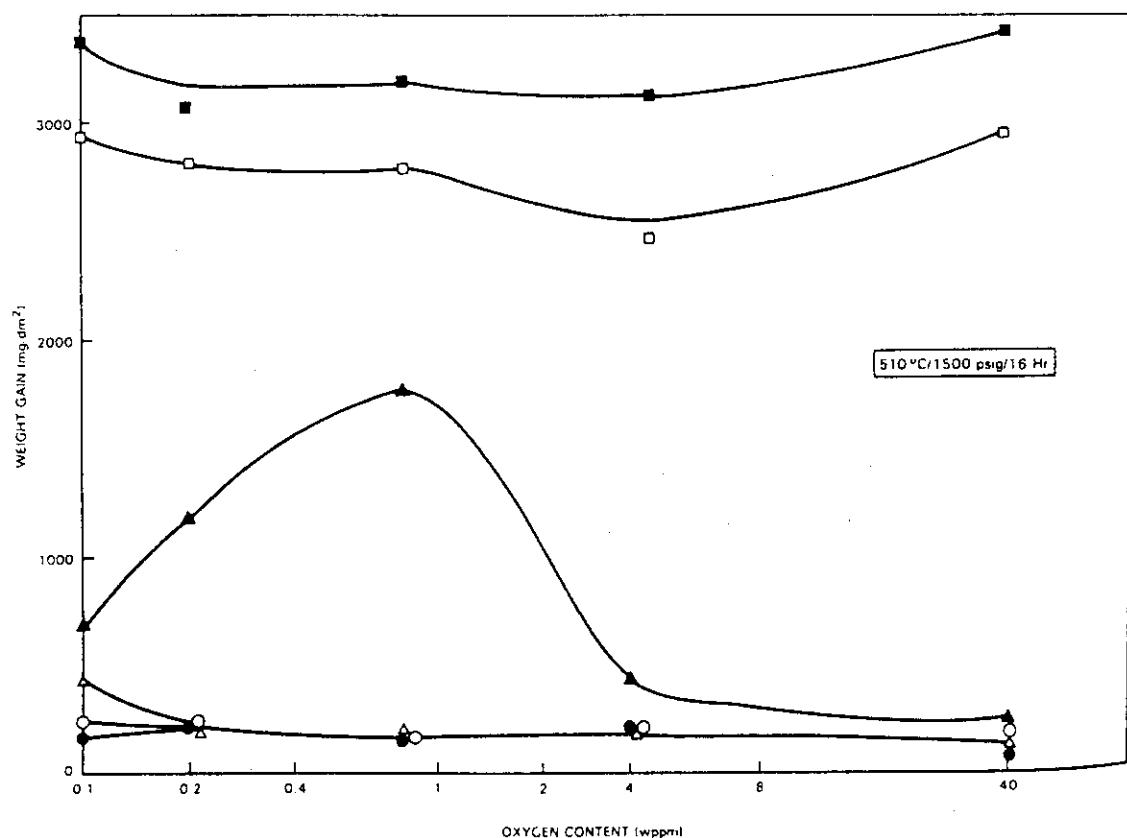
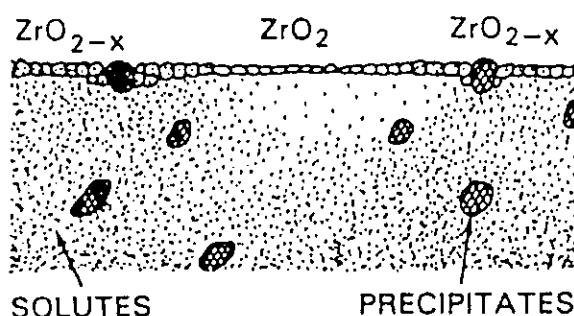
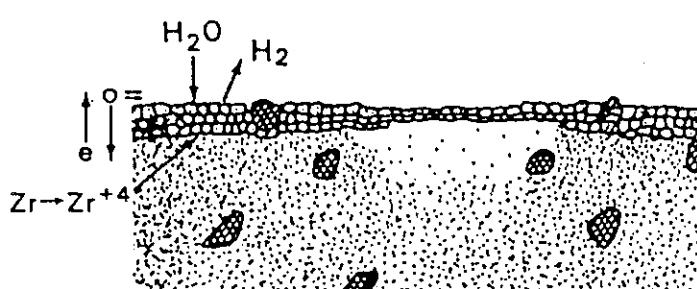


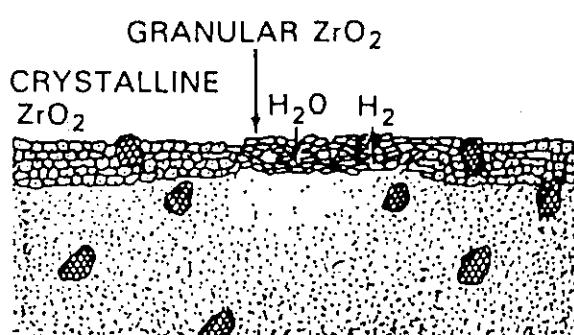
Fig. 14 Weight gains of Zircaloy-2 samples as a function of oxygen content in tests performed at 510°C, 1500 psig(102 bars) for 16 h.¹⁹⁾



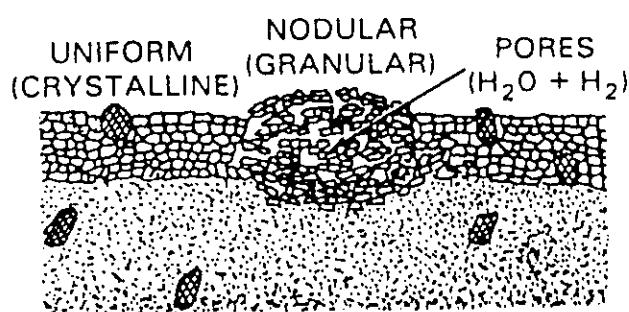
Step (a) Formation of initial uniform oxide, ZrO_2 or ZrO_{2-x}



Step (b) Thickening of initial uniform oxide

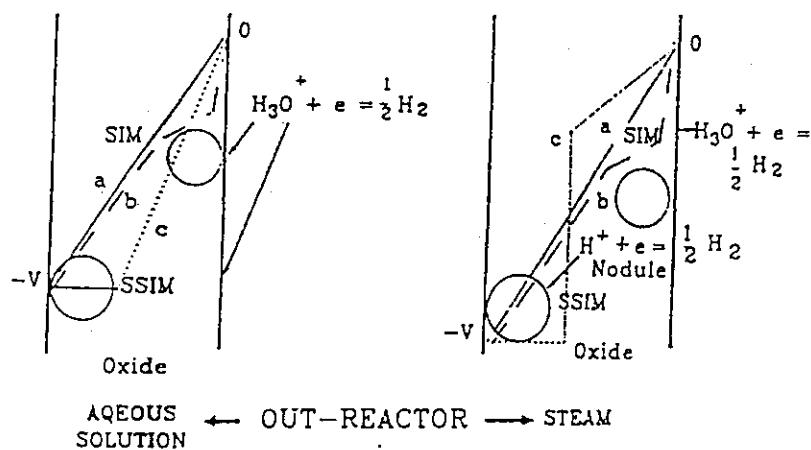


Step (c) Rupture of near stoichiometric ZrO_2 leading to direct access of H_2O to the interface.

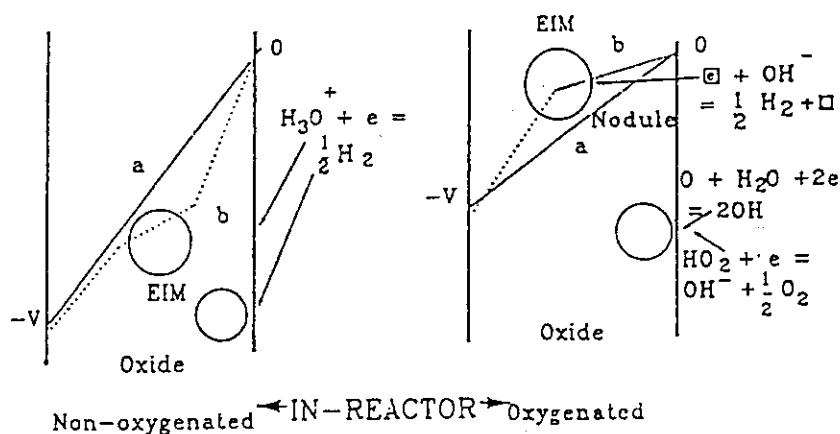


Step (d) Repetitive formation and rupture of ZrO_2 leading to highly porous, granular ZrO_2 , which retains corrosion hydrogen and prevent repassivation of the metal surface.

Fig. 15 Schematic showing the steps leading to the nucleation of nodular oxide on Zircaloy.²⁰⁾

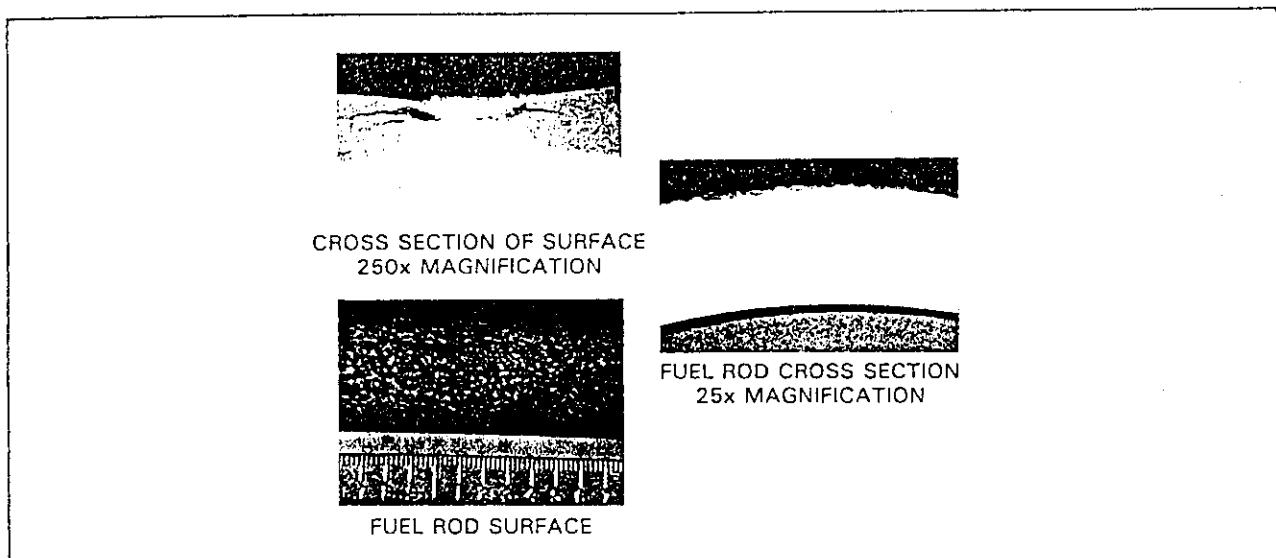


(a) . Potential drops hypothetical, in the corrosion films under steady state conditions of corrosion out-reactor in aqueous solutions and steam; a) in the oxide on the alloy matrix, b) in the oxide on the matrix and surface intermetallics (SIM) and c) in the oxide on the matrix and subsurface intermetallics (SSIM).

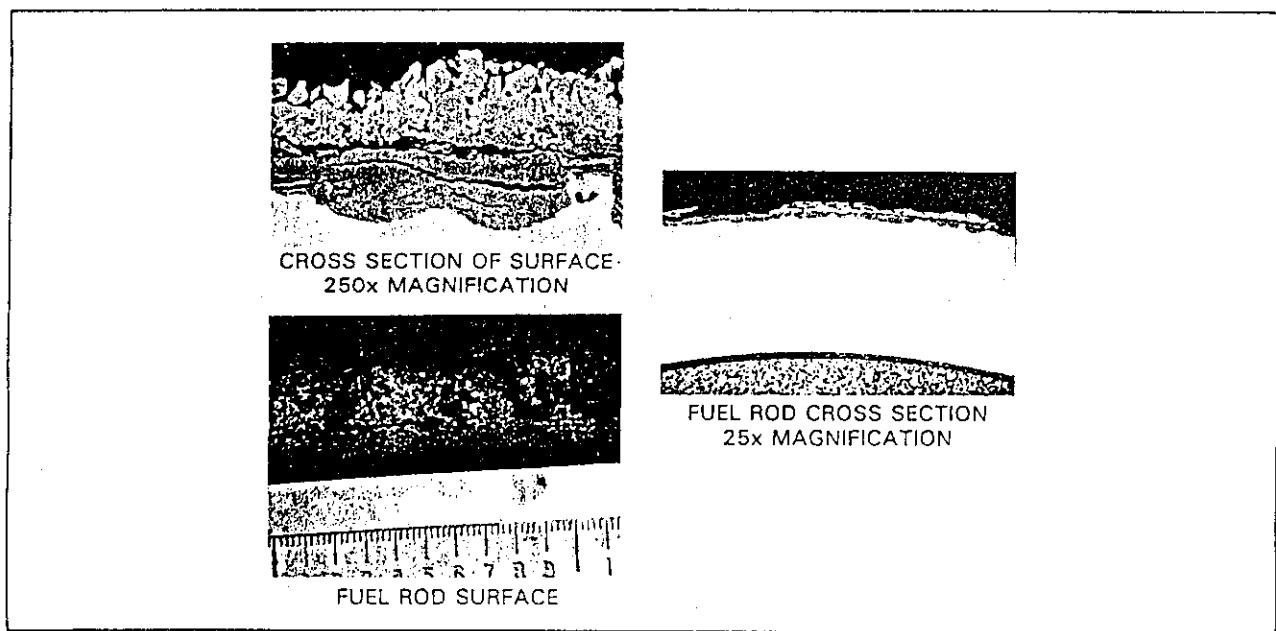


(b) . Potential drops, hypothetical, in the corrosion films during corrosion in-reactor under oxygenated and non-oxygenated conditions; a) in the oxide on the alloy matrix and b) in the oxide on the matrix and embedded intermetallics (EIM).

Fig. 16 炉外及び炉内における電位 (仮想)²¹⁾



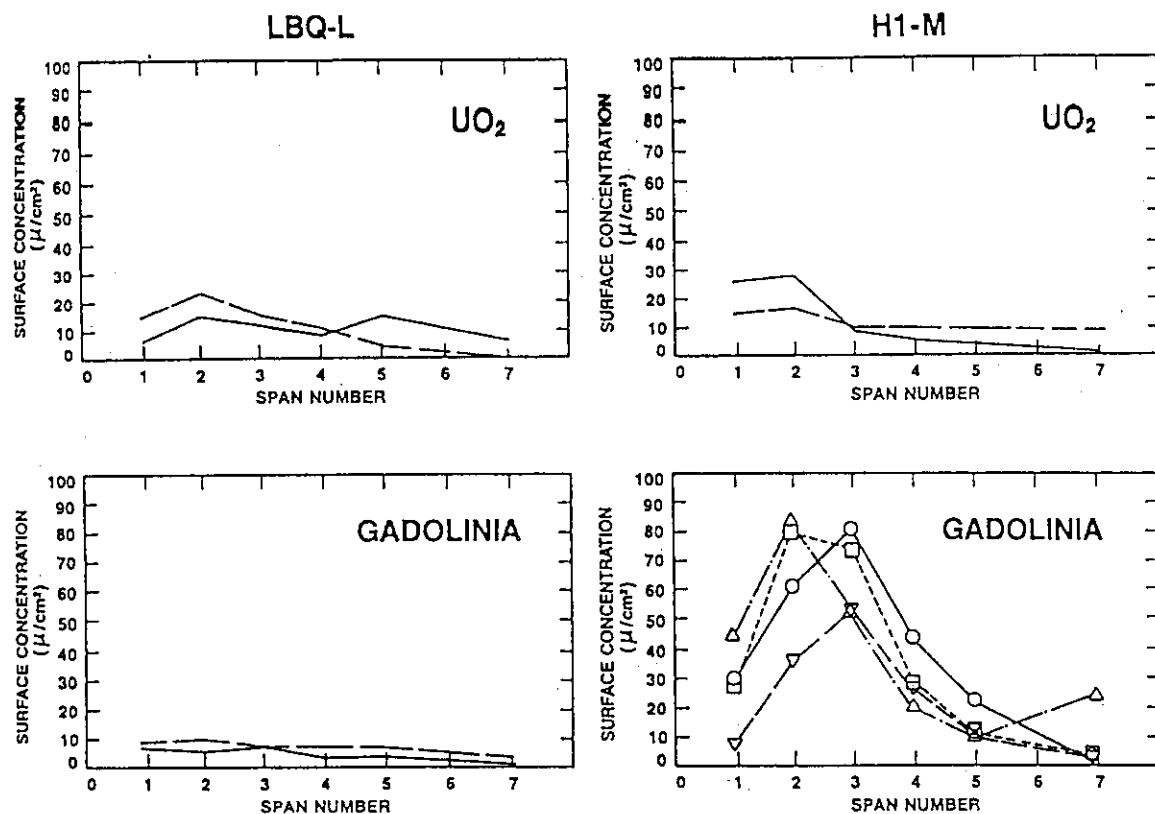
(a) Nodular Corrosion and Scale-Type of Crud Deposit Between Nodules



(b) Crud and Oxide (Formerly Nodular on CILC Damaged Fuel Rod)

Fig. 17 Crud と ノ ジ ュ ラ ー 腐 食²²⁾

COPPER CONCENTRATION IN ADHERENT CRUD SAMPLES (HATCH 2)



COPPER VS. ZIRCONIUM CONCENTRATION IN ADHERENT CRUD SAMPLES (HATCH 2)

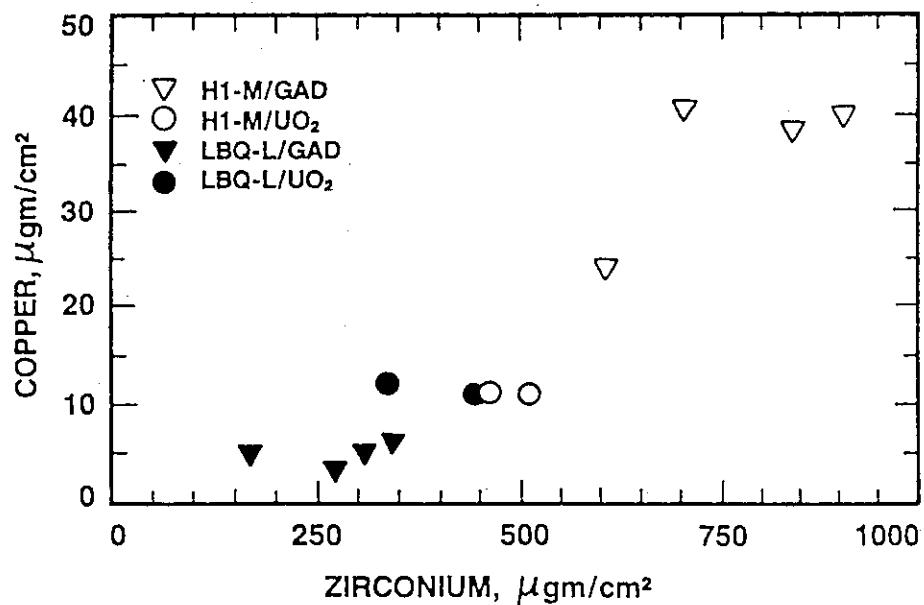
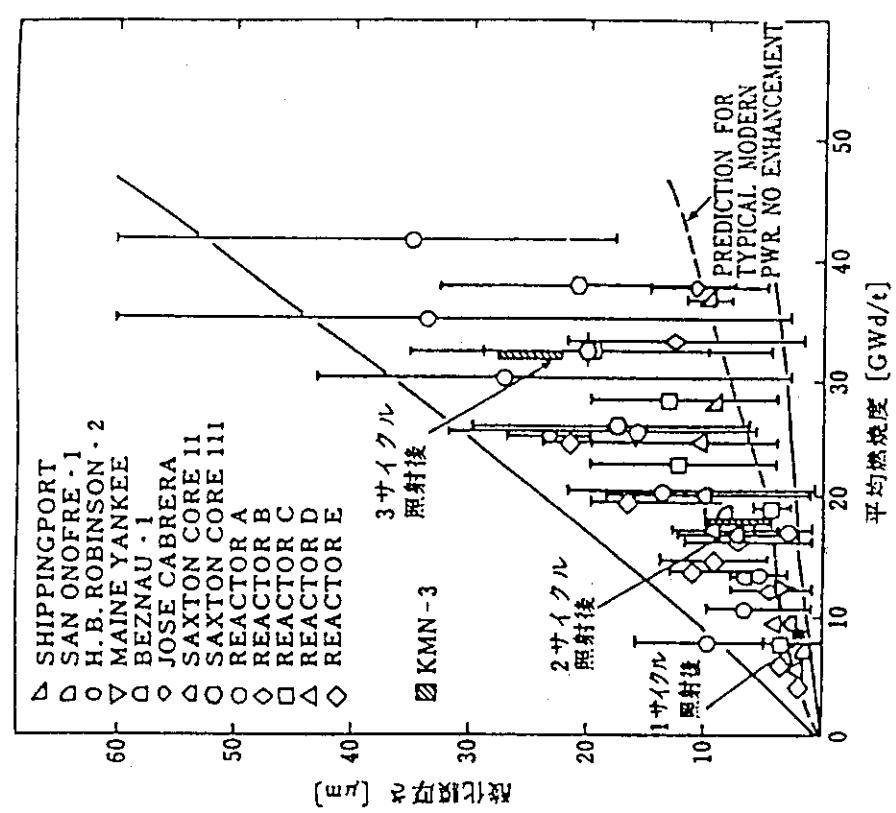
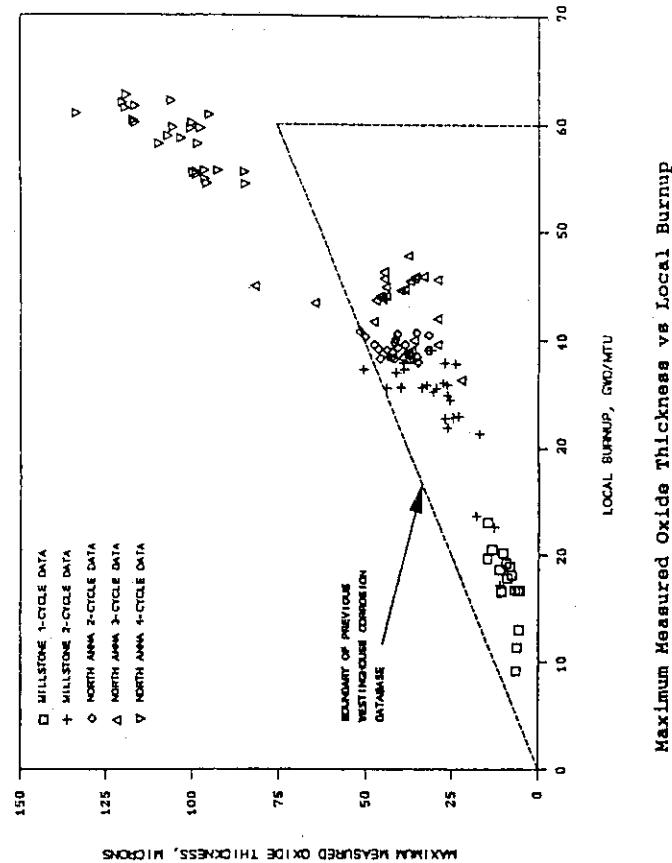
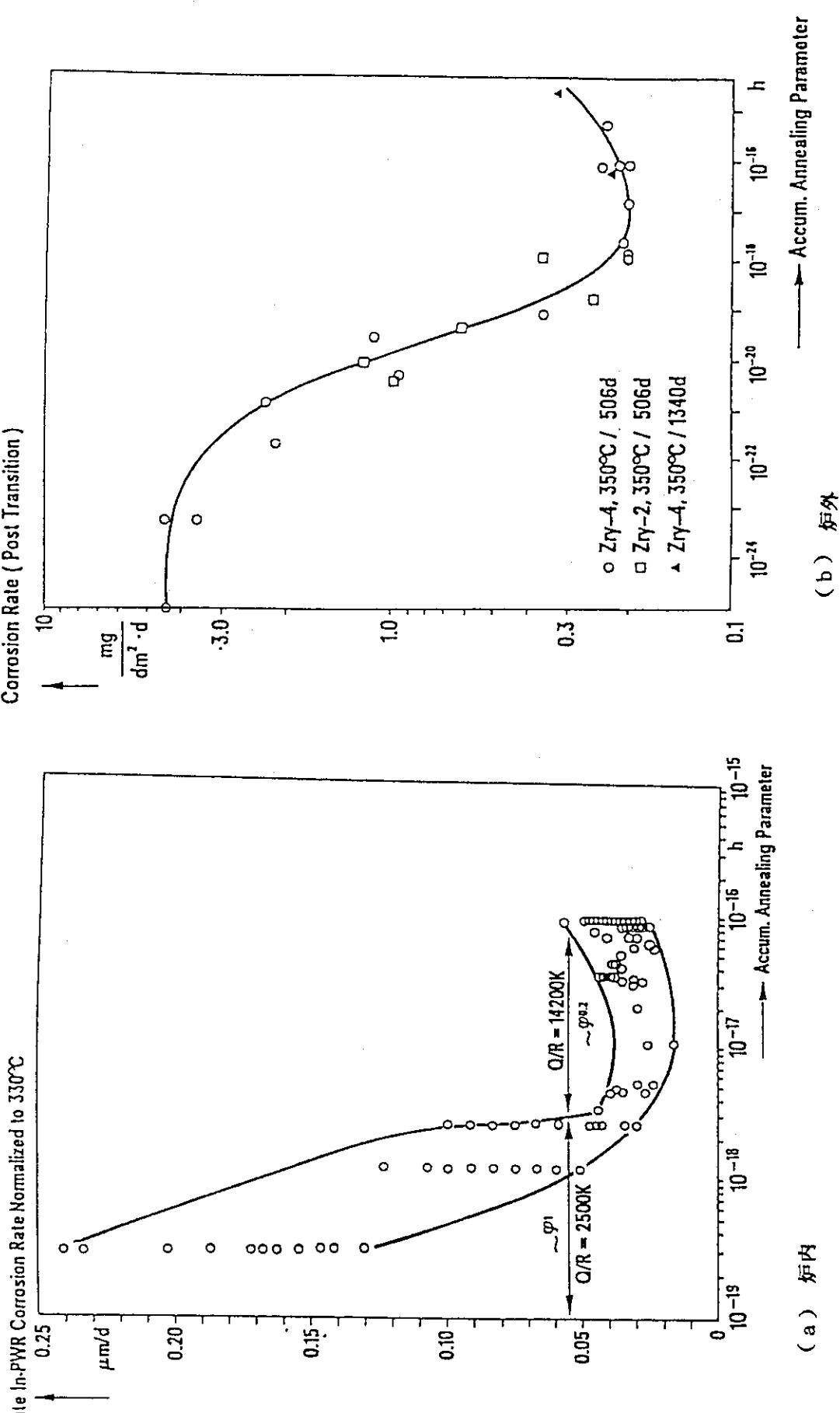


Fig. 18 Crudと銅の分析²⁴⁾

Fig. 19 燃料棒平均燃焼度と酸化物被膜厚さの関係^{25),26)}Fig. 20 燃料棒外面酸化膜厚さの燃焼度依存性²⁷⁾

Fig. 21 累積焼純パラメータと酸化速度、酸化膜厚の関係¹⁴⁾

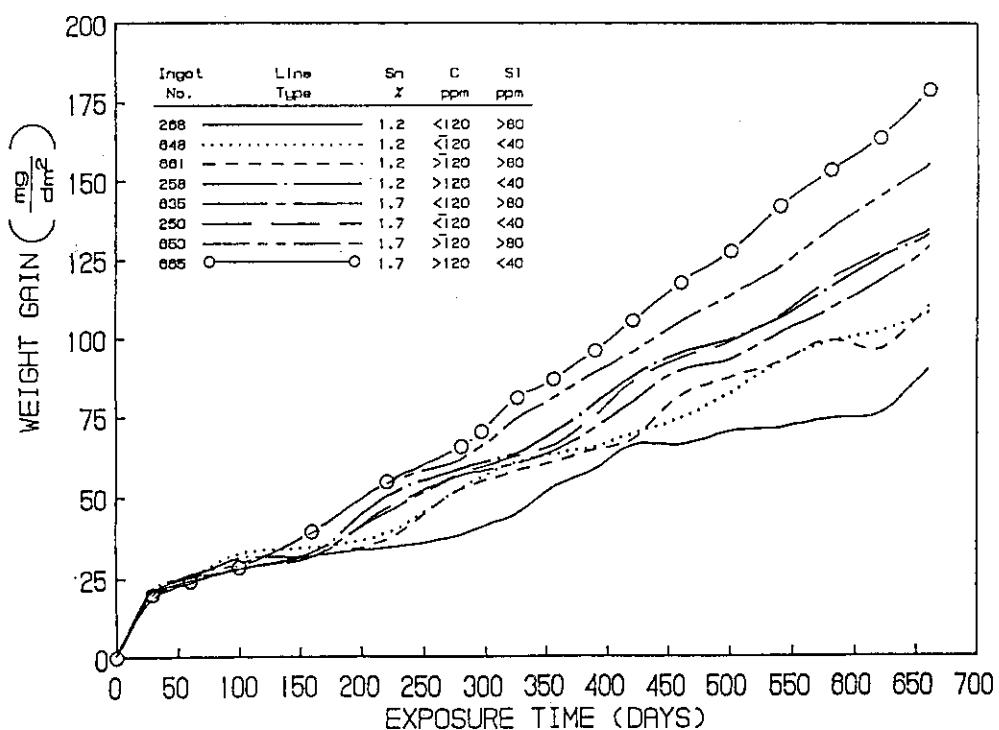
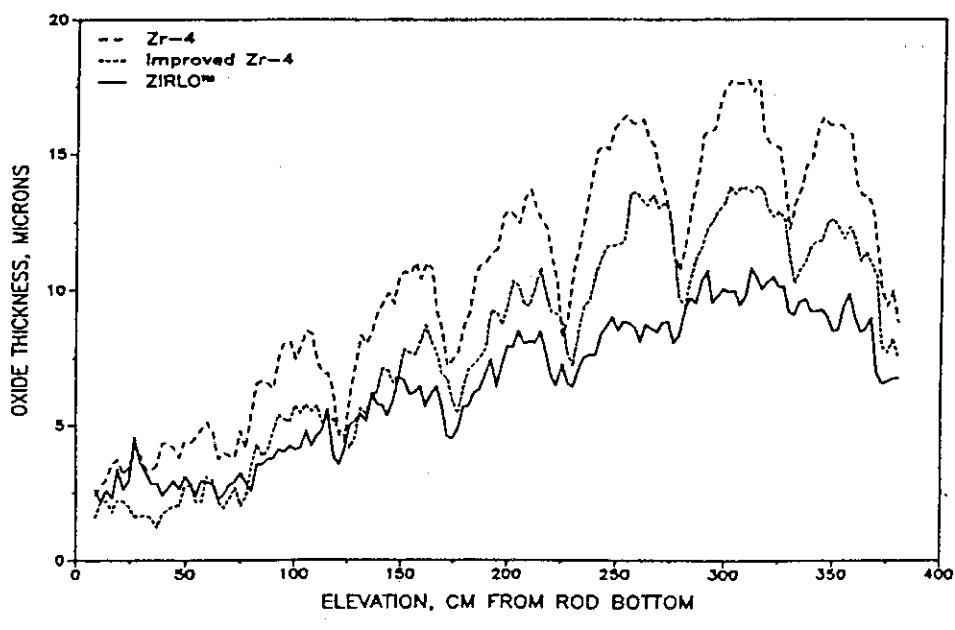


Fig. 22 EFFECT OF COMPOSITION ON CORROSION OF Zry-4 AT 350°C
(TYPE I MATERIAL)²⁹⁾



North Anna Corrosion Measurement Results

Fig. 23 改良ジルコニウム基合金被覆燃料の外面酸化膜厚さの軸方向分布²⁷⁾

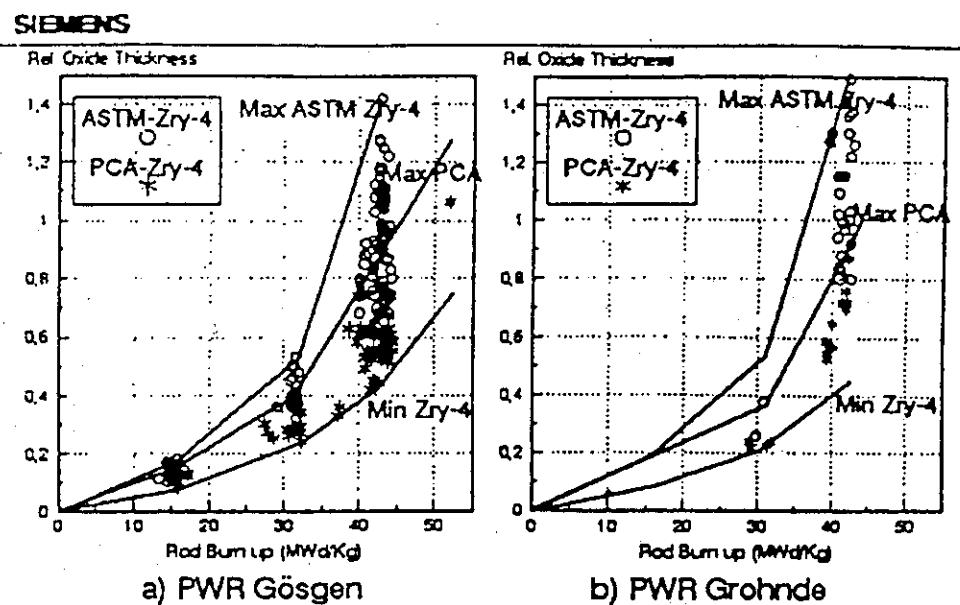


Fig. 24 Corrosion Optimization of Zircaloy Cladding. Status of Experience^{31), 32)}
(Fuel Rods with Similar Power History)

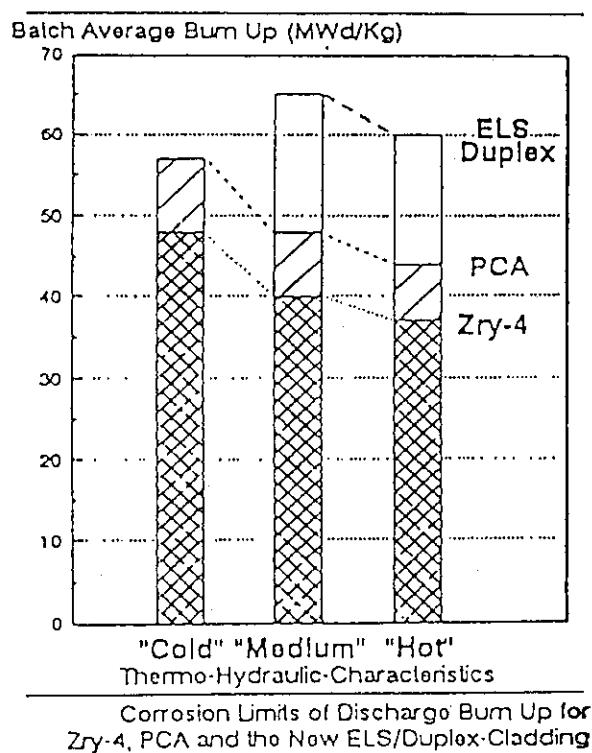


Fig. 25 Zry-4, PCA, ELS / DUPLEX の取出燃焼度における腐食限界^{31), 32)}

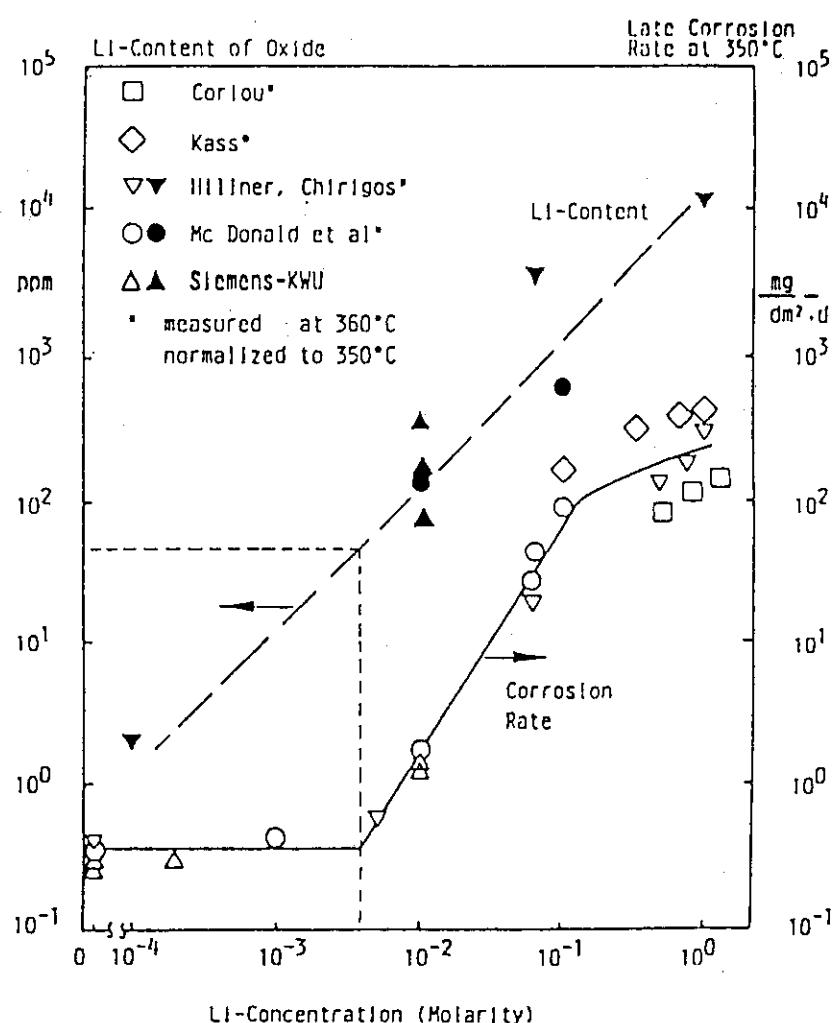
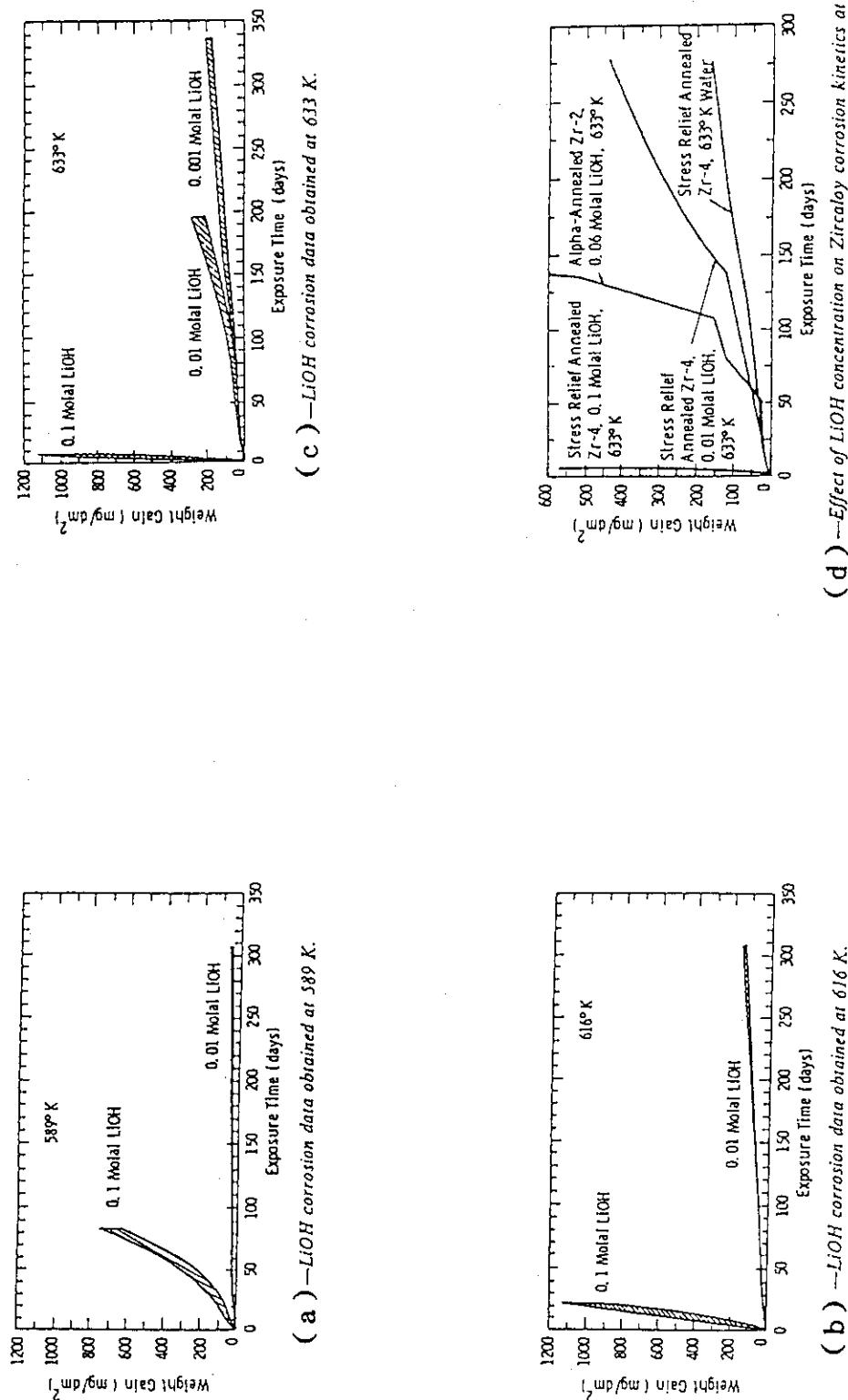


Fig. 26 350°C の高温水中でのジルカロイの腐食におよぼすリチウムの影響と酸化膜中のリチウム含有量⁴³⁾

Fig. 27 Liによる腐食⁴⁴⁾

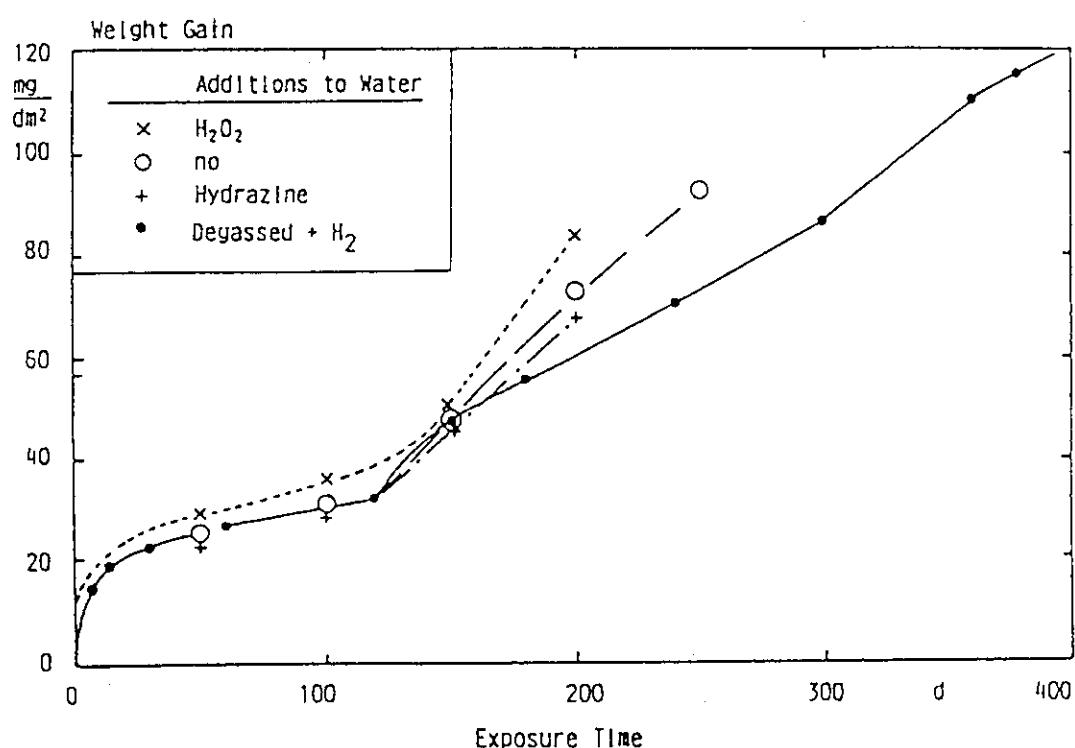
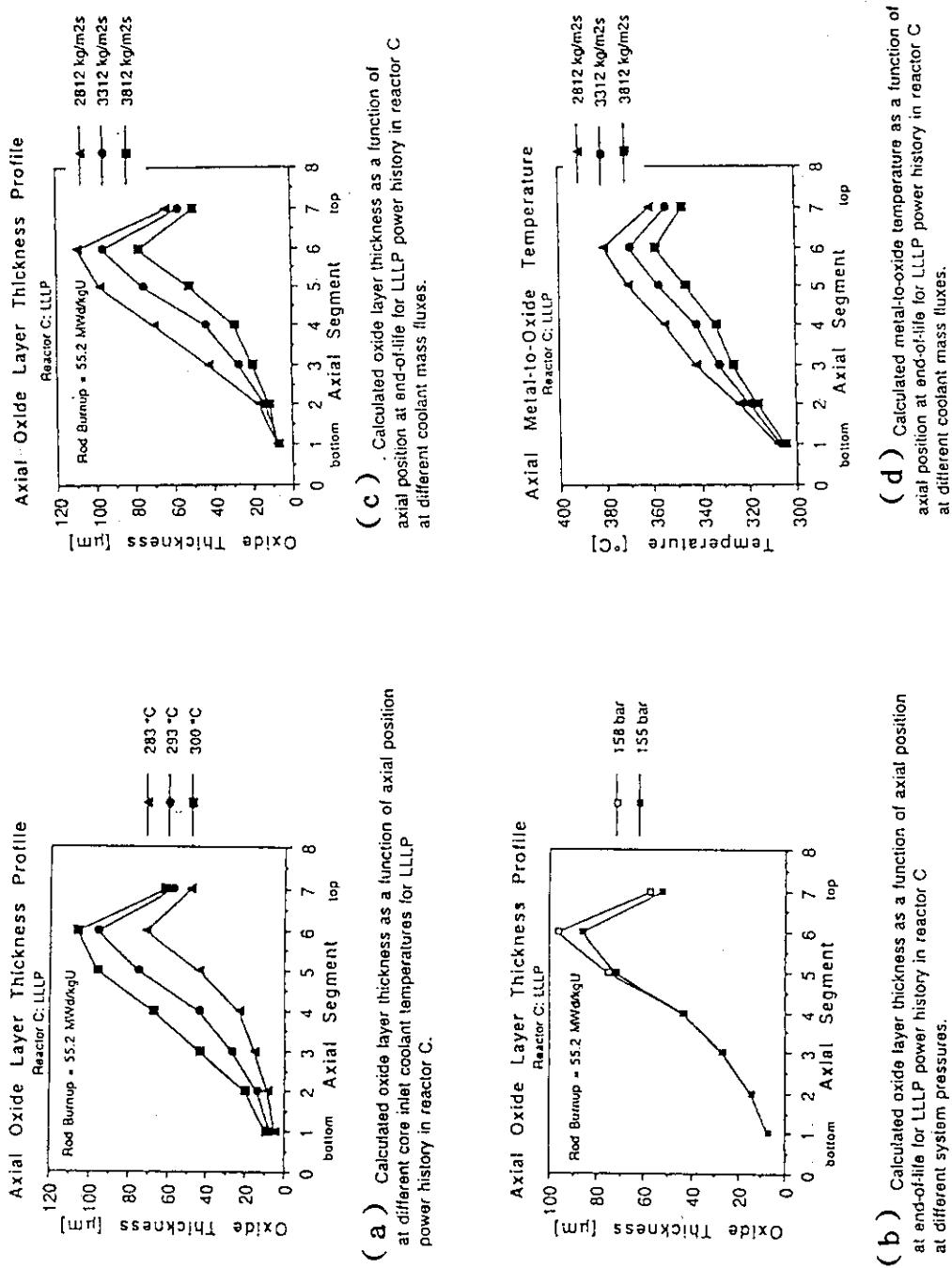


Fig. 28 Effect of different gasses on corrosion of SR-Zircaloy-4, lot AP-1, in water at 350°C.⁴⁵⁾

Fig. 29 酸化膜厚と金属-酸化物界面温度変化⁵⁰⁾

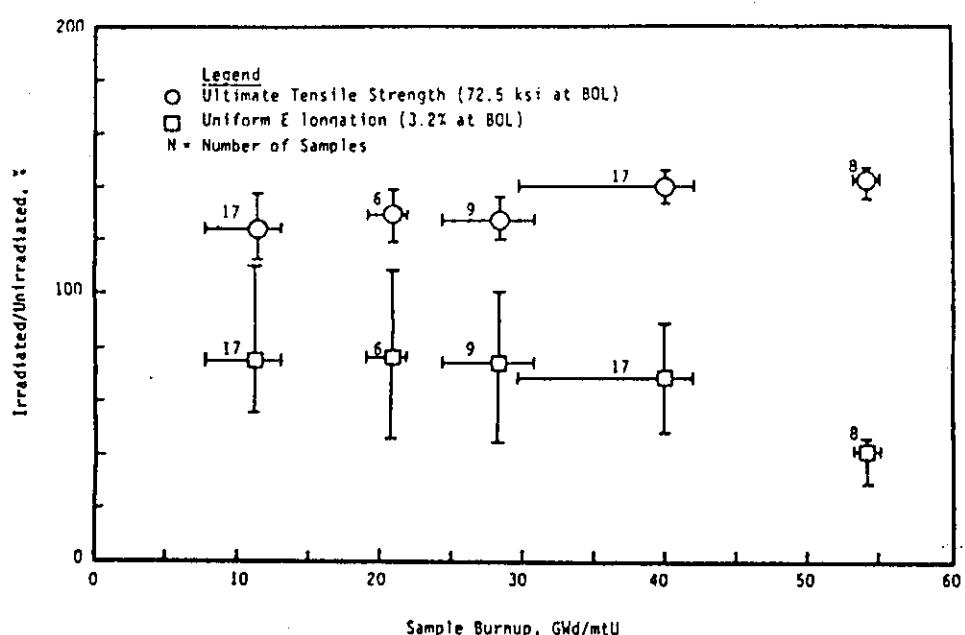
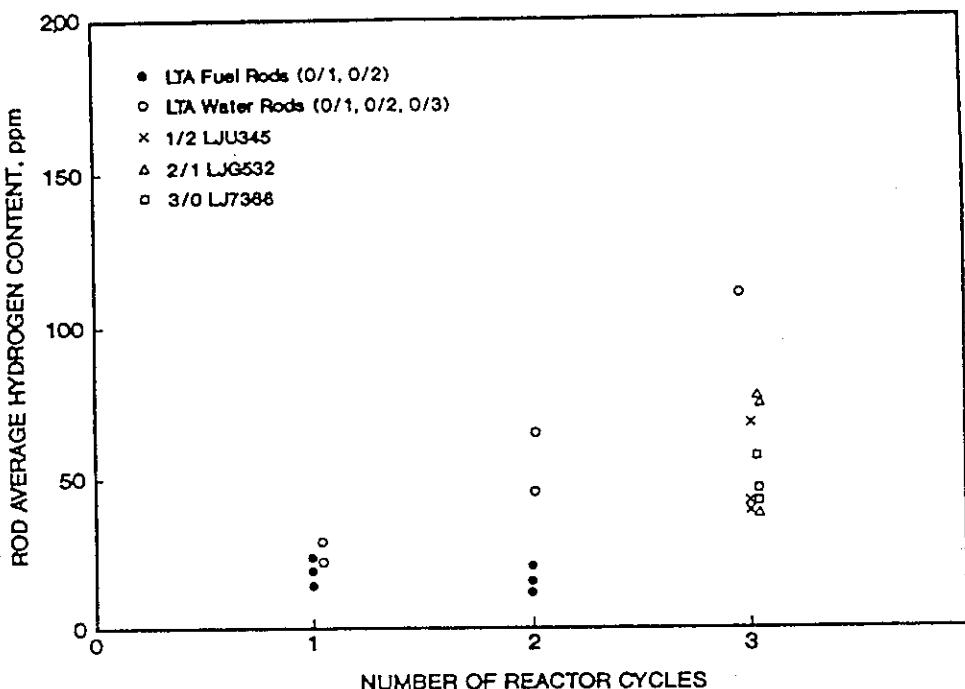
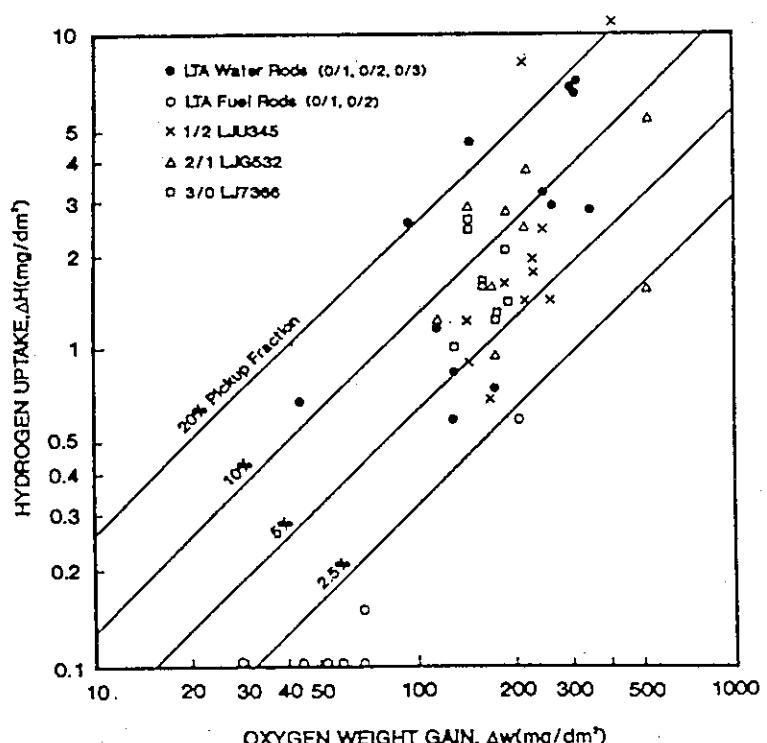


Fig. 30 Cladding Mechanical Properties (Average and Range) Through Five Cycles of Irradiation - Uniaxial-Tension Tests at 343°C⁵¹⁾



(a) Rod Average Hydrogen Content as a Function of Reactor Residence Time for the 0/1 and 0/2 LTA Fuel and Water Rods and 1/2, 2/1, and 3/0 Discharged Fuel Rods.



(b) Local Hydrogen Pickup Fractions of the 0/1 and 0/2 LTA Fuel and Water Rods and 1/2, 2/1, and 3/0 Discharged Rods.

Fig. 31 ジルカロイ-2 の水素吸収⁵²⁾

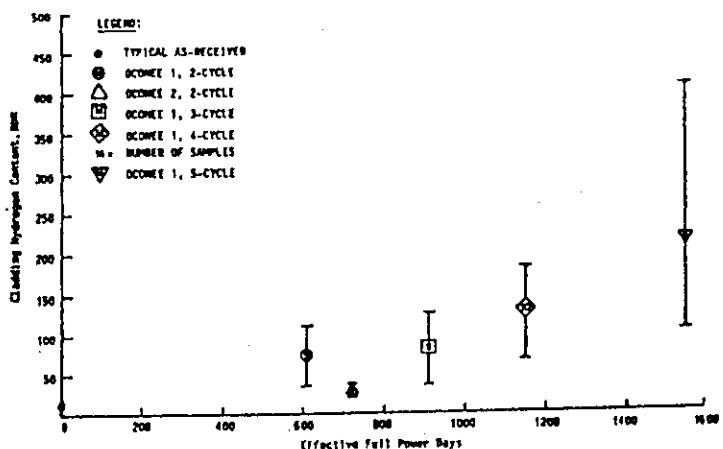
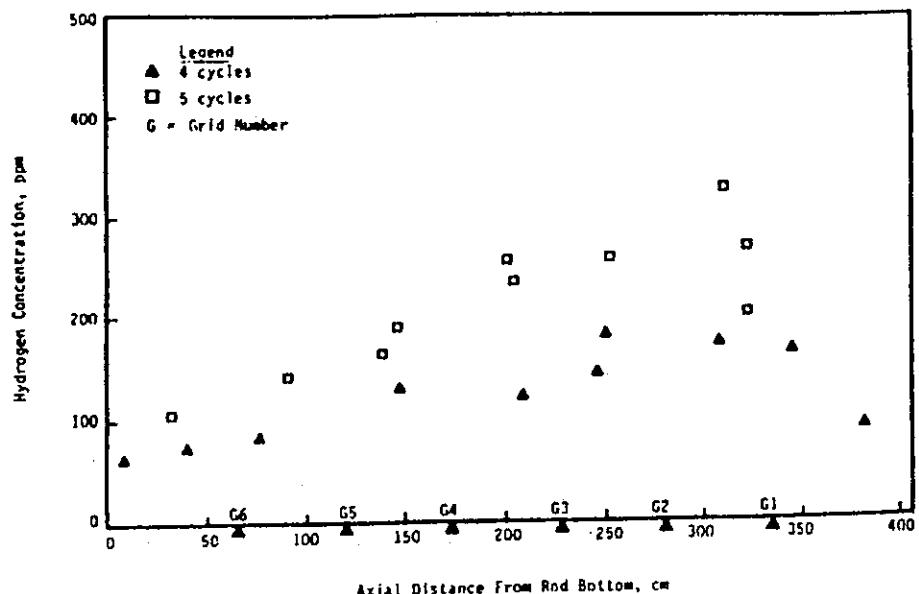
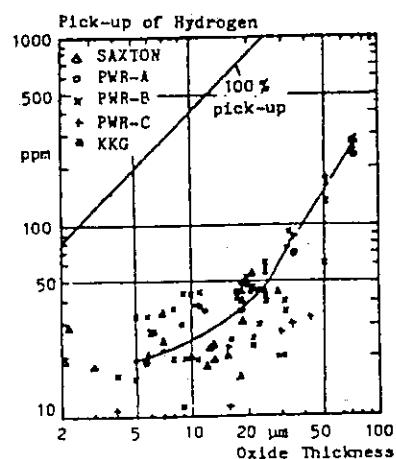
(a) 燃料被覆管水素吸収量の照射日数依存性⁵¹⁾(b) 燃料被覆管水素吸収量の燃料棒軸方向分布⁵¹⁾(c) PWRにおけるジルカロイ-4の水素吸収⁵³⁾

Fig. 32 ジルカロイ-4の水素吸収

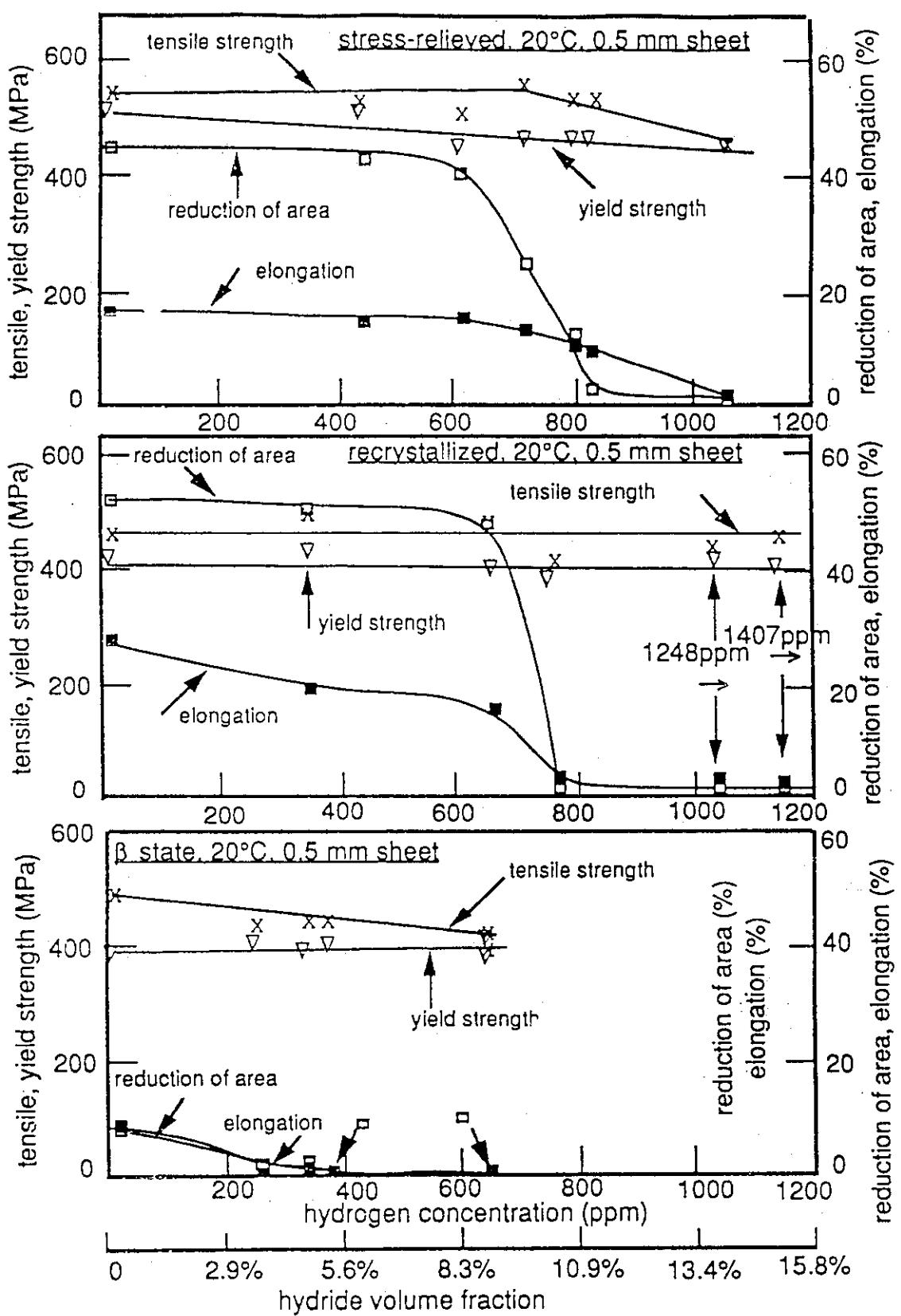


Fig. 33 Influence of hydrogen concentration on the mechanical properties of Zircaloy-4 at room temperature.⁵⁵⁾

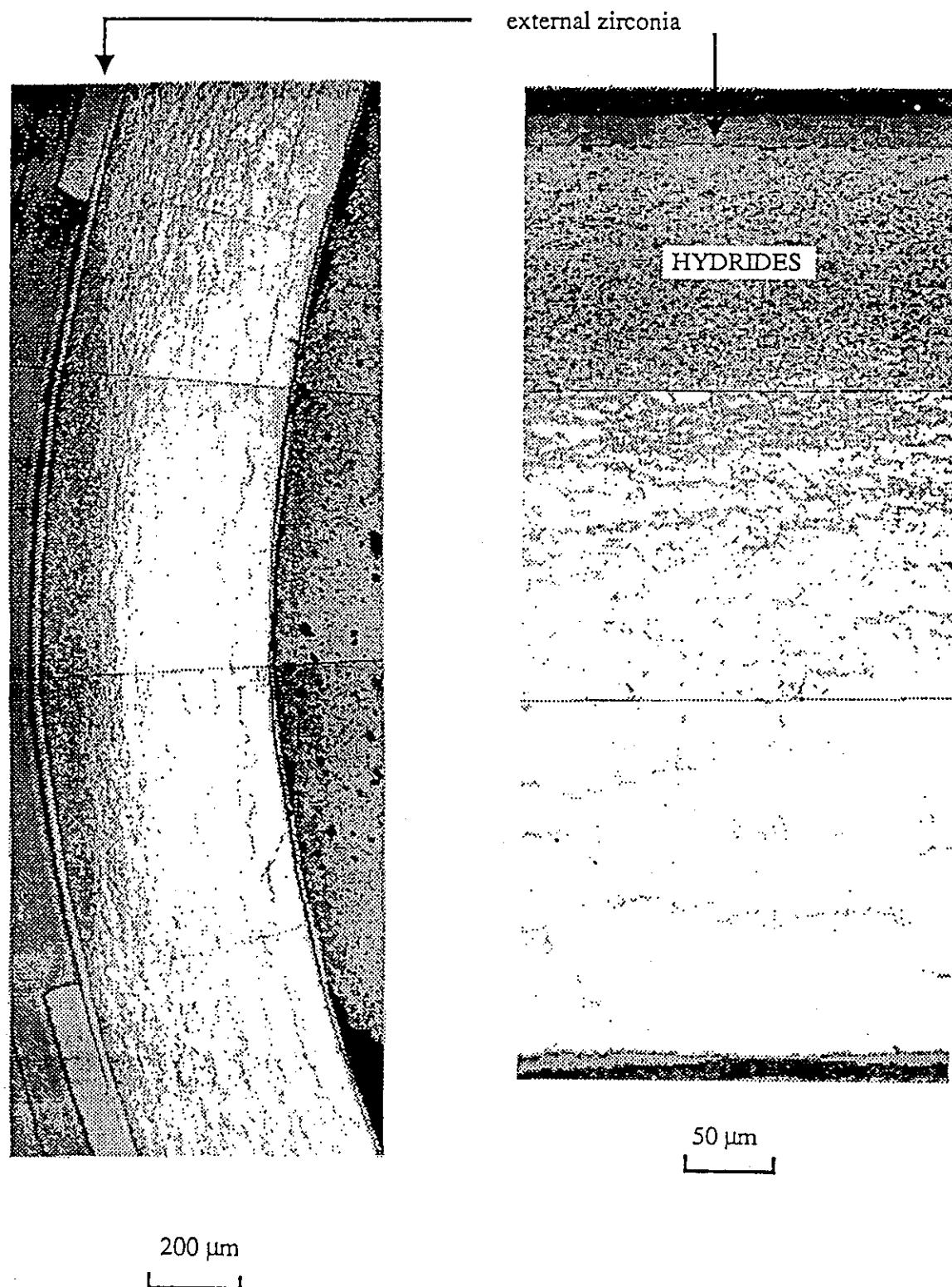


Fig. 34 Radial metallography of the cladding on a 5 cycle rod, with peeled off area and hydride concentration.⁵⁶⁾

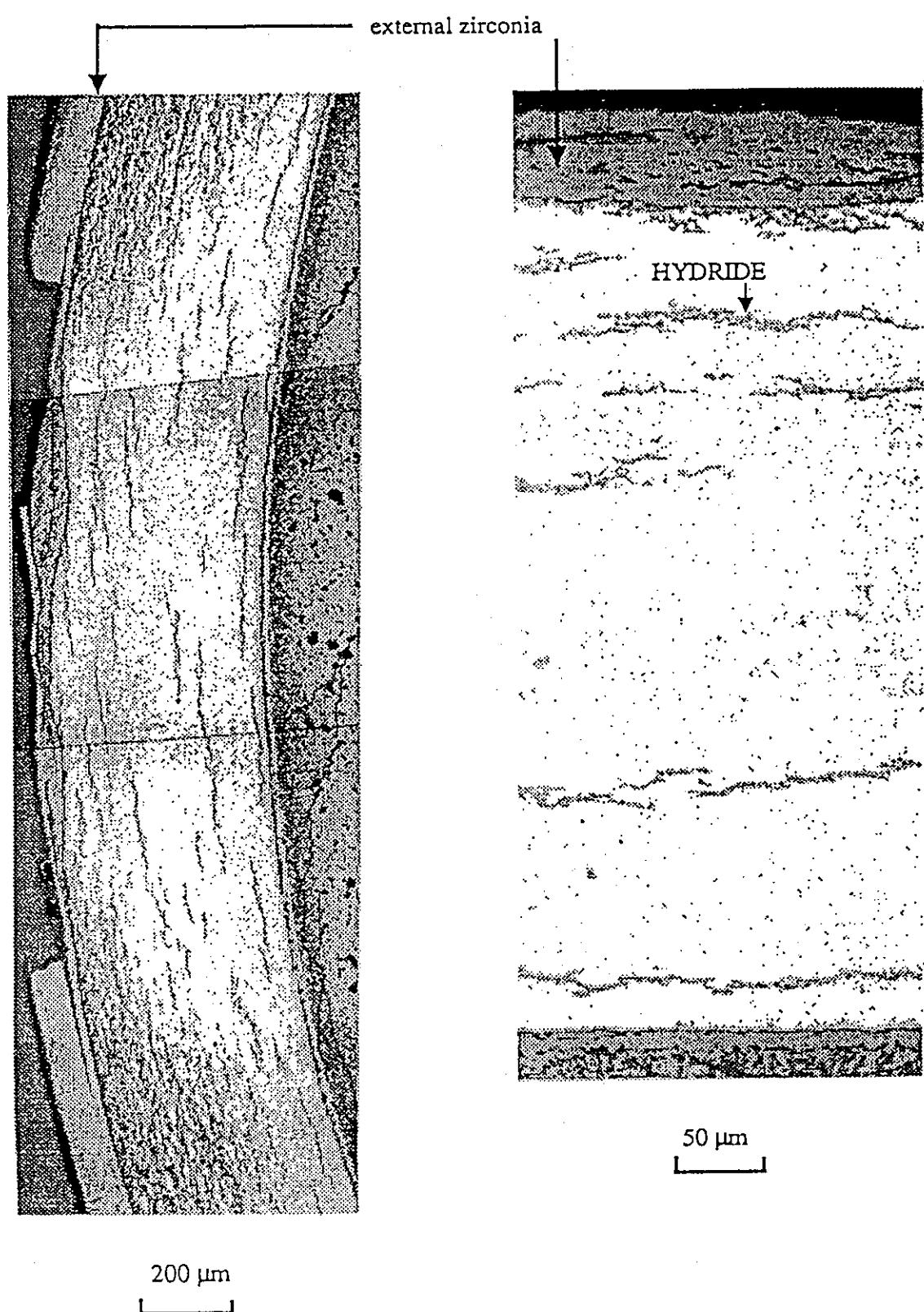


Fig. 35 Radial metallography of the cladding on a 5 cycle rod, with local increase of corrosion.⁵⁶⁾