



JP0150312

JAERI-Research

2001-008



ジルカロイ-4とMDAの機械特性に及ぼす
水素吸収と中性子照射の影響
(共同研究)

2001年3月

永瀬 文久・菅野 光照*・小澤 正明*・小松 和志*・古田 照夫*

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

本レポートは、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、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂
郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料セン
ター（〒319-1195 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。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information
Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2001

編集兼発行 日本原子力研究所

ジルカロイー4とMDA^{*}の機械特性に及ぼす水素吸収と中性子照射の影響
(共同研究)

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター原子炉安全工学部
永瀬 文久・菅野 光照^{*1}・小澤 正明^{*2}・小松 和志^{*2}・古田 照夫^{*3}

(2001年1月30日受理)

水素吸収及び中性子照射が軽水炉高燃焼度燃料被覆管の機械特性に及ぼす影響に関し系統的な知見を得るために、様々な水素濃度を有するジルカロイー4とMDA被覆管をJMTRにて照射し、引張試験を実施した。水素濃度範囲は10~1400wtppmとした。照射は約630K、不活性ガス中で行い、得られた照射量は $1.1\sim3.6\times10^{25}\text{ n/m}^2$ ($E>1\text{ MeV}$)であった。293及び633Kでの引張試験により得られた主な結果は、以下の通りである。

- 水素添加と中性子照射による降伏応力、引張強さ、破断伸びの変化は、ジルカロイー4とMDAでほぼ同等であった。
- 293Kにおける破断伸びは、水素濃度の増大に伴い明確に低下し、照射によりさらに低下した。水素添加及び中性子照射による破断伸びの減少は、633Kでは比較的小さかった。
- いずれの試験温度でも、800wtppm以上の水素濃度を有し照射された被覆管は、著しく小さな破断伸びを示すことがあった。このような破断伸びの著しい低下は水素添加量あるいは中性子照射量からは予想されない。本試験結果は、非常に高い水素濃度を有する照射被覆管において、水素吸収と照射の重畠的な影響を考慮する必要があることを示唆している。
- 293及び633Kにおける降伏応力及び引張強さは、照射により明らかに増加したが、水素添加による増加は小さかった。

本研究は、日本原子力研究所と三菱重工業（株）が共同で実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* Mitsubishi Developed Alloy

*1 三菱重工（株）神戸造船所

*2 ニューカリア・デベロップメント（株）

*3 現（財）原子力発電技術機構

Influence of Hydrogen Absorption and Neutron Irradiation on
Mechanical Properties of Zircaloy-4 and MDA^{*}
(Contract Research)

Fumihsia NAGASE, Mitsuteru SUGANO^{*1}, Masaaki OZAWA^{*2},
Kazushi KOMATSU^{*2} and Teruo FURUTA^{*3}

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

(Received January 30, 2001)

Zircaloy-4 and MDA claddings with various hydrogen concentrations were irradiated at the JMTR and tensile tested in order to obtain the systematic information on the influence of hydrogen absorption and neutron irradiation on mechanical properties of LWR high burnup fuel cladding. Hydrogen concentration was varied from 10 to 1400 wtppm. Irradiation was done at about 630 K in inert atmosphere, and obtained fast neutron fluence ranged 1.1 to 3.6×10^{25} n/m² ($E > 1$ MeV). Main test results from the tensile tests at 293 and 633 K are as follows.

- Changes in yield stress, tensile strength and total elongation by hydrogen absorption and neutron irradiation were nearly equivalent in Zircaloy-4 and MDA.
- Total elongation at 293 K was obviously reduced with increase of hydrogen concentration and further reduced by irradiation. Reduction of total elongation was comparatively small at 633 K.
- Irradiated claddings with hydrogen concentrations over 800 wtppm showed very low total elongations. Such significant reduction of total elongation can be anticipated from neither hydrogen concentration nor neutron fluence. Therefore, the present result suggests that the combined effect of hydrogen absorption and irradiation should be taken into account in irradiated cladding with very high hydrogen concentrations.
- Yield stress and tensile strength were obviously increased by neutron irradiation and slightly increased by hydrogen absorption.

Keywords: LWR, High Burnup, Fuel Cladding, Zircaloy-4, MDA, Hydrogen, Neutron Irradiation, Mechanical Properties, Strength, Elongation

This experiment has been performed as a collaboration program with Mitsubishi Heavy Industry, LTD.

^{*} Mitsubishi developed alloy

^{*1} Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Kobe Shipyard & Machinery Works

^{*2} Nuclear Development Corporation (NDC)

^{*3} currently, Nuclear Power Engineering Corporation (NUPEC)

目 次

1	はじめに	1
2	試験方法	2
2.1	試料	2
2.2	照射実験	2
2.3	照射後試験	3
3	結果	3
3.1	ジルカロイー4の633K引張試験	3
3.2	MDAの633K引張試験	5
3.3	ジルカロイー4の293K引張試験	7
3.4	MDAの293K引張試験	8
4	考察	10
4.1	水素添加の影響	10
4.2	中性子照射の影響	11
4.3	水素添加と中性子照射の影響	12
5	おわりに	13
	謝辞	14
	参考文献	14

Content

1	Introduction	1
2	Experimental Procedure	2
2.1	Samples	2
2.2	Irradiation	2
2.3	Post-irradiation Examination	3
3	Result	3
3.1	Tensile Test of Zircaloy-4 at 633 K	3
3.2	Tensile Test of MDA at 633 K	5
3.3	Tensile Test of Zircaloy-4 at 293K	7
3.4	Tensile Test of MDA at 293 K	8
4	Discussion	10
4.1	Influence of Hydrogen Absorption	10
4.2	Influence of Neutron Irradiation	11
4.3	Influence of Hydrogen Absorption and Neutron Irradiation	12
5	Summary	13
	Acknowledgement	14
	Reference	14

This is a blank page.

1. はじめに

軽水炉においては、経済性向上と廃棄物量低減を目的とした燃料の高燃焼度化が進められている。高燃焼度化に伴い燃料の炉内滞在時間が増加するため、ジルカロイ製燃料被覆管においては中性子照射量と水側腐食量が増加する。ジルカロイ被覆管は、水側腐食に伴って発生する水素の一部を吸収し、燃料の高燃焼度化によりジルカロイ被覆管中の水素濃度も増加する。運転中に吸収される水素量は、炉型、運転条件、燃料棒軸方向位置等によって変化するが、例えば、我が国のPWR燃料における燃焼末期の最高水素濃度は現在400wtppm程度である。ジルカロイ中の水素の固溶度は、300Kで約0.05wtppm、570Kで約65wtppmと小さく[1]、固溶度を超えた分の水素は水素化物として析出する。高密度の水素化物析出は、一般にジルカロイの延性を低下させるため、Northwoodら[2]によりレビューされるように、長年にわたり水素脆化に関する多くの研究が行われてきた。

水素添加による延性低下は、集合組織等の材料特性、温度や作用応力条件等の試験条件に依存するが、室温近傍では200wtppm程度の水素添加で、ジルカロイの延性に明確な影響を及ぼすことが確かめられており[3,4]、高水素濃度では著しい延性の低下が起こる[3]。一方、温度上昇と共に、水素添加がジルカロイの延性に与える影響は小さくなる。Baiらの研究[3]によれば、原子炉運転時の被覆管温度に近い623Kでは1000wtppmを超える高水素濃度でもジルカロイの延性が保たれる。固溶度が大きくなり一部の水素がジルカロイのマトリックス中に固溶することもあるが、固溶度は670Kにおいても約210wtppmであるため、脆性から延性への遷移は主にジルカロイのマトリックスの延性が高まるためと考えられる[4]。

非照射材については比較的多くの知見が蓄積され、水素脆化について一定の理解がなされているが、水素添加や水素脆化が燃料被覆管の炉内ふるまいに及ぼす影響については多くが解明されているとは言えない。近年、商用炉で照射された燃料被覆管や案内管を用いた試験が実施されている。例えば、Gardeらは、50~400wtppmの水素を含有し、高速中性子束 $0.7\sim12\times10^{26}\text{n}/\text{m}^2$ ($E>0.821\text{MeV}$)まで照射されたジルカロイ-4製の燃料被覆管や案内管に対して引張試験とバースト試験を行った[5]。試験の結果、水素濃度が100wtppm以上、照射量が $1\times10^{26}\text{n}/\text{m}^2$ 以上であれば、ジルカロイ-4の650K以下の均一塑性伸びは1%以下、全伸びは4%以下であることが示された。彼らの試験で得られたジルカロイの延性低下は、中性子照射量あるいは水素添加量から予想されたものよりも大きく、中性子照射と水素添加の重畠効果があると考えられる。商用炉から採取した試料に対する試験は、最も実際的な燃料被覆管の機械特性を与えるが、試験数は限られ、試料の持つ照射量と水素添加量の関係は特定される。また、得られた結果は、照射と水素添加の効果が一体となったものである。今後更に高い燃焼度まで燃焼させた場合の燃料被覆管の延性低下を適切に評価するためには、水素濃度と照射量をパラメータとする系統的な基礎試験が有効と考えられる。また、近年、被覆管の水側腐食量の低減を目指して、いくつかの新合金が開発されており、高燃焼度対応燃料ではそれらの新合金が使用され

ることになると予想される。これらの新合金についても中性子照射と水素添加が機械的性質に及ぼす影響を調べる必要がある。

そこで、従来使用してきた PWR 用被覆管材であるジルカロイー 4 と新合金の MDA (Mitsubishi Developed Alloy) の機械特性に及ぼす中性子照射及び水素添加の影響を定量的に調べることを目的に、広い範囲の水素濃度を有する被覆管試料を JMTR において照射し、照射後に引張試験を実施した。なお、本研究は、日本原子力研究所と三菱重工業（株）の共同研究として実施されたものである。

2. 試験方法

2. 1 試料

試験に供したジルカロイー 4 (以下では、Zry-4 と記す) と MDA の合金組成を Table 1 に示す。MDA は水側腐食特性改善を目的に開発された PWR 燃料被覆管用新合金である。従来のジルカロイー 4 (Sn 濃度 : 1.5wt%) に比べて Sn 濃度が低く (0.8wt%)、0.5wt% の Nb を含有する。良好な耐食性を有するため、今後の高燃焼度化に対応する被覆管候補材料である。初期水素濃度はいずれの合金においてもほぼ 10wtppm であった。これら 2 種の合金製の PWR 用 17×17 タイプ燃料被覆管 (外径 9.50mm、内径 8.36mm) を軸方向に 3 分割し、Fig. 1 に示すような引張試験片を作製した。試験片の平行部長さと幅はそれぞれ 14mm と 4mm であり、つかみ部には補強材 (ジルカロイ片) を溶接した。

水素添加処理は、オートクレーブ中、約 610K、1000~2000wtppm Li 水溶液中で行った。目標水素濃度は、400 及び 800wtppm であったが、測定された試料中の水素濃度は、Zry-4 で 210 ~1060wtppm、MDA で 490~1400wtppm (照射試料については 780~1400wtppm) であった。また、金相試験により、これらの水素添加試料中の水素化物分布は、試料肉厚方向にほぼ一様に分布することを確認した。

水素添加処理の際に、試料上に酸化膜が形成された。ミクロ組織観察の結果から求められた Zry-4 と MDA 上に形成された酸化膜厚さは、水素濃度 1000wtppm の試料において、それぞれ 16 μm と 22 μm であった。MDA 上に形成された酸化膜がより厚いが、これは MDA の水素吸収速度が相対的に小さく、同量の水素を吸収するためにオートクレーブ処理時間が長くなるためである。以下に示される降伏応力や引張強さの算出においては、酸化による金属部の減肉を考慮した。

2. 2 照射実験

水素添加試料を比較試料 (水素非添加) とともに 2 体の照射キャップセルに装荷し、原研の材

料試験炉（JMTR）において照射した。2体の照射キャップセルに装荷する試料構成をほぼ同じとし、照射量の異なる2つのグループの照射試料を得るために2つの照射キャップセルの照射期間を変えた。いずれの照射キャップセルにおいても、照射時の雰囲気はアルゴンであった。目標照射温度は 633K±10K であり、試料位置に挿入した熱電対により照射中の試料温度がほぼ目標温度であったことを確認した。

照射キャップセル中の軸方向及び半径方向高速中性子照射量分布は、キャップセル中4位置に取り付けた鉄ワイヤ・照射量モニタの放射化分析により評価した。Zry-4 と MDA 試料における照射量 ($E > 1 \text{ MeV}$) の範囲は、低照射量キャップセルにおいては $1.12\sim1.17 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 、高照射量キャップセルにおいては $3.50\sim3.56 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ であった。

2.3 照射後試験

照射後試験として、引張試験、試験後の外観観察、破断部のミクロ組織観察を行った。引張試験は、インストロンタイプの引張試験機を用いて、293K 及び 633K で行った。293K 試験における引張速度は 1.67 mm/s (100 mm/min)、633K 試験では $1.67 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ (0.1 mm/min) であり、平行部 14mm に対してのひずみ速度は、それぞれ、 $1.19 \times 10^{-1} / \text{s}$ と $1.19 \times 10^{-4} / \text{s}$ になる。なお、試験温度によって異なる引張速度を設定したが、633K 試験は通常運転時の特性を調べるための静的な試験であり、293K 試験は使用済燃料被覆の落下事故時等の急速な変形条件下での特性を調べるための動的試験である。引張試験後、引張試験片平行部での水素濃度をガス分析法により測定した。

3. 結 果

3.1 ジルカロイー4の633K引張試験

Zry-4 試料の 633K における降伏応力（塑性歪み 0.2%における応力）の水素濃度依存性を Fig.2(a) に示す。図において、非照射試料のデータを●で、低照射量（約 $1.1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ）試料のデータを○で、高照射量（約 $3.5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ）試料のデータを△で示す。降伏応力は照射により増大し、増大は高照射量試料で最も大きい。非照射試料の降伏応力が約 40 kg/mm^2 であり、高照射量試料の降伏応力が約 60 kg/mm^2 であることから、増大割合は 50%程度である。一方、いずれの照射量についても、降伏応力は水素濃度にほとんど依存せず一定である。

Fig. 2 (b) に引張強さの水素濃度依存性を示すが、降伏応力同様、引張強さも照射量の増加とともに増大する。また、水素吸収量の増加によってもわずかに増大する。936wtppm を持ち高照射量まで照射した試料は、弾性域で破断した。本研究では引張強さを試験中に測定された最大応力と定義したため、この試料については弾性域内ではあるが破断時の応力を引張応力とし

た。その結果、この試料の引張強さは、照射量を同じとする他の試料に比べて、相対的に小さい。なお、延性を保った試料では、応力-ひずみ曲線上、均一塑性変形から局所変形への変曲点で引張強さが測定されたので、弾性域で破断した試料と十分な延性を示した試料の引張強さは本質的には意味が異なる。

Fig. 2(c)に破断伸びの水素濃度依存性を示す。非水素添加試料(10wtppm)の照射前の破断伸びは15~20%であり、300wtppmの水素添加により約11%にまで減少する。しかし、それ以上の水素濃度範囲で破断伸びの低下は小さく、水素濃度1000wtppmにおいても10%以上の破断伸びが保たれている。400wtppm以下の水素濃度を有する低照射量試料の破断伸びは、非照射試料よりも大きい。特に、比較的水素濃度の低い範囲でその差は大きい。非水素添加試料では、照射前の破断伸びが15~20%であるのに対して、照射後の破断伸びは約35%である。水素濃度の増加に伴い、低照射量試料の破断伸びは減少し、800wtppmでは低照射量試料と非照射試料の破断伸びは同等である。高照射量まで照射された試料の破断伸びも、約400wtppmにおいて、非照射試料に比べ大きい。800~1000wtppmの水素濃度範囲では、照射試料の破断伸びのはらつきは大きく、半数の試料は非照射試料と同等(10~13%)の破断伸びを示したが、半数の試料は3%以下の非常に小さな破断伸びを示した。高濃度の水素添加と照射が重畠的に作用して、延性を著しく低下させた可能性がある。

633KにおけるZry-4の引張特性を、照射量依存性として**Fig. 3(a)~(c)**に示す。プロットにおいては、試料を水素濃度に関し3つのグループ(約10wtppm(○)、300~500wtppm(△)、800~1000wtppm(□))に分けた。**Fig. 2**からすでに明らかであるが、以下のことが確認できる。

- 照射により降伏応力が増大する。応力レベルと照射量の増大に伴う降伏応力の増大について、水素濃度の異なるグループ間で差は見られない。2つの照射量間の差は、非照射材と照射材間に比べると小さいものの、降伏応力の増大は完全には飽和しており、若干の増加が見られる。(Fig.3(a))
- 引張強さも照射量增加に伴い増大する傾向にある。(Fig.3(b))
- 500wtppm以下の水素濃度を有する試料の破断伸びは、低照射量照射により一旦増加し、高照射量照射により再び減少する傾向にある。この傾向は、非水素添加試料で最も大きい。水素濃度800~1000wtppmを持つ照射試料の破断伸びのはらつきが大きいが、平均的には照射量の増大に伴い低下する。(Fig.3(c))

非照射試料の633K引張試験後の外観を、3つの水素濃度グループ(10wtppm、479~510wtppm、917~997wtppm)に分け**Fig. 4**に示す。水素添加試料で、破断部近傍における断面減少が比較的小さく、**Fig.2(c)**に示された非照射試料の水素添加による破断伸びの低下と一致する。破断は、全ての試料で引張方向に対して約45°の角度で起こっている。引張方向に対し45°の方向で最もせん断応力が大きく、これに近いすべり面で破断が起つたと考えられる。このような破断はせん断破断と呼ばれ、延性破壊の際に見られる破断形態である。したがって、外観観察の結果は、水素添加により延性が低下したが、1000wtppm程度の水素濃度においても極端に延性が低下する(脆化する)ことはなかつたことを示している。

照射試料の 633K 引張試験後の外観を、水素濃度と高速中性子照射量と共に Fig. 5 に示す。上段に低照射量（約 $1.1 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ ）試料、下段に高照射量（約 $3.5 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ ）試料の外観を示した。いずれの照射量についても、非水素添加試料と 827wtppm 以下の水素濃度を持つ試料で、破断部近傍に平行部の断面減少と引張方向に対して約 45° 方向への破断が見られる。したがって、これらの試料では延性低下は顕著ではないと考えられる。これに対し、900wtppm 以上の水素濃度を持つ試料(5A83,5A84,6A84)では、引張方向に垂直に破断が生じ破断部近傍の断面減少は非常に小さい。一般に、低延性材料は劈開破壊を起こし、破壊は引張方向に対し垂直に起こる。したがって、外観観察の結果は、これらの高い水素濃度を有し照射された Zry-4 試料の著しい延性低下を示唆しており、Fig.2(c)において実際にこれらの試料が非常に低い伸びで破断したことと一致する。Fig.5 中、試料番号に *印を付けた試料について行った破断部近傍ミクロ組織観察の結果を Fig. 6 に示す。観察面は、被覆管の軸方向（引張方向）に平行な肉厚方向断面である。Fig.6(c)に示した 5A83（水素濃度 932wtppm、照射量 $1.17 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ ）を除き、断面の減少が見られ破断形態は延性的である。5A83 においては断面減少が少なく著しい延性の低下を示唆しており、引張試験 (Fig.2(c)) や外観観察の結果 (Fig.5) と一致する。

3. 2 MDA の 633K 引張試験

MDA 試料の 633K における降伏応力及び引張強さの水素濃度依存性を、それぞれ Fig. 7(a) 及び Fig. 7(b)に示す (● : 非照射試料、○ : 低照射量試料、△ : 高照射量試料)。図から、非照射試料の降伏応力と引張強さは、水素添加によりわずかに増大することが分かる。また、照射によっても降伏応力と引張強さが増大するが、照射試料の降伏応力と引張強さにおいて水素濃度依存性はほとんど見られない。高い水素濃度を有し照射された試料で引張強さ（試験中に測定された最大応力）が低下したのは、弾性変形中、あるいは塑性変形開始直後に破断したためである。

破断伸びの水素濃度依存性を、Fig. 7(c)に示す。非照射試料の破断伸びは水素添加により減少するが、水素濃度 500~1000wtppm の範囲で破断伸びは約 7 %であり、ほぼ一定である。照射試料のうち、非水素添加試料の破断伸びは、非照射試料に比べて同等かやや大きい。Zry-4 試料ほど明確ではないが、同じ傾向を示している。これに対して、800~1400wtppm の水素濃度を有し照射された試料の多くは、非照射試料より小さな破断伸びを示し、いくつかの試料では非常に小さい。

Fig. 7 に示した MDA 試料の 633K における引張特性を、照射量依存性として Fig. 8(a)~(c) に示す。これらのプロットにおいては、試料を水素濃度に関し、約 10wtppm (○)、約 500wtppm (△)、800~1400wtppm (□) の 3 つのグループに分けた。図から以下のことが分かる。

- 水素濃度 800~1400wtppm を有する 2 試料の引張強さを除き、いずれの水素濃度レベルにおいても、降伏応力及び引張強さは照射によって増加する。照射量が増加しても降伏応力及び引張強さの増加は小さい。水素濃度 800~1400wtppm を持つ試料のうち低

い引張強さ（試験中に測定された最大応力）を示した試料は、弾性変形中あるいは塑性変形初期に破損したものである。（Fig.8(a)(b)）

- 非水素添加試料の破断伸びは、低照射量照射で一旦増加し、高照射量照射で再び減少する（Fig.8(c)）。これは Zry-4 と同様の傾向である。水素添加試料（800～1400wtppm）の破断伸びは、照射量の増加に伴い減少する傾向にある。

非照射試料の 633K 引張試験後の外観を 3 つの水素濃度グループ（10wtppm、487～571wtppm、950～976wtppm）に分け Fig.9 に示す。Zry-4 と同様に、破断部近傍での断面減少は、水素添加試料で小さい。破断は、すべての試料で引張方向に対して 45° の角度で起こった（せん断破断）。したがって、水素濃度の増大と伴に延性が低下するものの、1000wtppm 程度までの水素添加によっても極度に延性が低下しないことが、外観観察の結果から分かる。以上のこととは、非照射試料の破断伸びの水素濃度依存性（Fig.7(c)）に見られる結果と一致する。

照射試料の 633K 引張試験後の外観を Fig.10 に示す。上段に低照射量（約 $1.1 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ ）試料、下段に高照射量（約 $3.5 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ ）試料の外観を示す。非水素添加試料では、照射後も破断部近傍において明確な断面減少が見られ、破断は引張方向に対して 45° の方向に起こった。一方、水素添加を行った試料では、破断部近傍での断面減少は小さく、破断は引張方向に垂直に生じた。水素濃度が 848～1034wtppm と高いためでもあるが、これらの試料では水素添加及び照射により延性が著しく低下したことが外観観察の結果から分かり、破断伸びが非常に低かったことに対応している（Fig.7(c)）。

Fig. 11(a) に、633K における非照射 Zry-4 (○) と MDA (●) の破断伸びの水素濃度依存性を示し、水素吸収がこれら 2 つの被覆材料の延性に及ぼす影響を比較する。両被覆材料において、水素吸収により破断伸びが減少するが、調べた 200～1000wtppm の範囲で、減少は水素濃度にほとんど依存しない、という傾向が共通に見られる。破断伸びの絶対値もほぼ同等であったが、Zry-4 に比較し MDA でわずかに小さい。なお、両被覆材料の破断伸びは 1000wtppmにおいても 7～10% であり、極度の延性低下はない。Fig. 11(b)において、非水素添加試料での照射による破断伸びの変化を比較する。低照射量で、照射後に破断伸びが増大する傾向が Zry-4 でより強く見られる。照射量の増大に伴い両被覆材料の破断伸びは減少に転じ、その低下割合は Zry-4 で比較的大きい。その結果、高照射量での破断伸びは 2 つの合金でほぼ同等で 12～20% である。水素添加試料の照射後の破断伸びを Fig. 11(c)において比較する。ここでも、400wtppm 以下の水素濃度範囲で照射により破断伸びが増大する傾向が Zry-4 で比較的明確に見られるが、水素添加量の増大に伴う破断伸びの低下と 800wtppm 以上での著しい破断伸びの低下は両被覆材料に共通である。また、比較可能な水素濃度 800wtppm 以上で、破断伸びのばらつきの範囲（図中のハッチング領域）は一致する。以上のことより、水素添加と中性子照射による破断伸びの低下は 2 つの材料において概ね同等と言える。また、Fig.2 と 7、Fig.3 と 8 の比較に見られるように、降伏応力と引張応力の変化についても、2 つの材料の間に有意な差はない。

3. 3 ジルカロイー4の293K引張試験

Zry-4 試料の 293K における降伏応力の水素濃度依存性を Fig. 12(a)に示す (● : 非試料、○ : 低照射量試料、△ : 高照射量試料)。非照射試料の降伏応力は、水素濃度の増加に伴い、わずかに増大する。一方、照射試料では、水素濃度増加に伴う降伏応力の増大は見られない。照射は、非水素添加試料における降伏応力の増大をもたらすが、本プロットでは、水素添加試料の降伏応力に及ぼす照射の影響は明確ではない。

引張強さの水素濃度依存性を Fig. 12(b)に示す。非照射試料及び低照射量試料の引張強さは、水素濃度に依存せずほぼ一定である。高照射量試料の引張強さは、500wtppm 以下の範囲で水素濃度の増大と共に徐々に低下し、約 1000wtppm の高い水素濃度では、非照射試料よりも小さい。1000wtppm 以上の範囲で非常に小さい引張強さを示した試料では、延性の低下が著しく、弾性域あるいは降伏直後に破断したためである。照射による引張強さの増大は、水素濃度の比較的低い範囲で高照射量試料に明確であるが、高い水素濃度範囲では水素脆化の進行に伴い見られなくなる。

破断伸びの水素濃度依存性を Fig. 12(c)に示す。非照射試料の破断伸びは、水素濃度の増加に伴い単調に低下する。非水素添加試料の破断伸びは 14~18% であるが、水素濃度約 500wtppm では 7~9%、約 1000wtppm では約 5% にまで低下する。全水素濃度範囲において、照射により破断伸びが低下する。200wtppm 以下の低い水素濃度範囲では、照射による破断伸びの低下は非照射試料に比べ約 50% である。しかし、低照射量試料の場合、水素濃度が増加しても其れ以上の破断伸びの低下はなく、900wtppm 程度では非照射試料と照射試料の差は小さい。一方、高照射量試料においては、500wtppm 以上の水素濃度で破断伸びは顕著に低下し、約 1000wtppm の水素濃度を有し高照射量まで照射された 2 試料の破断伸びは非常に小さい。293K と 633K における、非照射試料の破断伸びの水素濃度依存性 (Fig. 2(c)と 12(c)) を比べると、水素濃度 500wtppm 以下の範囲では 2 つの温度での破断伸び量に差がないことがわかる。500wtppm 以上の範囲では、633K では 10% 以上の破断伸びが保たれたのに対して、293K では水素濃度 800wtppm 以上の水素濃度では破断伸びが 5% 以下に低下した。すなわち、293K での破断伸びが明らかに小さい。

Fig. 13(a)~(c)に、Zry-4 試料の 293K における引張特性を照射量依存性としてプロットした。ここでは、水素濃度に関して、3 つのグループ (○ : 10wtppm、△ : 200~500wtppm、□ : 800~1000wtppm) に分けた。図から以下のことが分かる。

- Fig. 13(a)(b)に見られるように、10 及び 200~500wtppm の水素濃度を持つ試料の降伏応力と引張強さは照射により増大する。照射量増加に対して、飽和する傾向は調べた照射量範囲では見られない。800~1000wtppm の水素濃度を持つ試料の引張強さが、高照射量域で低下するのは、延性が極度に低下するためである。
- Fig. 13(c)に見られるように、破断伸びは照射により減少するが、非水素添加試料では、 $1.1 \sim 3.5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ への照射量増加に伴う破断伸びの低下は見られない。しかし、900~1000wtppm の水素を吸収した試料では、照射量増加に伴い破断伸びが減少し、高い

水素濃度を持ち高照射量まで照射された試料の破断伸びは非常に小さい。

非照射試料の 293K 引張試験後の外観を Fig. 14 に示す。485wtppm 以上の水素濃度を持つ非照射試料で、引張方向に垂直な破断が見られる。このような破損形態は、Fig.12(c)に見られる破断伸びの低下と一致する。633K 試験では水素添加のみによってこのような破断形態の変化は見られなかったことから、293K では水素添加による延性低下が 633K に比べて顕著であることを示している。

照射試料の 293K 引張試験後の外観を Fig. 15 に示す。上段に低照射量（約 $1.1 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ ）試料、下段に高照射量（約 $3.4 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ ）試料の外観を示している。いずれの照射量についても、非水素添加試料では、引張方向に 45° の角度で破断している。比較的低い水素濃度を有する 5A41 や 5A42（水素濃度はそれぞれ 211 及び 363wtppm、照射量は $3.4 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ ）で、引張方向に 45° の破断のみではなく部分的に垂直破断が見られる。さらに高い水素濃度（500wtppm 以上）を有する照射試料では、引張方向に対して垂直に破断が起こった。このような破断形態の変化は、破断伸びの低下に対応する。Fig. 16 に 5A81（924wtppm、 $1.12 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ ）と 6A81（1061wtppm、 $3.40 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ ）の破断部近傍、軸方向断面のミクロ組織写真を示す。水素濃度が非常に高く、延性低下が最も大きな例である。破断部での肉厚減少がほとんど見られず、破断面は被覆内外面（写真の上下）に対して概ね垂直である。

3. 4 MDA の 293K 引張試験

MDA 試料の 293K における降伏応力の水素濃度依存性を Fig. 17(a)に示す（●：非照射試料、○：低照射量試料、△：高照射量試料）。非照射試料の降伏応力は、水素濃度の増加に伴いわずかに増加する。低照射量試料の水素濃度は 778～1056wtppm、高照射量試料の水素濃度は 951～1269wtppm の範囲にあり、多くの水素添加試料は照射後弾性域で破断した。このため、これらの試料では 0.2%歪みにおける降伏応力に関するデータが取得できず、照射試料の降伏応力のデータが試験数より少ないのでこのためである。引張強さの水素濃度依存性を Fig. 17(b)に示す。非照射試料の引張強さも、降伏応力同様、水素濃度の増加に伴いわずかに増加する。高水素濃度を有する試料で、照射により引張強さが減少する。これらの試料が弾性域で破断したためである。

破断伸びの水素濃度依存性を Fig. 17(c)に示す。非照射試料の破断伸びは、水素濃度の増加とともにほぼ単調に減少する。破断伸びは、水素濃度約 550wtppm で 5～9% であり、水素濃度約 1000wtppm では約 3% である。照射試料の破断伸びも水素濃度の増大に伴い減少し、いずれの照射量についても、水素添加試料（778wtppm 以上）の照射後の破断伸びは非常に小さい。

Fig. 18(a)～(c)に、293K における MDA の引張特性を照射量依存性として示す。試料は、非水素添加試料（10wtppm）と水素濃度約 800～1300wtppm を持つ試料の 2 つのグループに分けた。図から以下のことが分かる。

- Fig. 18(a)及び(b)に示すように、非水素添加試料の降伏応力と引張強さは、照射量の増

加とともに増加する。一方、水素添加試料は、照射後、弾性範囲内で破損することが多かったために、引張強さは照射量の増加とともに減少する傾向にある。

- Fig. 18(c)に示すように、非水素添加試料の破断伸びは照射により減少するが、2つの照射量間での差は小さく、破断伸びの低下には飽和傾向が見られる。一方、水素添加試料の破断伸びは、非照射試料においても3%程度であり、照射量の増加に伴いさらに低下する。

非照射試料の293K引張試験後の外観をFig. 19に示す。Zry-4同様、500wtppm以上の水素濃度を持つ試料に、顕著な延性低下を示す引張方向に垂直な破断が見られる。照射試料の293K引張試験後の外観写真をFig. 20に示す。非水素添加試料においては、照射後も延性破断を示す破断形態が観察される。照射試料のうち水素添加した試料の水素濃度は、778wtppm以上と非常に高かったが、これらの試料では破断部近傍での断面減少はほとんど見られず、破断は引張方向に垂直に起こっている。

Fig. 21(a)に293Kにおける非照射Zry-4(○)とMDA(●)の破断伸びの水素濃度依存性を示し、水素吸収が2つの被覆管材料の延性に及ぼす影響を比較した。非水素添加試料間で比較すると、Zry-4に比べてMDAがわずかに低い破断伸び値を示すが、広い水素濃度範囲で両被覆管材料の破断伸びはほぼ同等である。いずれの被覆管材料も、800wtppmで5%以上、1000wtppmでも3%以上の破断伸びを示している。Fig. 21(b)において、破断伸びの照射量依存性を比較した。いずれの被覆管材料においても、照射により破断伸びが減少するが、2つの照射量間の差は小さい。非照射試料については、Zry-4でやや破断伸びが大きいが、照射後は、両被覆材料で破断伸びはほぼ同等である(7~9%)。Fig. 21(c)に照射試料の293Kにおける破断伸びを水素濃度依存性として示す。800wtppm以下の水素濃度範囲でMDAのデータが無いため、800wtppm以上の範囲でのみZry-4とMDAの比較が可能である。低照射量まで照射された試料間では、Zry-4が若干大きな伸び(約3%)を示すが差は僅かである。いずれの被覆管材料についても900wtppm以上の水素濃度を有し高照射量まで照射される場合、293Kにおける破断伸びは非常に小さい。

4. 考 察

4. 1 水素添加の影響

水素添加によるジルコニウム合金（非照射）の機械特性の変化については、これまでに多くの研究が行われてきた [例、2,3,5-14]。ジルコニウム合金中の水素の固溶度は低く、固溶度を超えた水素は水素化物として析出する。水素化物析出により一般に合金の強度は上昇し、延性は低下することが知られている。非常に高い水素濃度では、脆い水素化物の高密度析出により、クラックの発生と伝播が容易となるために、引張強さが低下することがある[6]。ただし、この引張強さの低下は、高燃焼度燃料被覆管で予想される水素濃度を大幅に超える非常に高い水素濃度でしか起こらないので、水素添加の影響として、むしろ水素化物析出によるジルカロイの延性低下（水素脆化）に関心が持たれてきた。水素脆化に関する従来の研究のうち、Lin ら (< 約 1500wtppm) [6] と Bai ら (< 約 1100wtppm) [3] による研究が、高燃焼度燃料被覆管で予想される水素濃度範囲を十分にカバーしている。なお、いずれの研究においても、試験に用いた試料は非照射試料である。彼らの研究によれば、293K では水素濃度の増加と共にジルカロイの延性は低下し、応力除去材においては 800wtppm 以上で顕著な延性低下を起こす（破断伸び 5%以下）とされている。本研究で得られた Zry-4 と MDA 被覆管材（応力除去処理材）の水素添加と照射による破断伸びの変化を Table 2 にまとめた。この表に示すように、293K における非照射試料の破断伸びは、Zry-4 (300~500wtppm) で 6.7~9.3%、MDA (300~400wtppm) で約 9%（内挿値）であったが、800wtppm 以上では 2 つの合金の破断伸びは 2~5%まで低下した。水素濃度増加に伴う破断伸びの低下について、本研究の結果は従来の知見と一致している。なお、原子炉設置（変更）許可申請に対する安全審査のための内規においては、燃料被覆管中の水素濃度についての規定はないが、PWR において燃焼度 48GWd/tまでの範囲で、400wtppm が被覆管中最大水素濃度の目安値とされる。また、照射後試験で見られる被覆管中の水素濃度も約 400wtppm である。水素脆化が顕著となる水素濃度は、この目安値の 2 倍以上の非常に高い値であることがわかる。

温度の上昇に伴い、水素添加がジルカロイの延性に及ぼす影響は小さくなる。Bai らの研究 [3]においても、623K では約 1100wtppm まで延性低下は認められなかった。本研究においても、633K では、水素添加により Zry-4 及び MDA の延性が若干低下したものの、高水素濃度においても延性低下は小さかった。温度上昇により水素化物はジルカロイのマトリックス中に再固溶する。しかし、620K における固溶度は約 120wtppm である[1]ので、水素化物の再固溶のみでは Bai らの研究結果を十分に説明することはできない。温度上昇に伴い水素化物の延性が増し塑性変形をするようになるとの報告[15]があるが、温度上昇によってもジルカロイに比較し水素化物の延性が極端に高くなることはないとする報告[16]もある。Huang ら[4]は、変形によって生じた 2 次クラックや水素化物近傍のポイド形状の観察から、脆性から延性への遷移はジルカロイ・マトリックスの延性が高まったためと結論づけており、高温で水素添加材の延性低下

が小さなことの妥当な説明と考えられる。

4. 2 中性子照射の影響

ジルコニウム合金の機械特性に与える照射の影響については、1960年代から70年代前半まで、主として米国において基礎研究が行われた[16-24]。これらの研究では、高速中性子照射量 $2 \times 10^{21} \text{n/m}^2$ までの範囲について照射後の機械特性の変化が調べられると共に、照射が機械特性に与える影響は材料条件（熱処理）、照射温度、機械試験の条件（応力条件、温度）等に強く依存することが示された。共通に見られる傾向は、降伏応力や引張強さの増大と一樣伸びや破断伸びの減少である。降伏応力や引張強さは照射量の増加と共に増大し、増加割合は高照射量になるほど小さくなる。降伏応力の照射量依存性として[16-21]、

$$\Delta \sigma_y = A (1 - e^{-B \phi t})^{1/2} \quad (1)$$

$\Delta \sigma_y$ ：照射による降伏応力の増加、 ϕt ：中性子照射量、A及びB：定数
あるいは、

$$\Delta \sigma_y = C (\phi t / 10^{24})^n \quad (2)$$

$\Delta \sigma_y$ ：照射による降伏応力の増加、 ϕt ：中性子照射量 (n/m^2)、
C及びn：定数

が提唱されており[17,24]、高照射量までの外挿性は前者が優れているとされる[21]。上の2式を用いて本研究における降伏応力の照射量依存性を求めTable 3にまとめた。照射による増加割合を示す式(1)における定数Bは材料及び試験温度により異なり、 $0.27 \sim 1.65 \times 10^{-25}$ であった。また、式(2)における定数nは0.08～0.37であった。このうち、MDAに対する633K試験で、最も大きなBあるいは最も小さなnが得られた。すなわち、照射量増加に伴う変化が最も小さかった。降伏応力の照射量依存性は材料の熱処理条件や試験条件に影響を受けやすいが、従来研究においてもばらつきが見られる。従来研究のうち、Barochは比較的広い試験条件下で試験を行っており、本研究と比較ができる。彼らの試験では、616Kで $9 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ ($E > 1 \text{MeV}$)まで照射したZry-4の焼き鈍し材及び冷間加工材に対して、297～686Kで試験を行い、それぞれの材料について $B = 0.29 \sim 0.65 \times 10^{-25}$ 及び $B = 0.33 \sim 0.75 \times 10^{-25}$ 、焼き鈍し材について $n = 0.353 \sim 0.415$ を得ている[21]。MDAの633K試験結果を除けば、本研究で得られたBやnの値はBarochが報告した値に近い。

一方、照射によりジルカロイの延性は低下し[16-24]、ある照射量以上で延性低下は飽和する[23,25]ことが示されている。しかし、これらの研究で用いられた材料は、本試験で用いたPWR用現行被覆管材とは熱処理条件が異なり、照射温度や試験温度も本研究とは異なっている。延性低下の度合いは、集合組織をはじめとする材料特性、照射温度、変形温度と応力条件（試験法）等に強く依存するため、これらの従来研究と本研究の結果を定量的に比較することができない。PWR用現行被覆管材については、照射済燃料から切り出した試料に対する試験[25-34]が近年主に行われている。これらのデータは、照射と水素添加の影響が一体となったものである。

延性低下の飽和については、Rieger らの研究（試料：BWR 用 Zry-2 被覆管（焼き鈍し材）、照射：600K、 $<1.9 \times 10^{21} \text{n/m}^2$ 、試験：523K 単軸引張試験）[23]において、 $0.7 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 以上で延性低下が飽和したことが報告されており、照射済燃料被覆から得られた知見[25]でも約 $1 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 以上で延性低下が飽和するとされる。本研究においては、Zry-4 と MDA の非水素添加試料に対する 293K 試験結果（Fig.13(c),18(c)）で、照射による延性低下がほぼ飽和する傾向が見られ、従来の知見と一致する。しかし、633K 試験で低照射量照射後の Zry-4 と MDA の延性が増大した（Fig.3(c),8(c)）。照射による延性改善の報告は、ジルカロイだけでなく他の金属においてもまれである。上塚らは、PWR 用 15×15 タイプ Zry-4 被覆管から切り出し中性子照射（約 80K、約 $1.5 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ ）した試料に対し、293 から 1073K の温度で引張試験を実施し、773～973K において照射試料が非照射試料を上回る伸びを示したことを報告している[35]。彼らは、照射材中の格子欠陥と大きな蓄積エネルギーが再結晶温度と再結晶時の結晶粒成長に影響を及ぼしたためと説明している。本試験条件では、Fig. 4 に見られるように、光学顕微鏡的サイズでは照射期間と試験中に Zry-4 の再結晶が起こった様子はない。しかし、長期間の高温での照射中に残留ひずみが回復し延性が向上する可能性もある。Baroch は、616K、1 年間のエンジニアリングにより、Zry-4（冷間加工材及び再結晶材）の降伏応力が低下し伸びが増加したことを報告している[21]。本研究における照射温度は 630K であり、照射期間は 1～3 年である。したがって、照射中に残留ひずみの回復等については、光学顕微鏡によるミクロ組織観察によっては確認することはできない。水素濃度の増大に伴い、照射後に延性が増加する傾向は小さくなるが、これは水素吸収あるいはこれに照射が加わることによる延性低下が支配的となるためと考えられる。

4. 3 水素添加と中性子照射の影響

近年、軽水炉燃料の燃焼度伸長に伴い、商用炉照射済燃料から採取した高燃焼度燃料被覆管の照射後試験が行われている。Garde は照射済燃料被覆管やスペーサ材等に対して行った機械試験の結果[26-32]をとりまとめている[14]。これに、最近日本で得られたデータ[25,33,34.]を追加し Table 4 にまとめた。表には、試料に関する情報、試験条件、高速中性子照射量、水素濃度、得られた破断伸びを示している。照射量範囲は $4 \sim 16.2 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ であり、水素濃度範囲は $<15 \sim 400 \text{wtppm}$ である。

このうち、Fort Calhoun（No.4～7）、Oconee 1（No.11,12）、Ohi 1（大飯 1 号炉、No.27）から採取された試料は、本研究で使用した被覆管（Zry-4、応力除去材）に近い熱処理条件を持つと考えられる。Fort Calhoun で照射された Zry-4 被覆管試料（照射量 $9 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 、水素濃度 50～60wtppm）は、573～673K での軸方向管引張試験において、6.2～9.1%の破断伸びを示した。また、Oconee 1 で照射された Zry-4 被覆管試料（照射量 $11.2 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 、水素濃度 150～325wtppm）は、616K での軸方向管引張及びリング試験において、それぞれ 6～15% と 4～8% の破断伸びを示した。Ohi 1 で照射された被覆管試料（照射量 $9 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 、水素濃度 80～350wtppm）は、658K での軸方向管引張試験で 7～17% の破断伸びを示した。本研究の結果においては、水素濃度 350

~400wtppm を有し $3.5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ まで照射された試料の 633K での破断伸びは、Zry-4 で 13.8~16.9%、MDA で 9~10% であった (Table 2)。したがって、本研究における照射量は商用炉照射試料に比べ 1/2.5~1/4 であるものの、破断伸びは、Ohi 1 で照射された試料の破断伸びと同等であり、Fort Calhoun や Oconee 1 で照射された試料に比べてわずかに大きい。この比較の結果は、400wtppm 以下の範囲では延性の低下は照射量にあまり依存しないことを示唆するとともに、本試験結果の妥当性を示すものである。

Chung らは、使用済み燃料から採取した被覆管の TEM 観察を行い、ジルカロイのマトリックス中に微小酸化物 ($2\sim6\text{nm}$ の Zr_3O 、 $<10\text{nm}$ の ZrO_2) と共に微小水素化物 ($35\sim70\text{nm}$) を[39]見出している。また、仲道らは、ジルコニウム合金に対する水素イオン打ち込み後の加熱実験及び TEM 観察等を実施し、昇温中の微小水素化物の再溶解及び放出挙動を調べた[40]。その結果、固溶度を超える分の水素は、光学顕微鏡で観察可能なサイズだけでなく、微小水素化物としても存在可能と報告している。本試験結果で、800wtppm 以上の高い水素濃度を有し照射を受けた被覆管試料の破断伸びは、いずれの試験温度でも非常に小さい。この破断伸びの低下は、水素添加量あるいは中性子照射量からは予想されるよりも大きく、水素添加と照射の重畠的な影響を考えざるをえない。多量の水素を吸収し照射を受けた材料では、照射欠陥、微小水素化物、転位が相互作用を起こし、マトリックスの延性を低下させた可能性がある。

5. おわりに

高燃焼度燃料被覆管の機械特性を評価するための基礎データを取得することを目的に、ジルカロイ-4 とジルコニウム基の新合金である MDA に対し水素添加と JMTR における中性子照射を行い、293 及び 633K において引張試験を行った。水素濃度範囲は 10~1400wtppm であり、照射温度は約 630K、照射量は $1.1\sim3.6 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ($E>1 \text{ MeV}$) であった。得られた水素濃度と照射量に依存した引張特性の変化は、以下のようにまとめることができる。

- 水素添加と中性子照射による降伏応力、引張強さ、破断伸びの変化は、ジルカロイ-4 と MDA でほぼ同等であった。
- 一般に、両被覆管材料の 633K 及び室温における降伏応力及び引張強さは、照射により明らかに増加したが、水素添加による増加はほとんど見られなかった。高い水素濃度を有し照射受けた場合、弾性変形あるいは塑性変形初期に破断し、最大引張応力が低下することがあった。
- 633K では、水素添加あるいは中性子照射のみによる破断伸びの減少は比較的小さかった。しかし、800wtppm 以上の水素濃度を有した試料は、照射後顕著な破断伸びの低下を示した。
- 293K では、非照射材の破断伸びは水素添加量の増加に伴い単調に低下したが、中性子照

射による破断伸びの低下は高照射量で飽和する傾向にあった。水素を吸収し照射された試料の293Kにおける延性は、水素濃度が高く照射量が大きいほど低下した。

- すなわち、いずれの試験温度でも、800wtppm以上の水素濃度を有し照射を受けた試料の破断伸びは、水素添加量あるいは中性子照射量から予想されるよりも大きく低下した。これは、水素添加と照射の重畠的な影響によるものと考えられる。

謝　　辞

本研究における照射試験及び照射後試験を担当してくださった大洗研究所・材料試験炉部の諸氏に感謝いたします。また、引張試験を担当していただいた材料試験炉部・ホットラボ課の米川実氏に心から感謝いたします。

参　考　文　献

- [1] J. J. Kearns, J.Nucl.Mater.43, 330(1972).
- [2] D. O. Northwood and U. Kosasih, Inter. Metals Reviews,28, No.2 (1983) 92.
- [3] J. B. Bai, C. Prioul, S. Lansiart, and D. Francois, Proc. Inter. Topical Meeting on LWR Fuel Performance , Avignon, France, April, 1991, p.233.
- [4] J. -H. Huang and S. -P. Huang, J. Nucl. Mater. 208 (1994) 166.
- [5] A. M. Garde, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, American Society for testing and materials, 1989, pp.548-569.
- [6] S. -C. Lin, M. Hamasaki, and Y. -D Chuang, Nucl.Sci.Eng.,71(1979)251.
- [7] F. Yuchang, and A. Koss, Metallurgical Trans. A, Vol.16-A(1985)675.
- [8] R. P. Marshall, and M. R. Louthan, Trans.ASTM56(1963)693.
- [9] W. Evans, and G. W. Parry, Electrochem.Technol.4(1966)225.
- [10] L. M. Howe, Atomic Energy of Canada Limited report, AECL-1239(1961).
- [11] W. Erickson, and D. Hardie, J.Inst.Metals 93(1965)444.
- [12] L. A. Simpson, Metall. Trans.12A(1981)2113.
- [13] M. P. Puls, Metall.Trans.19A(1988)1507.
- [14] M.P. Puls, Metall.Trans. A 22A(1991)92.
- [15] G.W.Parry and W. Evans, Nucleonics, Vol.22, No.11, Nov., 1964.

- [16] K. G. Barraclough and C. J. Beevers, *J. Mater. Sci.* 4(1969)518.
- [16] A.L.Bement, J. C. Tobin, and R. G. Hoagland, General Electric report HW-82102, April 1964.
- [17] G. J. Salvaggio et al., Westinghouse Electric report WAPD-TM-326,, April 1963.
- [18] A. L. Bement, *Radiation damage in hexagonal closed-packed metals and alloys in radiation effects*, Gordon and Breach, New York, 1965
- [19] M. C. Fraser, Battelle Memorial Institute report BNWL-5, Jan. 1965.
- [20] R. M. Berman et al., Westinghouse Electric report WAPD-TM-585, Dec. 1966.
- [21] C. J. Baroch, *Properties of reactor structural alloys after neutron and particle irradiation*, ASTM-SP 570, American Society for testing and materials, 1975, pp.129-142.
- [22] C. J. Baroch, E. N. Harbinson and A. V. Munim, Babcock and Wilcox report BAW-3809-6, Aug. 1969.
- [23] G. F. Rieger and D. Lee, *Zirconium in Nuclear Applications*, ASTM STP 551, American Society for testing and materials, 1974, pp.355-369
- [24] J. E. Irvin, *Electro Chemical Technology*, Vol.4, No.5-6, 1966.
- [25] K. Yamashita, T. Yasuda, T. Nomoto, T. Yasuda, and T. Aoki, Proc. IAEA Specialist's meeting on post irradiation examination and experience, Tokyo, 26-30, Nov. 1984.
- [26] A. M. Garde, Combustion Engineering report CEND-427, DOE/ET/34030-11, Sept. 1986.
- [27] L. W. Newman, Babcock and Wilcox report BAW-1874, DOE/ET/34212-50, Oct. 1986.
- [28] M. G. Belfour, W. R. Smalley, J. A. Kuszky, and P. A. Pritchett, Empire State Electric Energy Research Corporation, Research report EP80-16, April 1985.
- [29] U. P. Nayak, H. Kunishi, and W. R. Smalley, Empire State Electric Energy Research Corporation, Research report EP80-16, June 1985.
- [30] J. A. Baumgartner, General Electric report GEAP-30083, DOE/ET/34031-12, July 1983.
- [31] J. A. Baumgartner, General Electric report GEAP-30268, DOE/ET/34031-15, Sept. 1983.
- [32] J. A. Baumgartner, General Electric report GEAP-30643, DOE/ET/34031-17, May 1984.
- [33] 三島良績ら、日本原子力学会誌, Vol.29, No.2(1987)pp.99-115
- [34] S. Inoue, K. Mori, T. Okamoto, and A. Oe, *J.Nucl.Sci.&Tech.*, 31[10](1994)1105-1118.
- [35] H. Uetsuka, S. Kawasaki, Japan Atomic Energy Research Institute report, JAERI-M 83-068, 1983 (Text in Japanese)
- [36] H. M. Chung, F. L. Yaggee, and T. F. Kassner, *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 939, American Society for testing and materials, 1987, pp.775-801.
- [37] 仲道治郎、九州大学、学位論文 (1998)

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 and MDA in wt%

Material	Composition				
	Sn	Nb	Fe	Cr	Zr
Zircaloy-4	1.5	-	0.2	0.1	Bal.
MDA	0.8	0.5	0.2	0.1	Bal.

Table 2 Main test results from tensile tests

Material	Tensile test temperature, K	Fluence, $\times 10^{25} \text{ n/m}^2$	Hydrogen content, ppm	Measured total elongation, %	Remarks	
Zircaloy-4	633 K	unirradiated	10	14.3 to 19.5		
			300 to 500	10.3 to 11.9		
			800 to 1000	9.4 to 12.3		
		1.1	10	33.9 to 35.0		
			350	18.9 to 21.8		
	3.6		900	2.1 to 12.9		
	3.6	10	15.6 to 19.7			
		400	13.8 to 16.9			
		800 to 950	0 to 11.1			
MDA	633 K	unirradiated	10	9.5 to 15.9		
			300 to 400	9 to 10	Interpolated	
			500 to 600	7.5 to 10.3		
			900 to 1000	7.2 to 7.9		
		1.1	10	17.6 to 21.6		
	3.6		300 to 400	11 to 13	Interpolated	
			850 to 1000	0 to 10		
	3.6	10	12.5 to 16.3			
		300 to 400	9 to 10	Interpolated		
		>1000	0 to 8.6			
Zircaloy-4	293 K	unirradiated	10	14.4 to 17.1		
			300 to 500	6.7 to 9.3		
			800 to 900	3.2 to 4.8		
		1.1	10	7.5 to 8.9		
			500	4 to 5	Interpolated	
			~900	2.5 to 3.9		
	3.6	3.6	10	7.7 to 7.9		
			500	3	Interpolated	
			>800	0		
		1.1	10	8.6 to 8.9		
			300 to 400	5 to 6	Interpolated	
			>800	0		
MDA	293 K	unirradiated	10	11.7 to 14.3		
			300 to 400	8 to 9	Interpolated	
			550 to 600	5.0 to 9.0		
		1.1	1000	2.5 to 3.0		
			300 to 400	8.6 to 8.9		
		3.6	10	5 to 6	Interpolated	
			300 to 400	0		
			>900	8.1 to 8.4	Interpolated	

Table 3 Change in yield stress as a function of fluence

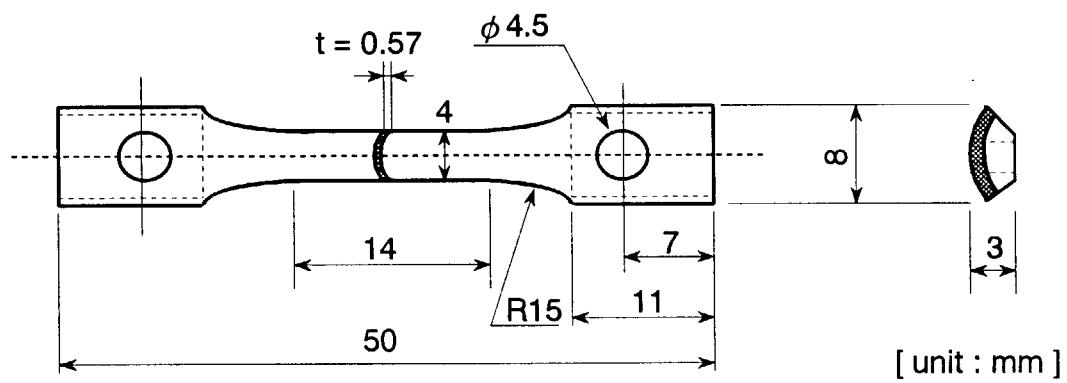
Material	Test temp.	Constants			
		$\Delta\sigma_y = A(1 - \exp(-B\phi t))^{1/2}$	$\Delta\sigma_y = C(\phi t)^n$		
Zircaloy-4	633 K	A= 24.2 MPa	B= $0.27 \times 10^{-25}/m^2$	C= 5.06 MPa	n= 0.37
	RT	A= 15.6	B= 0.55×10^{-25}	C= 5.54	n= 0.27
MDA	633 K	A= 24.5	B= 1.65×10^{-25}	C= 18.5	n= 0.08
	RT	A= 9.62	B= 0.44×10^{-25}	C= 2.84	n= 0.31

Table 4 Comparison of mechanical property data for Zircaloy irradiated in commercial reactors

Reactor, [ref.] component	Type of test, Test temperature, K	Fast neutron fluence, $\times 10^{-25}$ n/m ²	Hydrogen content, ppm	Measured total elongation, %
(1) Fort Calhoun, [5, 26] Zircaloy-4, fuel cladding (3)	Tube burst, 588 K	11 to 12 9.1 7	300 to 400 150 to 200 100	<4.0 ~4.5 ~6.2
(4) (5) (6) (7)	Tube tensile, 298 K " 473 K " 573 K " 673 K	11 to 12 " " " " " " " " "	300 to 400 " " " " " "	1.1 5.2 9.1 6.2
(8) (9) (10)	Calvert Cliffs, [5] Zircaloy-4, guide tubes	Dogbone tensile, 573 K " 623 K Ring tensile, 573 K	9 " " " "	50 to 60 " " " "
(11) (12)	Oconee 1, [27] Zircaloy-4, fuel cladding	Tube tensile, 616 K Ring tensile, 616 K	11.2 " "	150 to 325 ~150 to 325
(13) (14)	Zion, [28, 29] Zircaloy-4, fuel cladding	Tube burst, 588 K	9.5 to 11.3 15.1 to 16.2	120 to 170
(15) (16) (17)	Monticello, [30] Zircaloy-2, fuel cladding water rods	Tube burst, 605 K Face notch tensile, 605 K Dog bone tensile, 605 K	6 to 10 4 to 10 9.5 to 10.2	20 to 30 20 to 30 20 to 30
(18) (19) (20)	Monticello, [31, 32] Zircaloy-4, spacers Zircaloy-4, spacers	Strip tensile, 561 K Strip tensile, 561 K	9.5 to 10.4 8.2 to 13.4	<15 55 to 74
				4.4 to 8.1 5.7 to 8.5

Table 4 Comparison of mechanical property data for Zircaloy irradiated in commercial reactors (continued)

Reactor, [ref.] component	Type of test, Test temperature, K	Fast neutron fluence, $\times 10^{25} \text{ n/m}^2$	Hydrogen content, ppm	Measured total elongation, %
(21) Fukushima-3, [25, 33]	Tube tensile, 293 K	1 to 7	< 50	5 to 8
(22) Zircaloy-2, Fuel cladding	573 K	1 to 7	< 50	2 to 7
(23)	616 K	1 to 7	< 50	10 to 17
(24)	673 K	1 to 7	< 50	15 to 30
(25)	Tube burst, 573 K	1 to 7	< 50] 2 to 35
(26)	616 K	1 to 7	< 50	
(27) Ohi-1, [34]	Tube tensile, 658 K	9	80 to 350	7 to 17
Zircaloy-4, Fuel cladding				



Cladding OD : 9.50, ID : 8.36

Fig.1 Geometry of tensile specimen

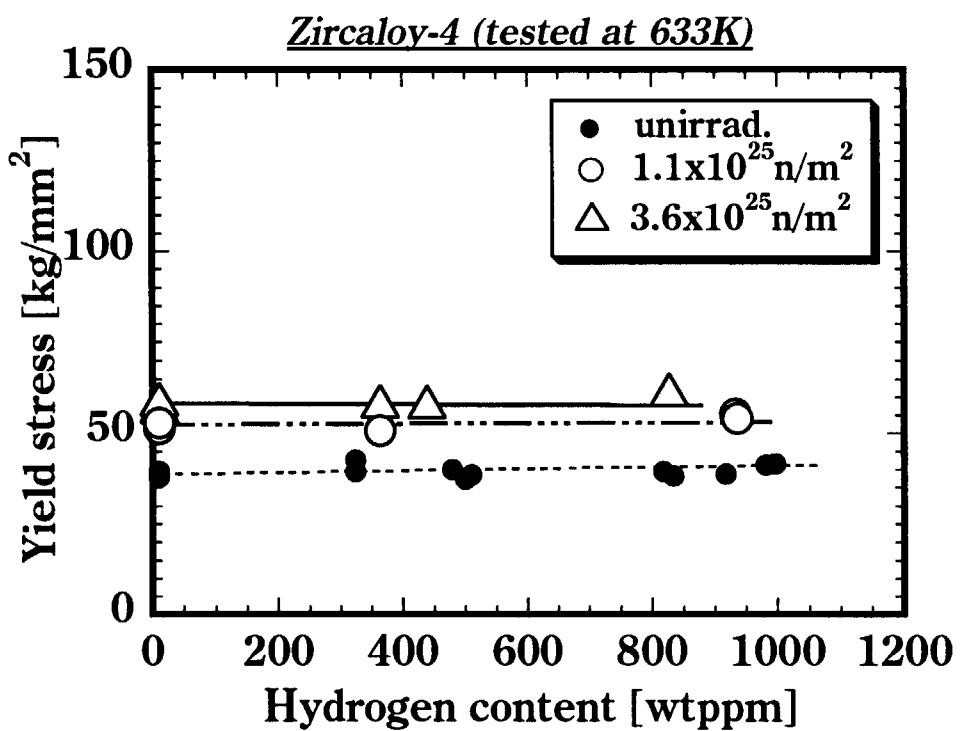


Fig.2 (a) Yield stress of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 at 633 K as a function of hydrogen content

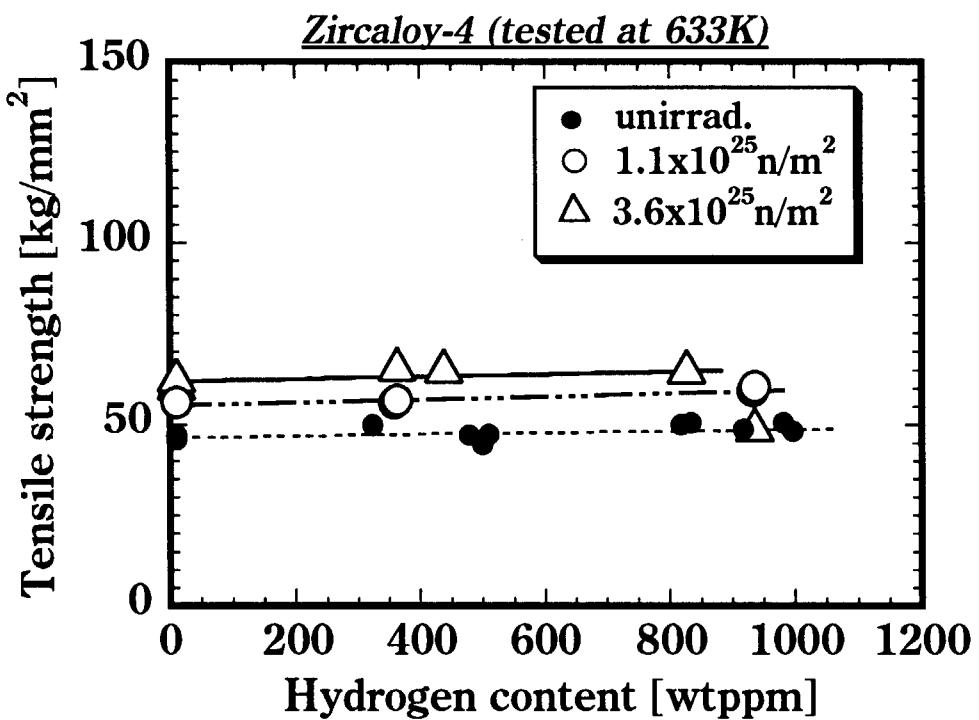


Fig.2 (b) Tensile strength of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 at 633 K as a function of hydrogen content

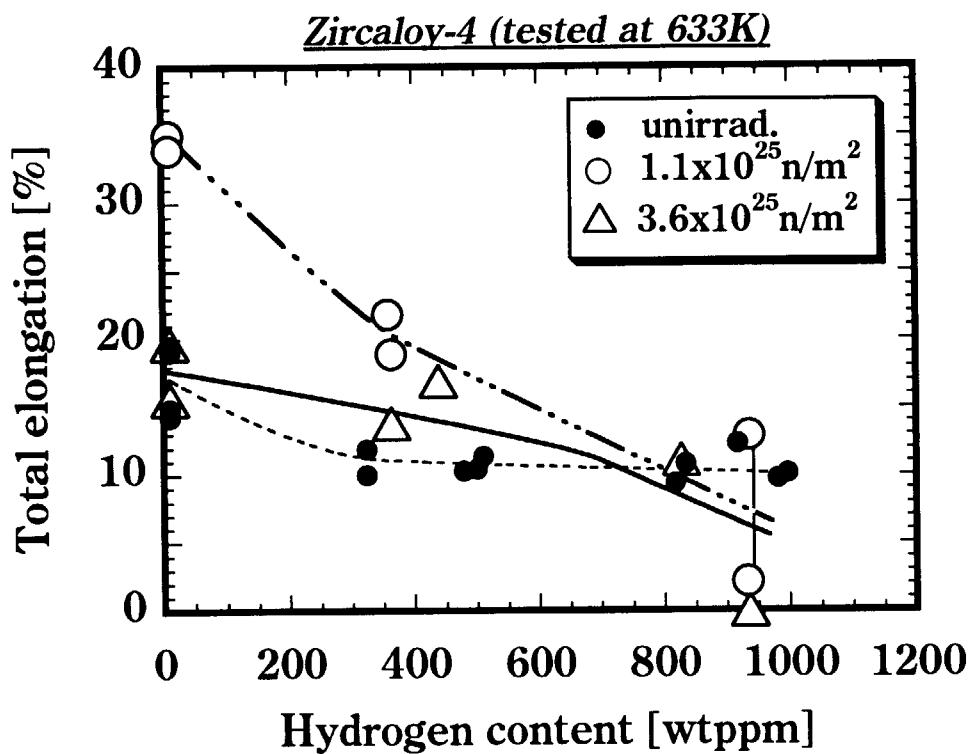


Fig.2 (c) Total elongation of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 at 633 K as a function of hydrogen content

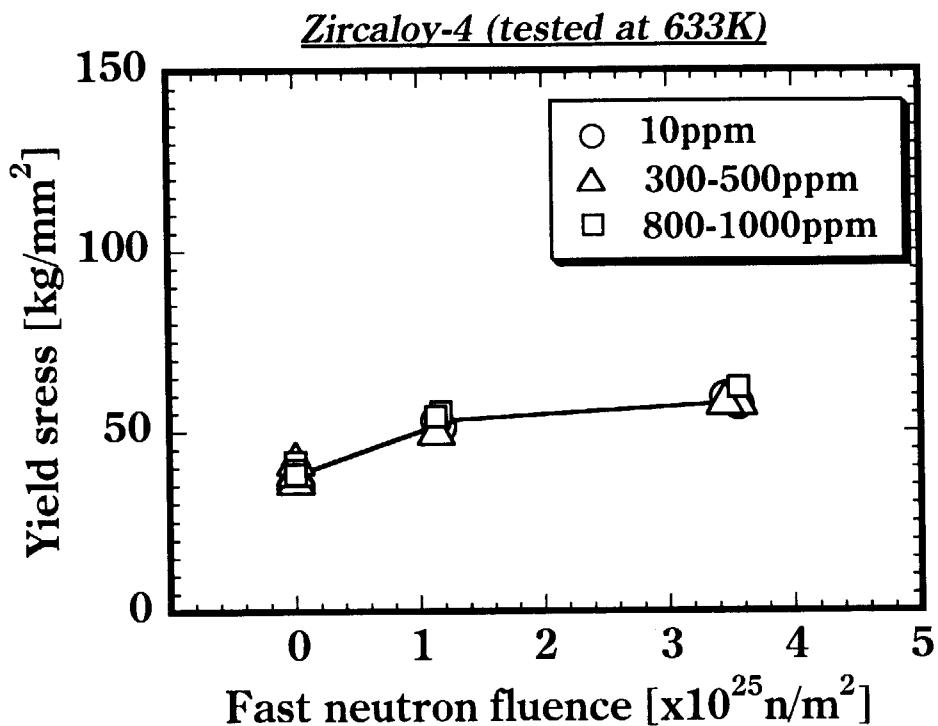


Fig.3 (a) Yield stress of hydrided Zircaloy-4 at 633 K as a function of fast neutron fluence

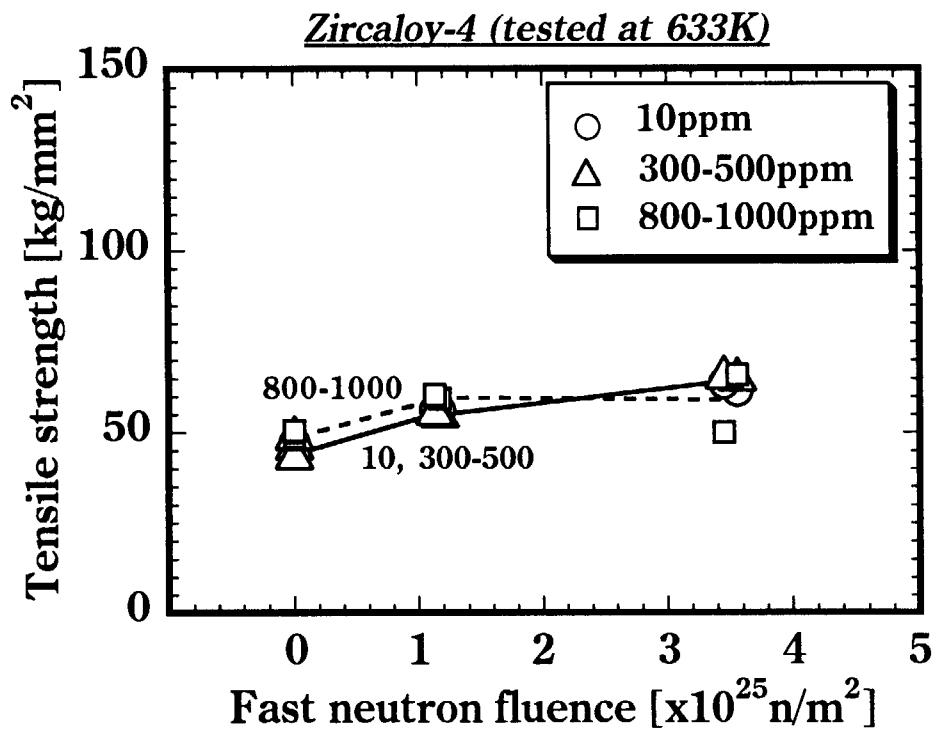


Fig.3 (b) Tensile strength of hydrided Zircaloy-4 at 633 K as a function of fast neutron fluence

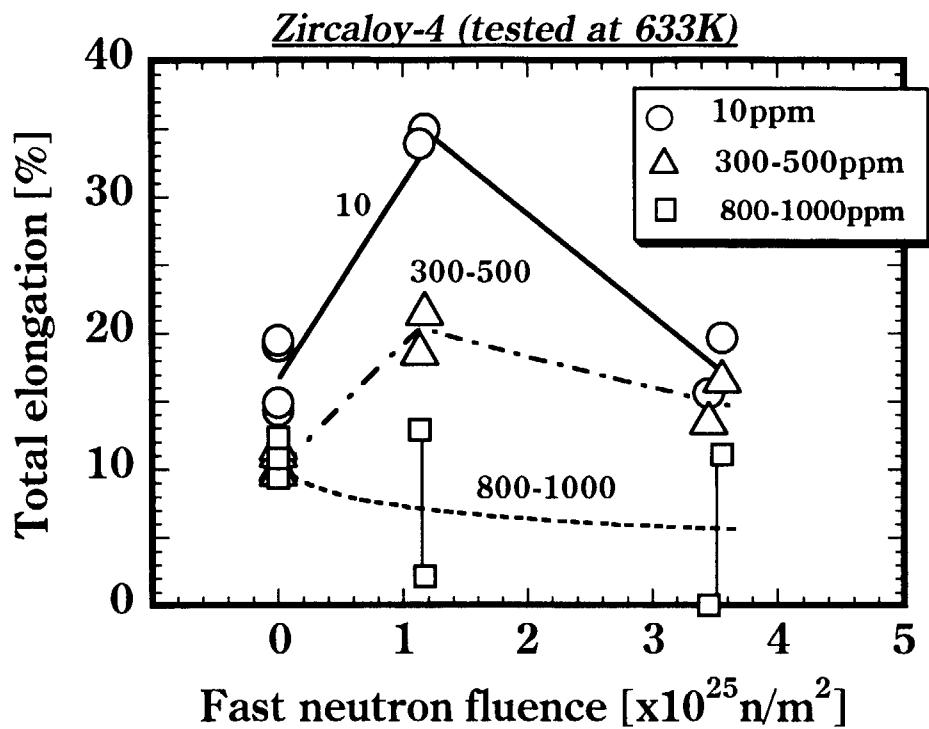


Fig.3(c) Total elongation of hydrided Zircaloy-4 at 633 K as a function of fast neutron fluence

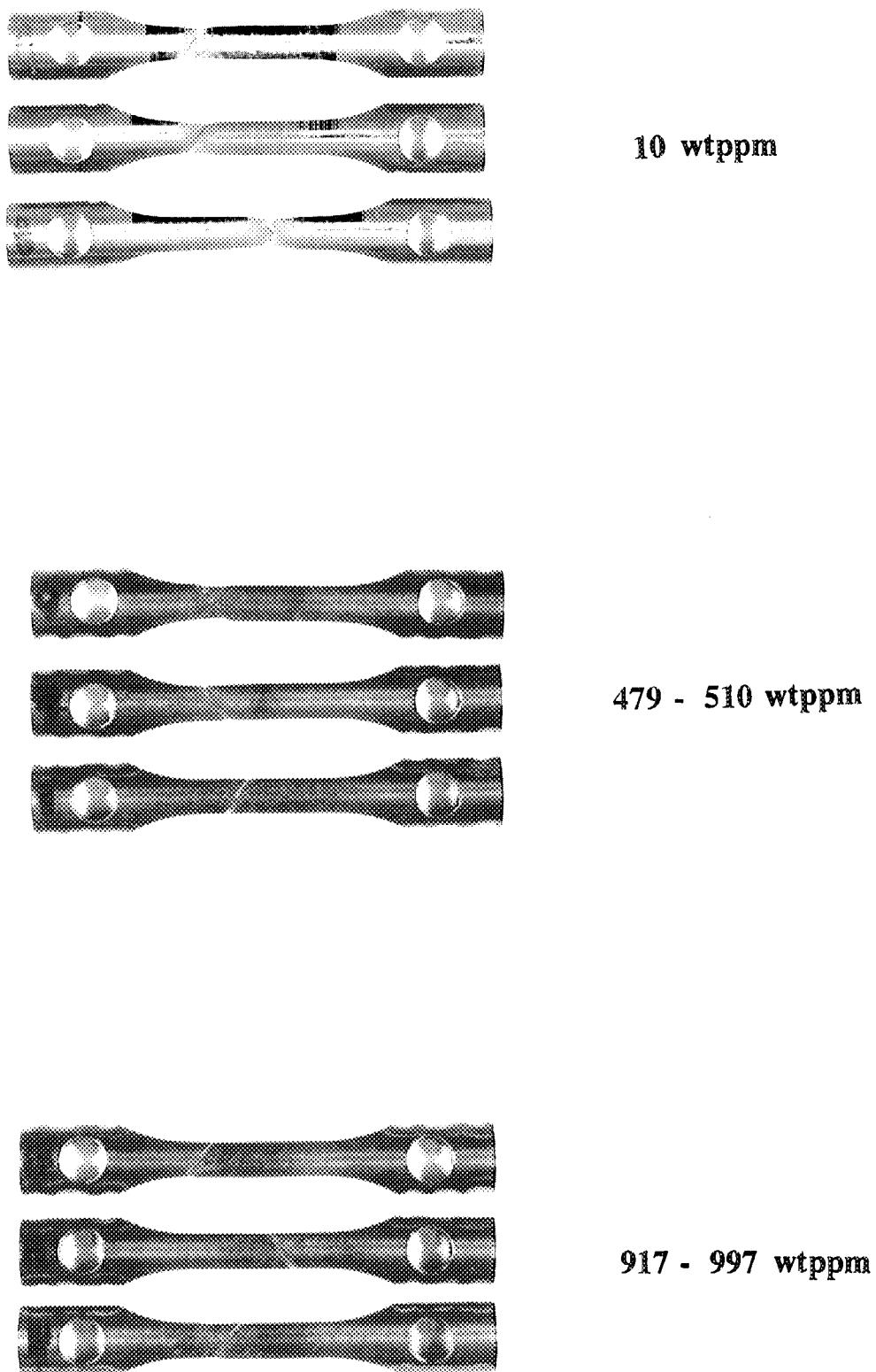


Fig.4 Unirradiated Zircaloy-4 specimen tensile tested at 633 K

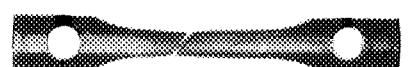
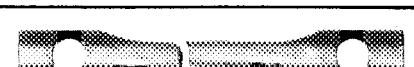
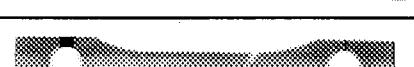
Sample No.	Appearance	Hydrogen content / wtppm	Neutron fluence / 10^{25} n/m^2
5A02		10	1.17
5A03		10	1.13
5A43*		358	1.17
5A44		363	1.13
5A83*		932	1.17
5A84		936	1.13
6A02		10	3.56
6A03		10	3.45
6A43*		438	3.56
6A44		363	3.45
6A83*		827	3.56
6A84		936	3.45

Fig.5 Irradiated Zircaloy-4 specimen tensile tested at 633 K

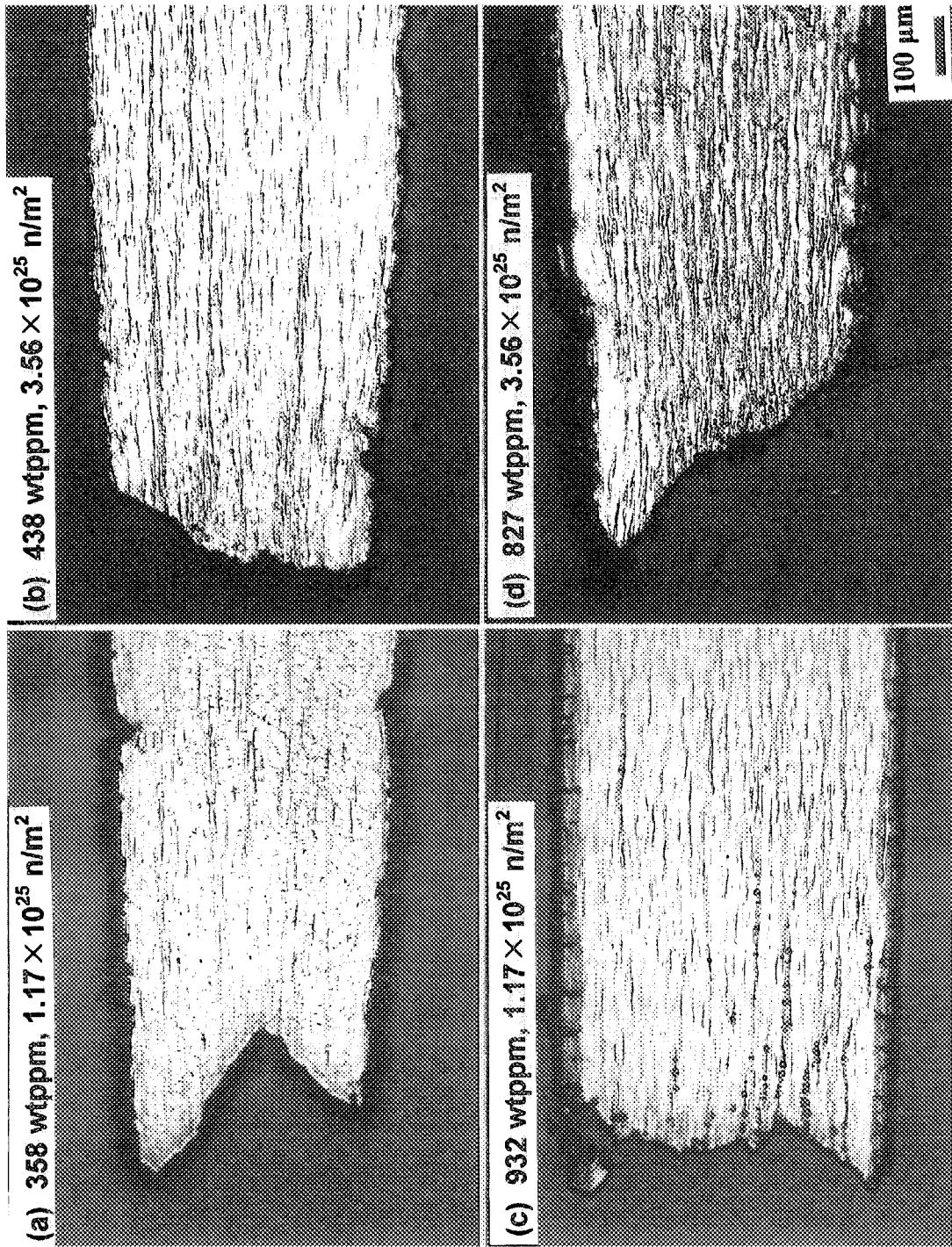


Fig.6 Longitudinal cross section of irradiated Zircaloy-4 specimen tensile tested at 633 K

- (a) Hydrogen content : 358 wtppm, neutron fluence : $1.17 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$,
- (b) 438 wtppm, $3.56 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, (c) 932 wtppm, $1.17 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$,
- (d) 827 wtppm, $3.56 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$

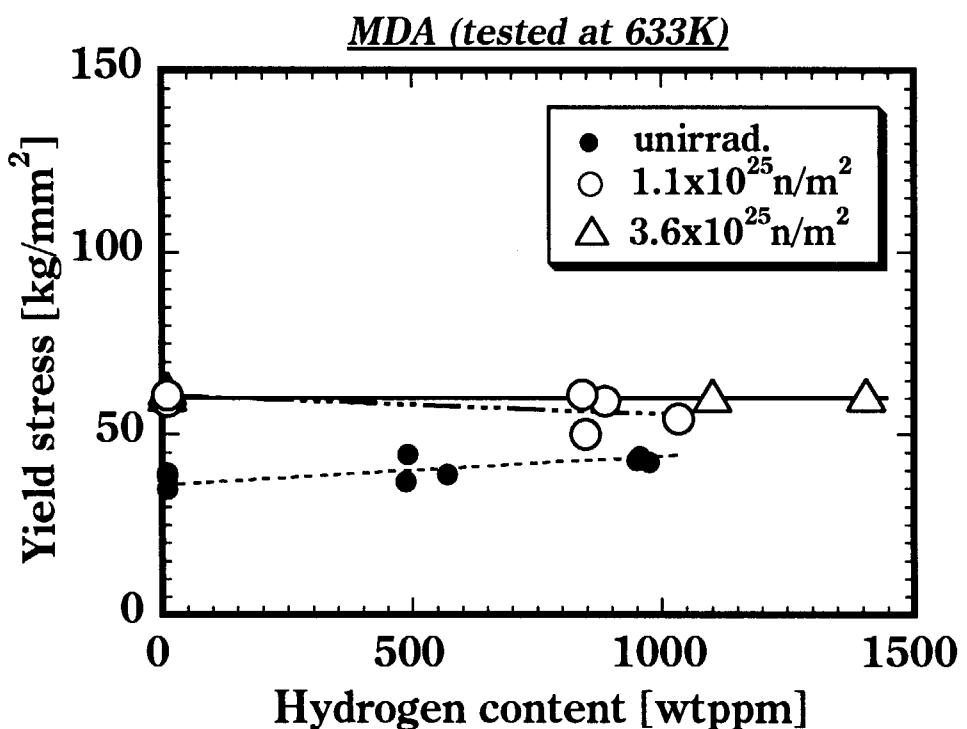


Fig.7 (a) Yield stress of unirradiated and irradiated MDA at 633 K as a function of hydrogen content

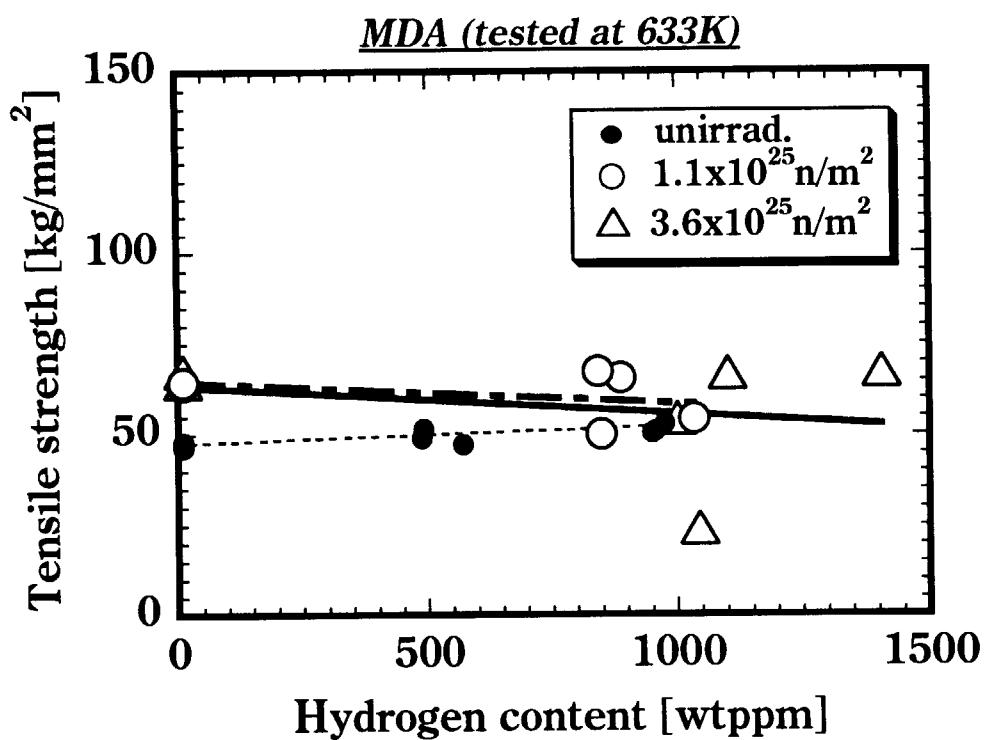


Fig.7 (b) Tensile strength of unirradiated and irradiated MDA at 633 K as a function of hydrogen content

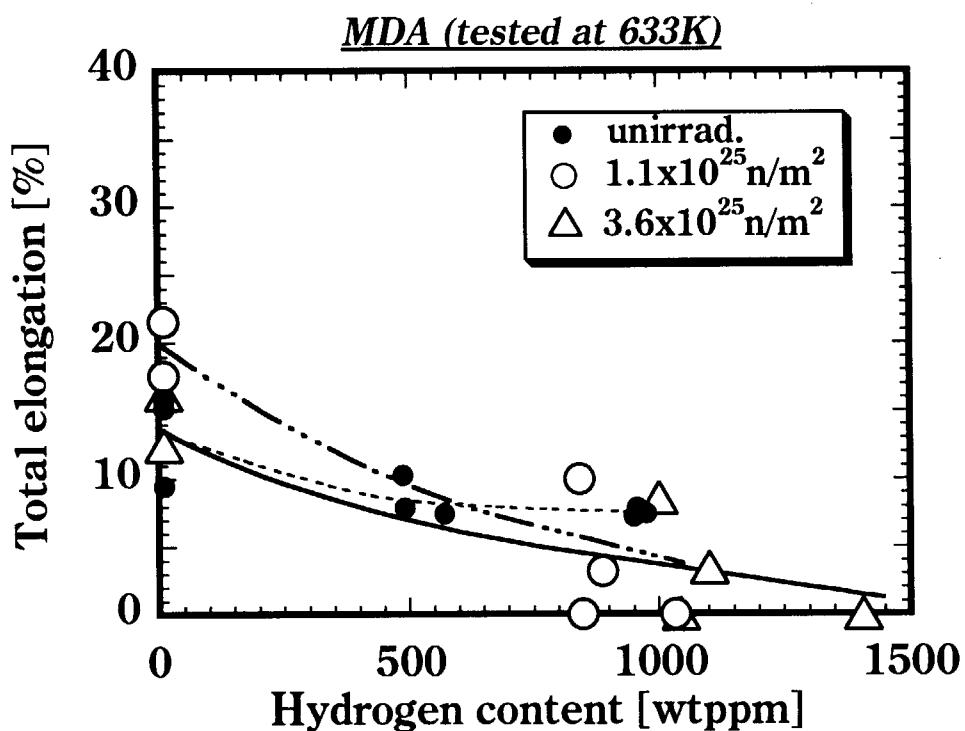


Fig.7(c) Total elongation of unirradiated and irradiated MDA at 633 K as a function of hydrogen content

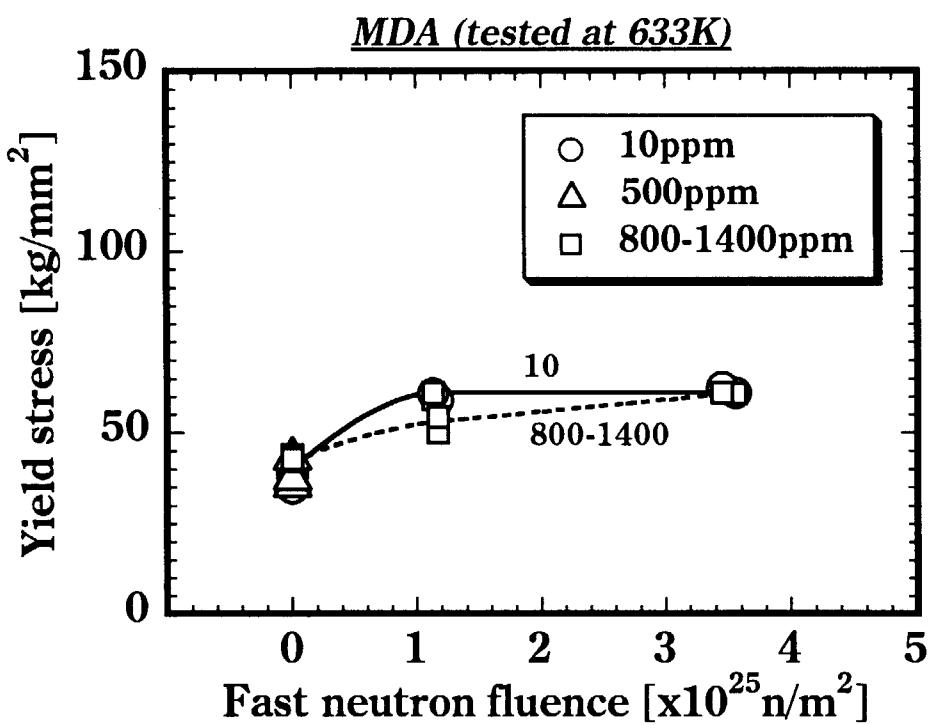


Fig.8 (a) Yield stress of hydrided MDA at 633 K as a function of fast neutron fluence

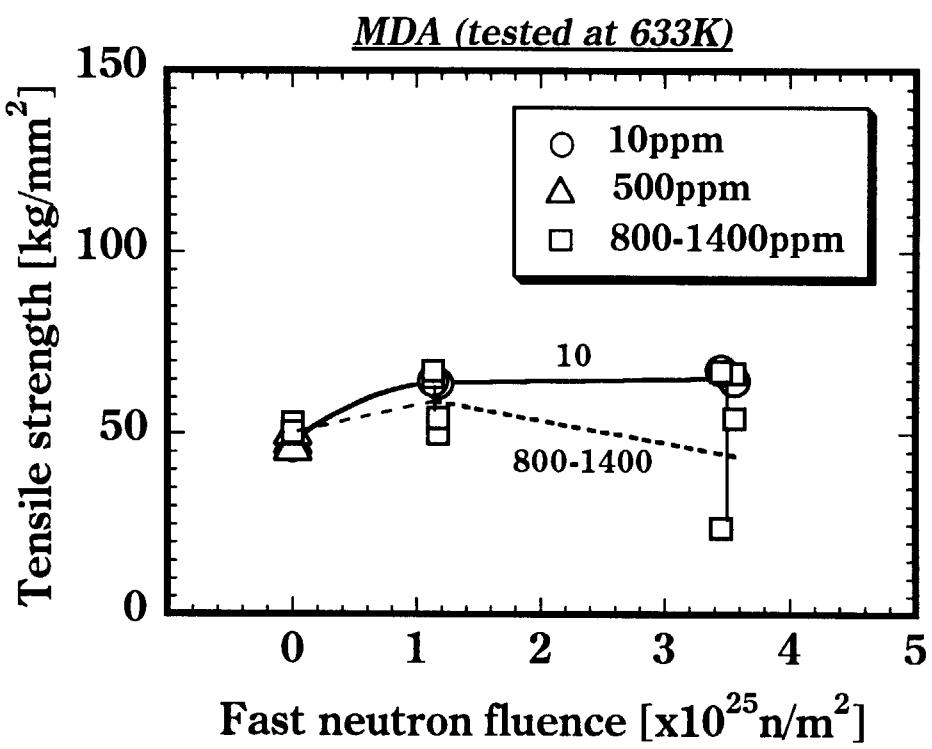


Fig.8 (b) Tensile strength of hydrided MDA at 633 K as a function of fast neutron fluence

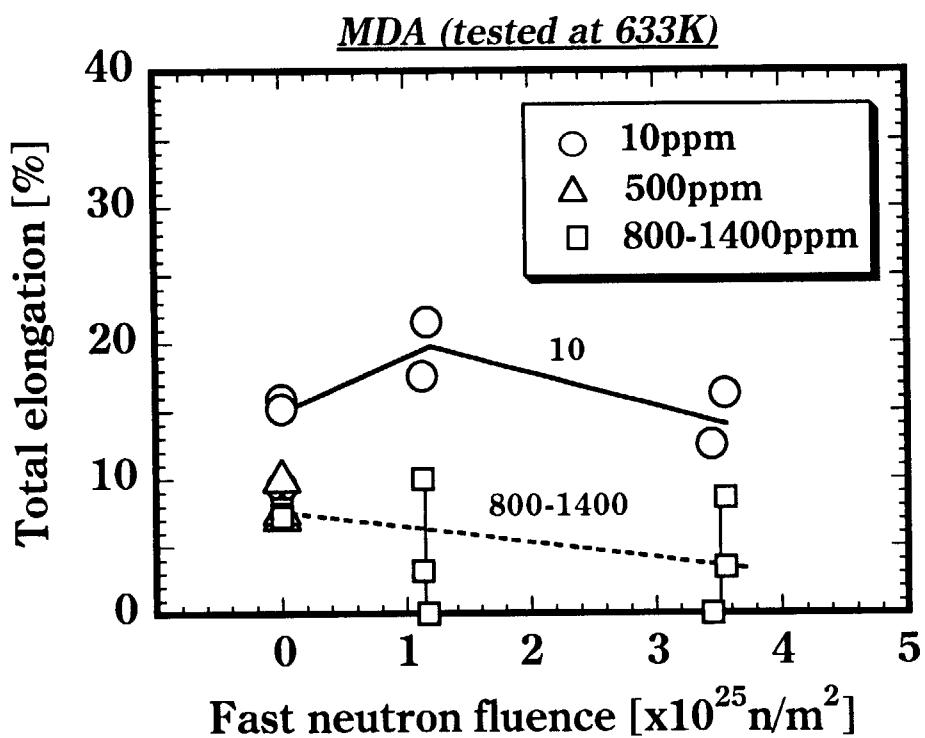
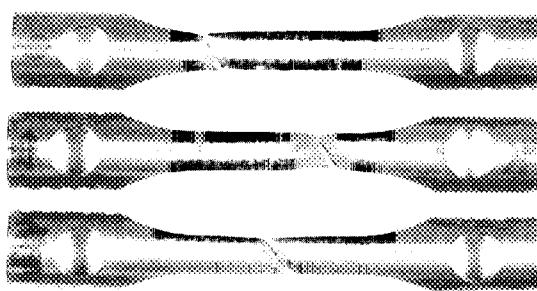
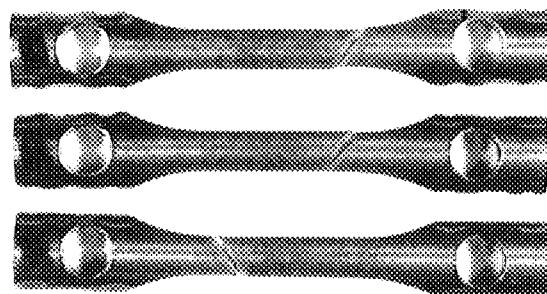


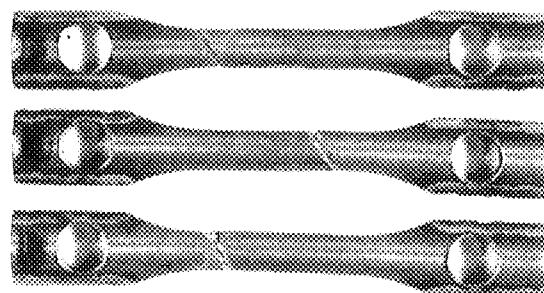
Fig.8 (c) Total elongation of hydrided MDA at 633 K as a function of fast neutron fluence



10 wtppm



487 - 571 wtppm



950 - 976 wtppm

Fig.9 Unirradiated MDA specimen tensile tested at 633 K

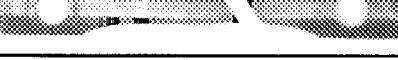
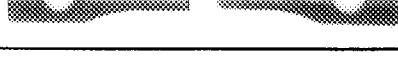
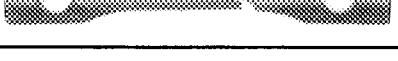
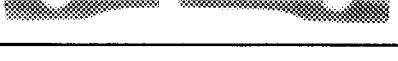
Sample No.	Appearance	Hydrogen content / wtppm	Neutron fluence / 10^{25} n/m^2
5B03		10	1.17
5B04		10	1.17
5B43		848	1.17
5B44		888	1.13
5B83		1034	1.17
5B84		841	1.13
6B03		10	3.56
6B04		10	3.45
6B43		1101	3.56
6B44		1045	3.45
6B83		1001	3.56
6B84		1407	3.45

Fig.10 Irradiated MDA specimen tensile tested at 633 K

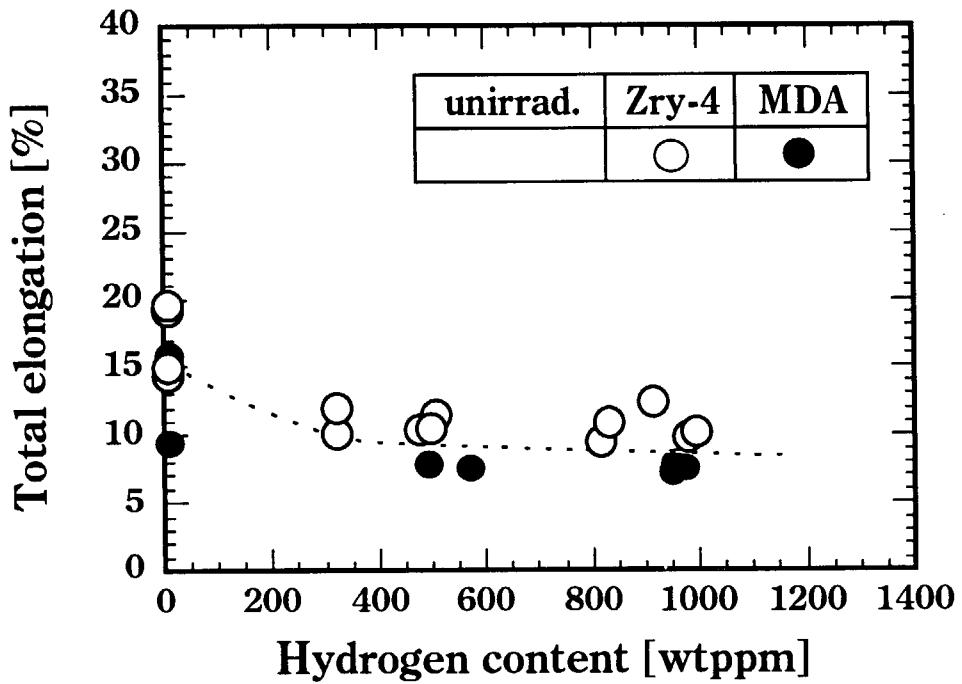


Fig.11(a) Comparison of total elongation between unirradiated Zircaloy-4 and MDA at 633 K as a function of hydrogen content

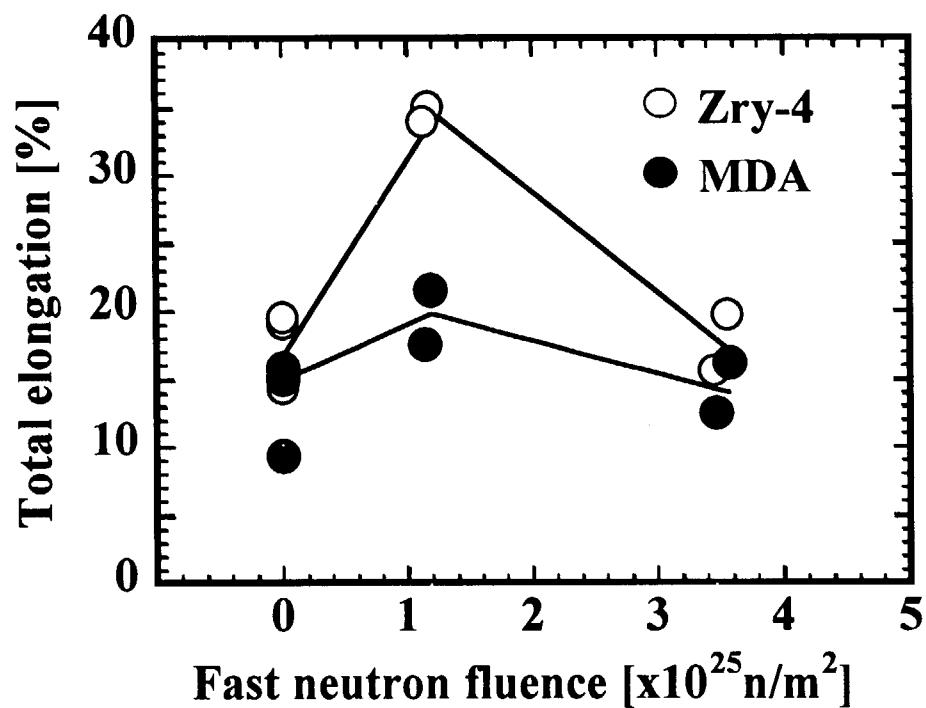


Fig.11(b) Comparison of total elongation between Zircaloy-4 and MDA at 633 K as a function of fast neutron fluence

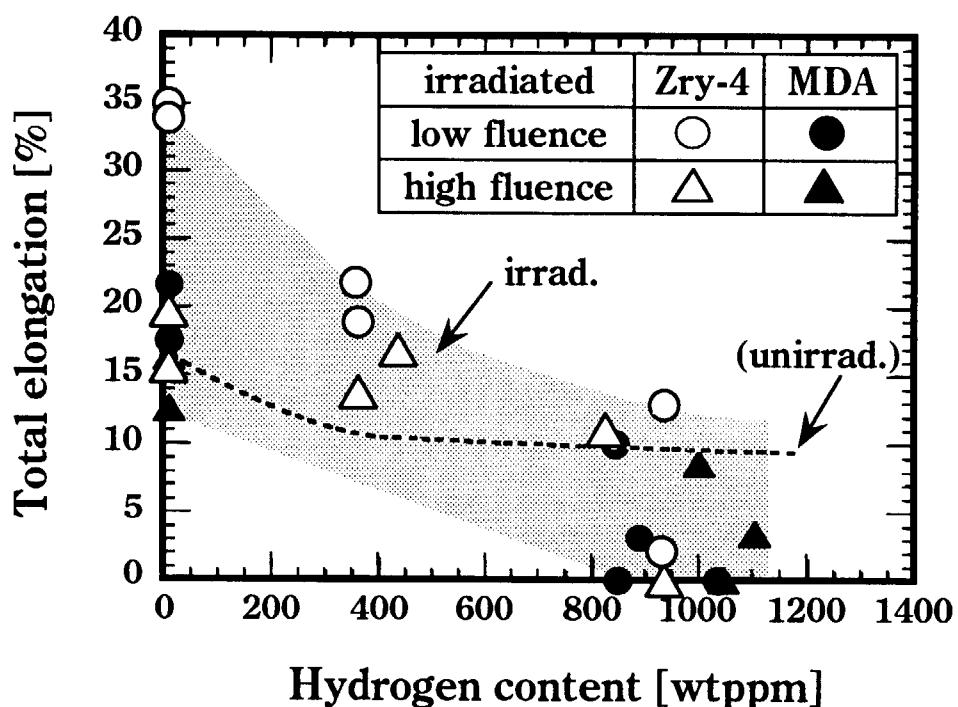


Fig.11(c) Comparison of total elongation between irradiated Zircaloy-4 and MDA at 633 K as a function of hydrogen concentration

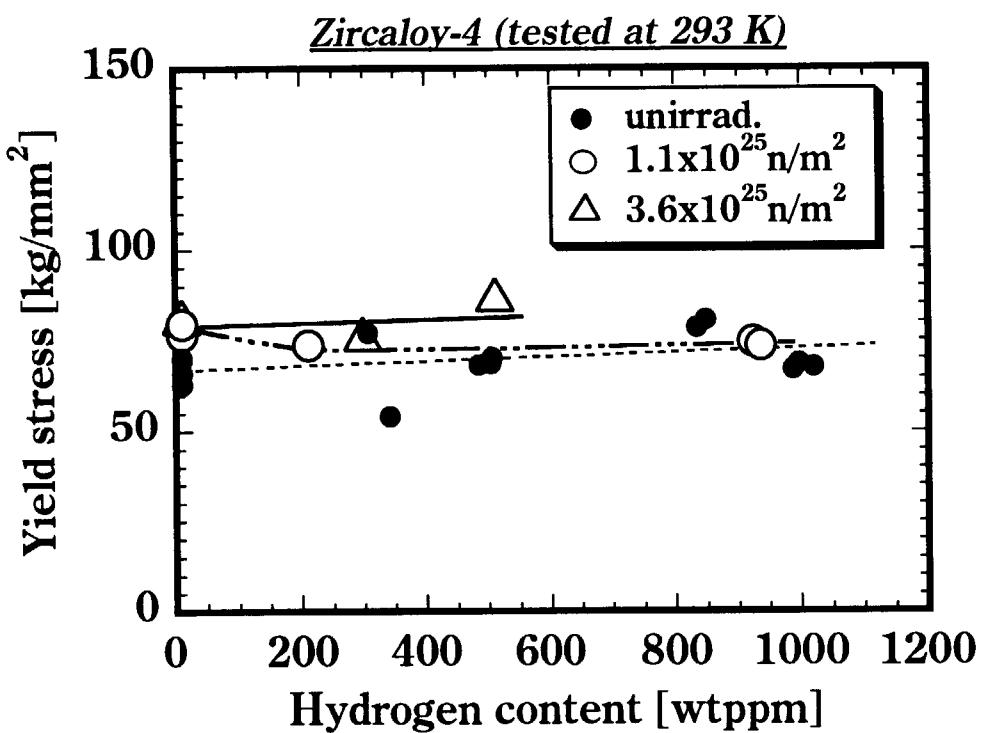


Fig.12 (a) Yield stress of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 at 293 K as a function of hydrogen content

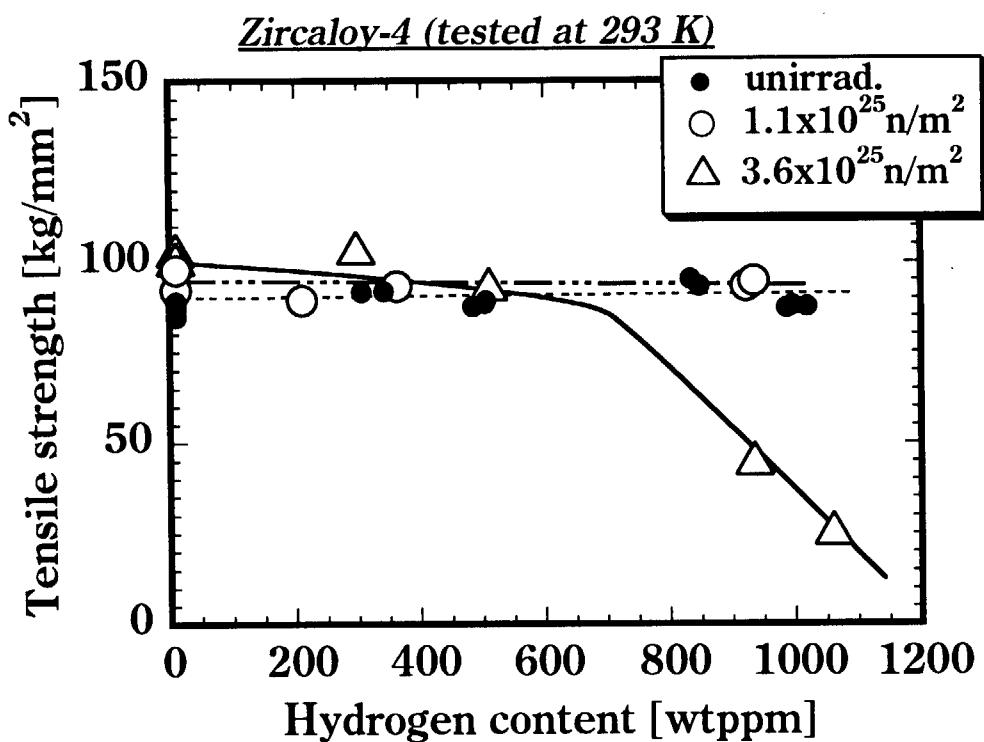


Fig.12 (b) Tensile strength of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 at 293 K as a function of hydrogen content

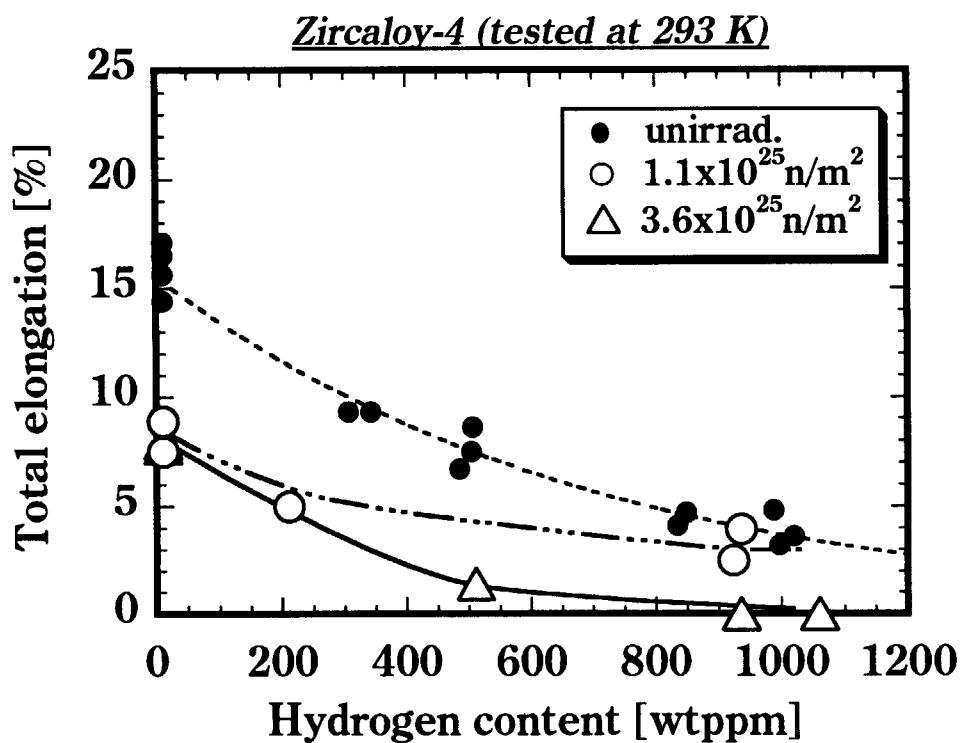


Fig.12 (c) Total elongation of unirradiated and irradiated Zircaloy-4 at 293 K as a function of hydrogen content

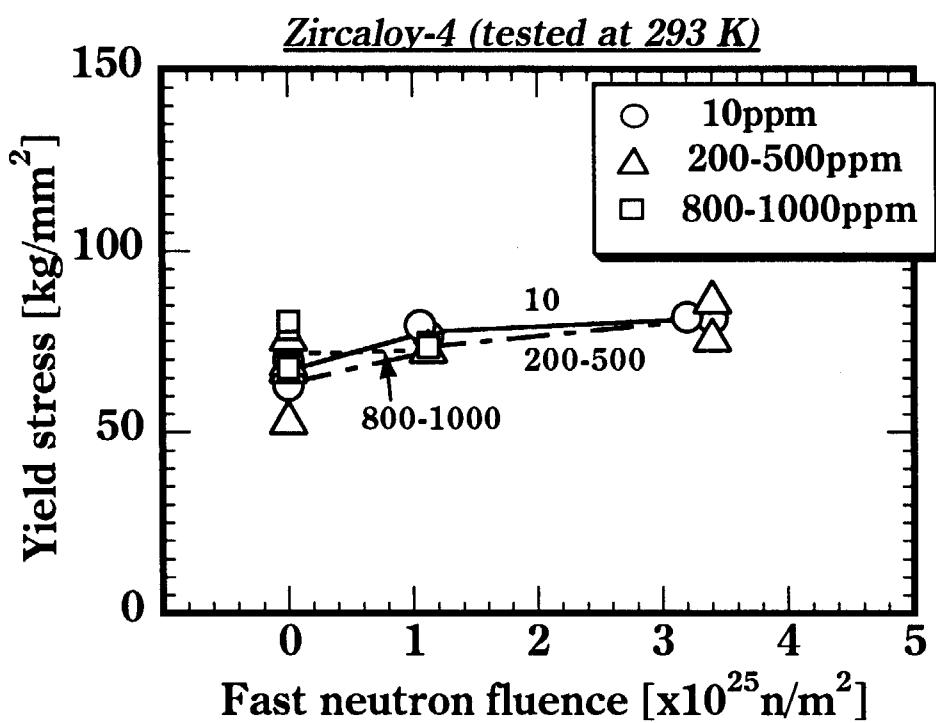


Fig.13 (a) Yield stress of hydrided Zircaloy-4 at 293 K as a function of fast neutron fluence

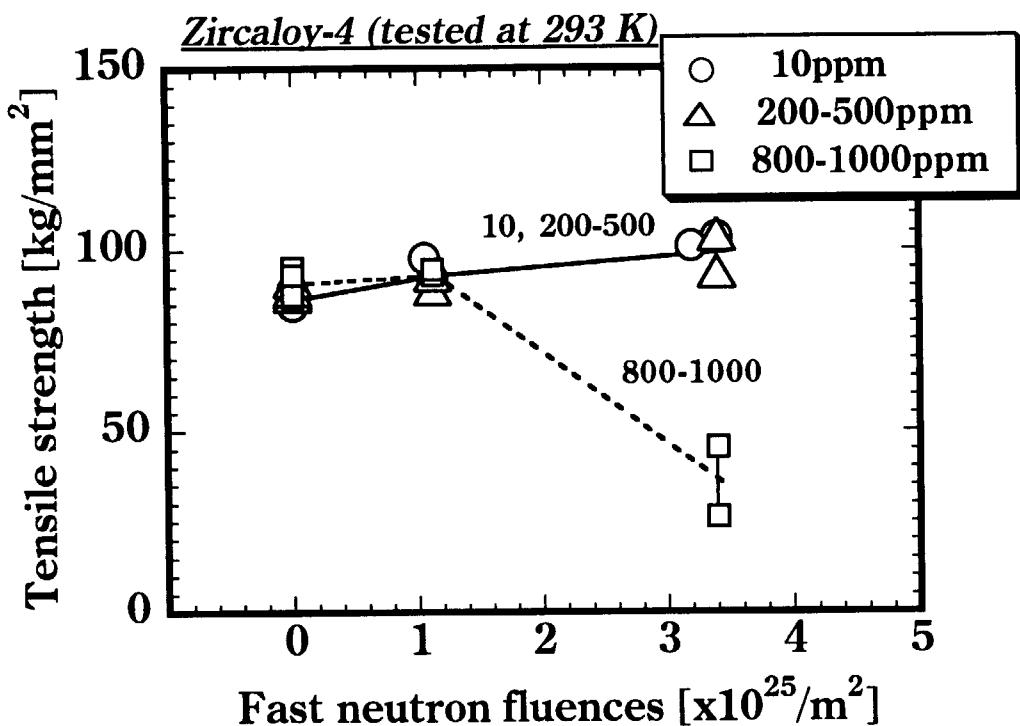


Fig.13 (b) Tensile strength of hydrided Zircaloy-4 at 293 K as a function of fast neutron fluence

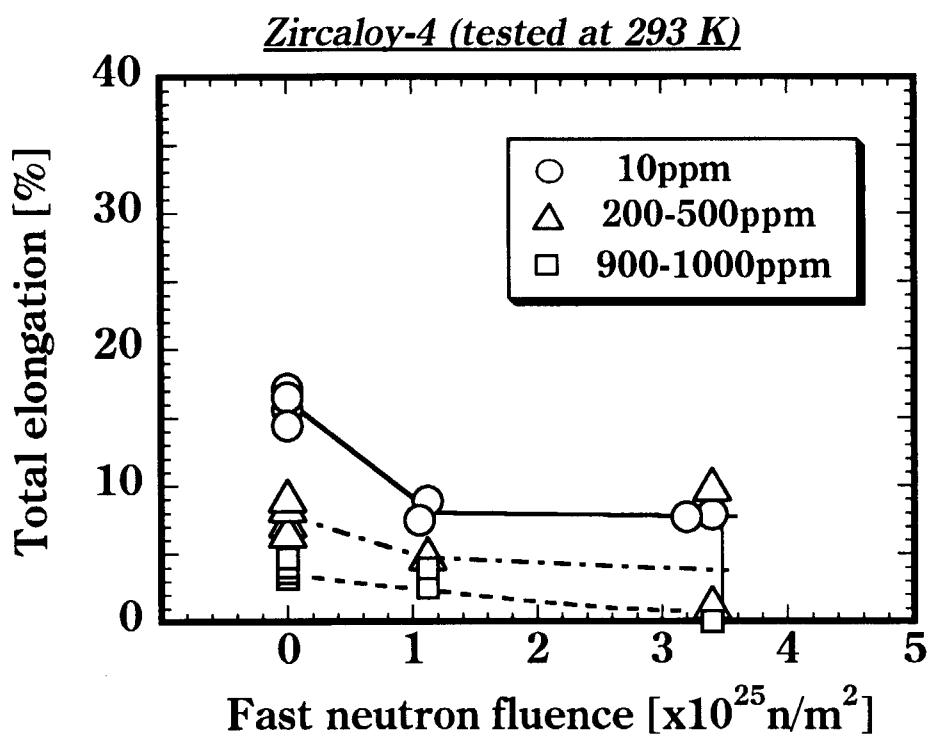


Fig.13(c) Total elongation of hydrided Zircaloy-4 at 293 K as a function of fast neutron fluence

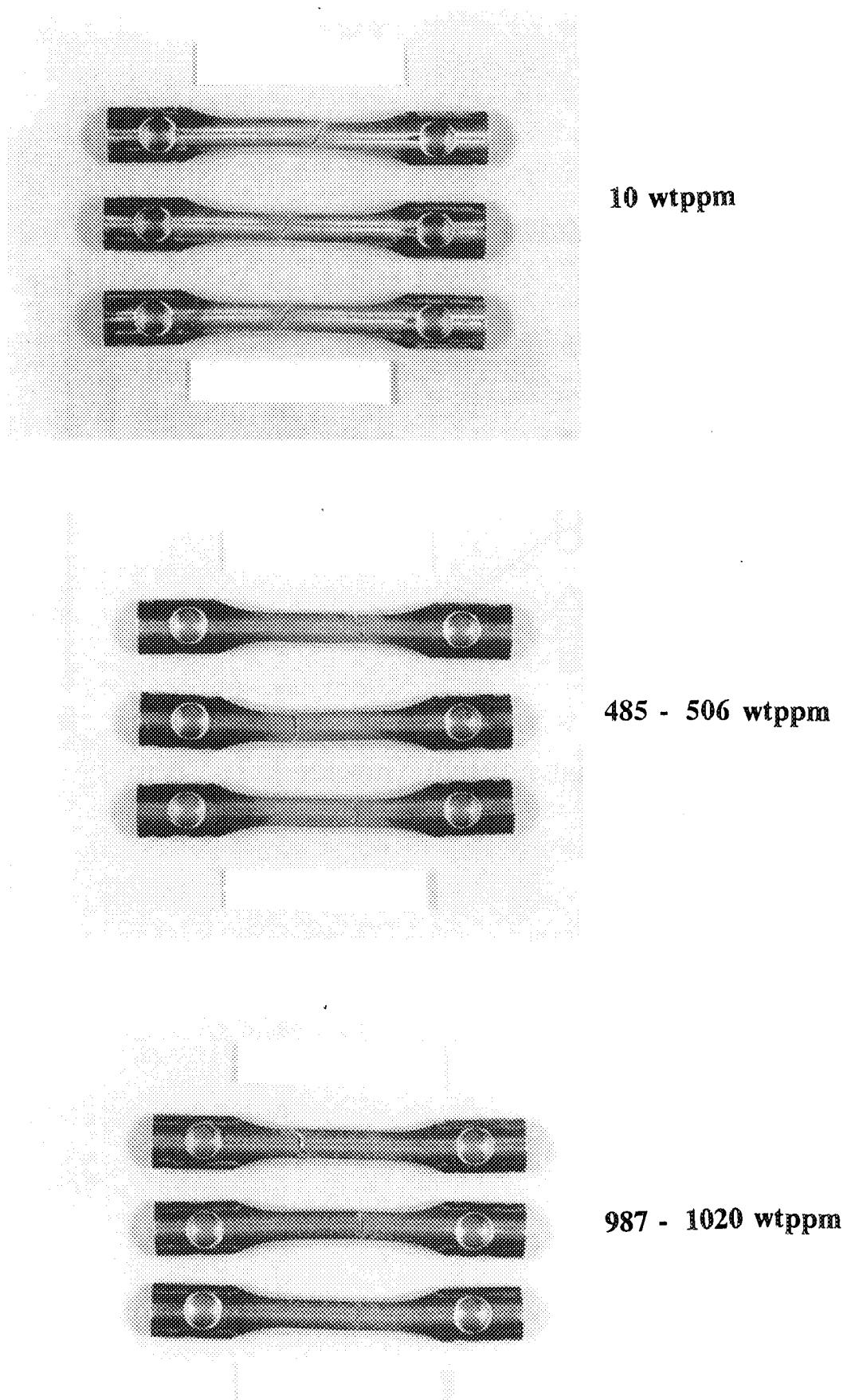


Fig.14 Unirradiated Zircaloy-4 specimen tensile tested at 293 K

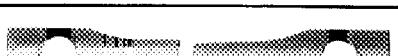
Sample No.	Appearance	Hydrogen content / ppm	Neutron fluence / 10^{25} n/m^2
5A01		10	1.12
5A04		10	1.05
5A41		211	1.12
5A42		363	1.12
5A81*		924	1.12
5A82		936	1.12
6A01		10	3.40
6A04		10	3.20
6A41		511	3.40
6A81*		1061	3.40
6A82		936	3.40

Fig.15 Irradiated Zircaloy-4 specimen tensile tested at 293 K

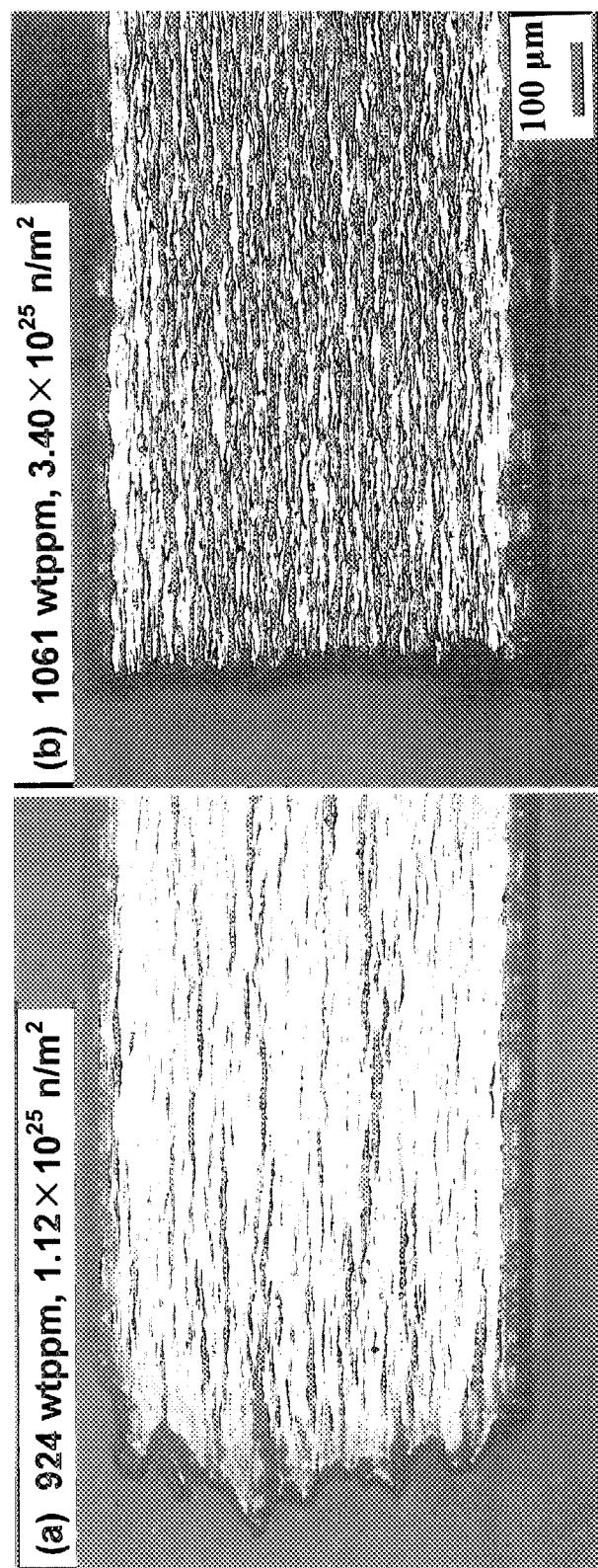


Fig.16 Longitudinal cross section of irradiated Zircaloy-4 specimen tensile tested at 293 K

- (a) Hydrogen content : 924 wtppm, neutron fluence : $1.12 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$,
(b) 1061 wtppm, $3.40 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$

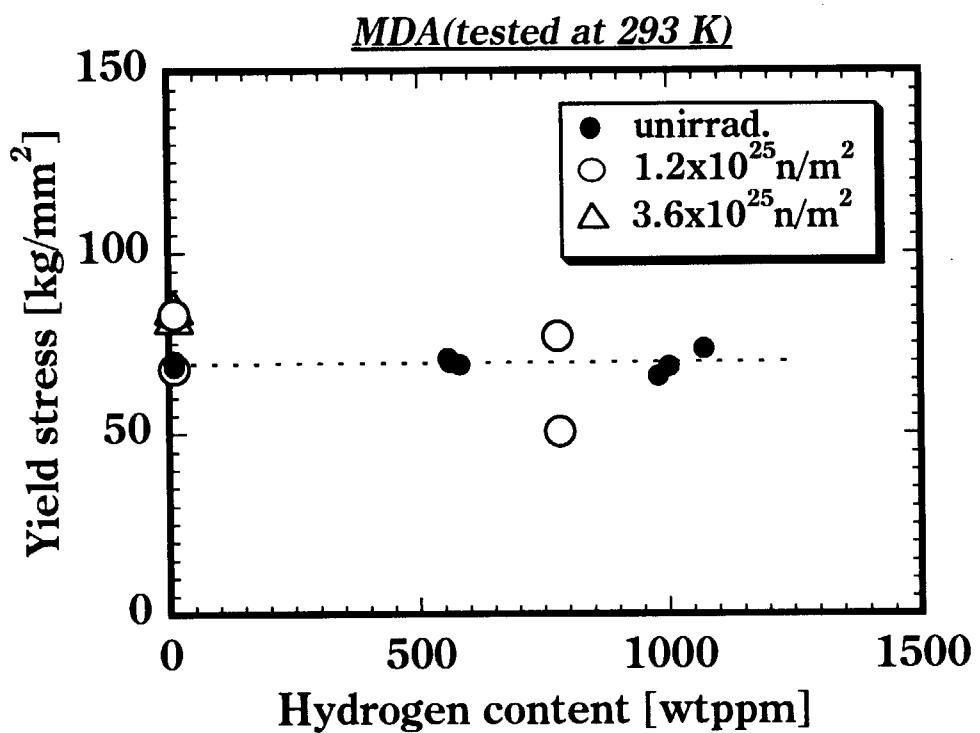


Fig.17 (a) Yield stress of unirradiated and irradiated MDA at 293 K as a function of hydrogen content

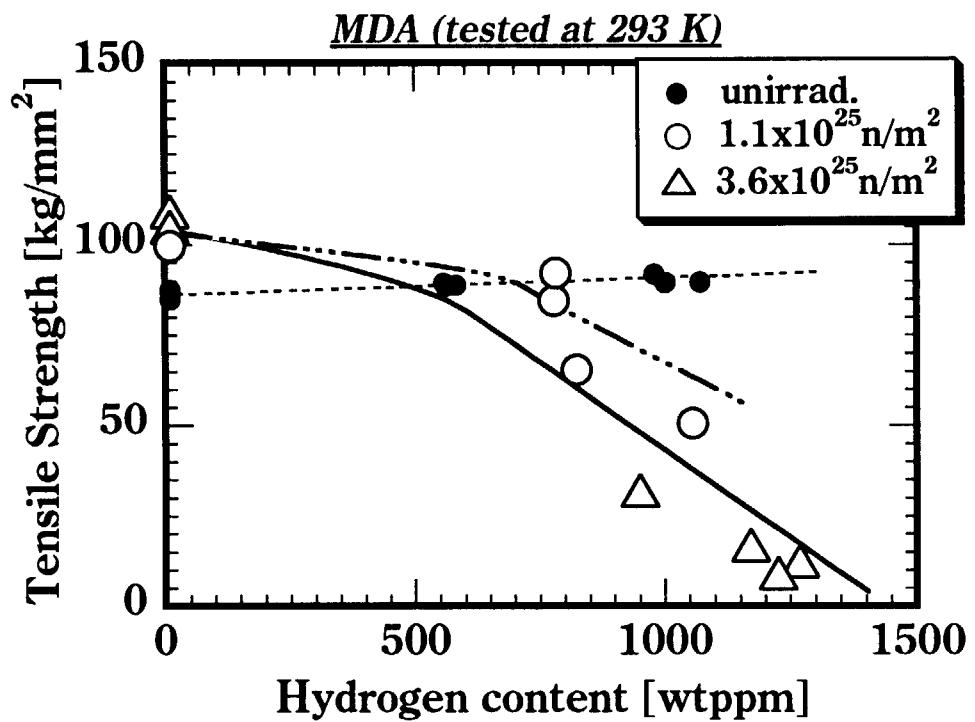


Fig.17 (b) Tensile strength of unirradiated and irradiated MDA at 293 K as a function of hydrogen content

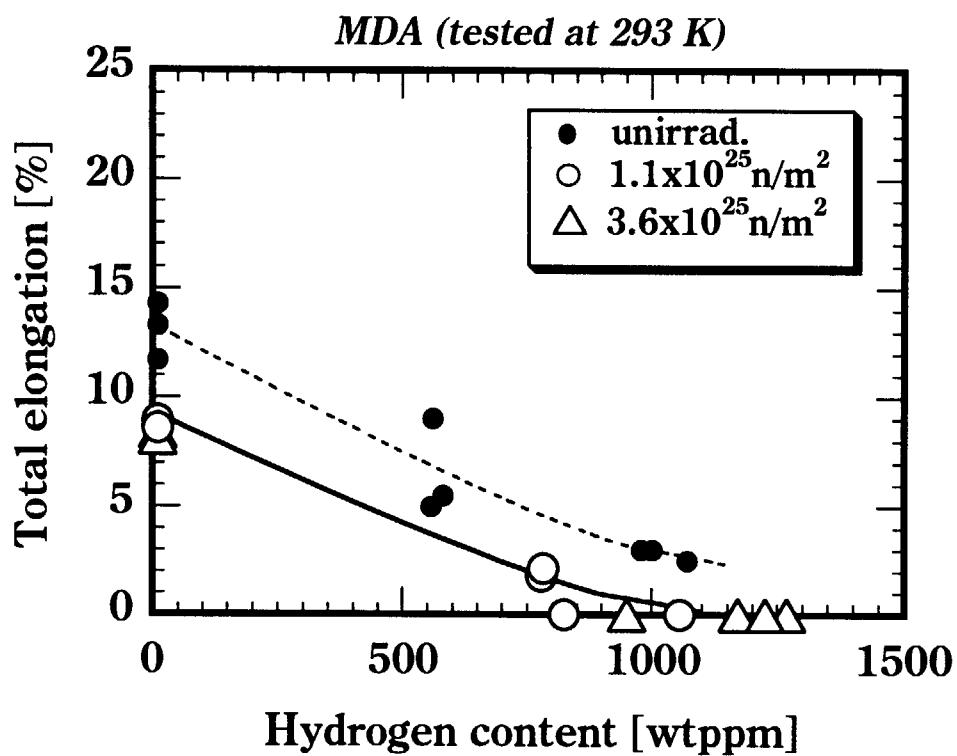


Fig.17(c) Total elongation of unirradiated and irradiated MDA at 293 K as a function of hydrogen content

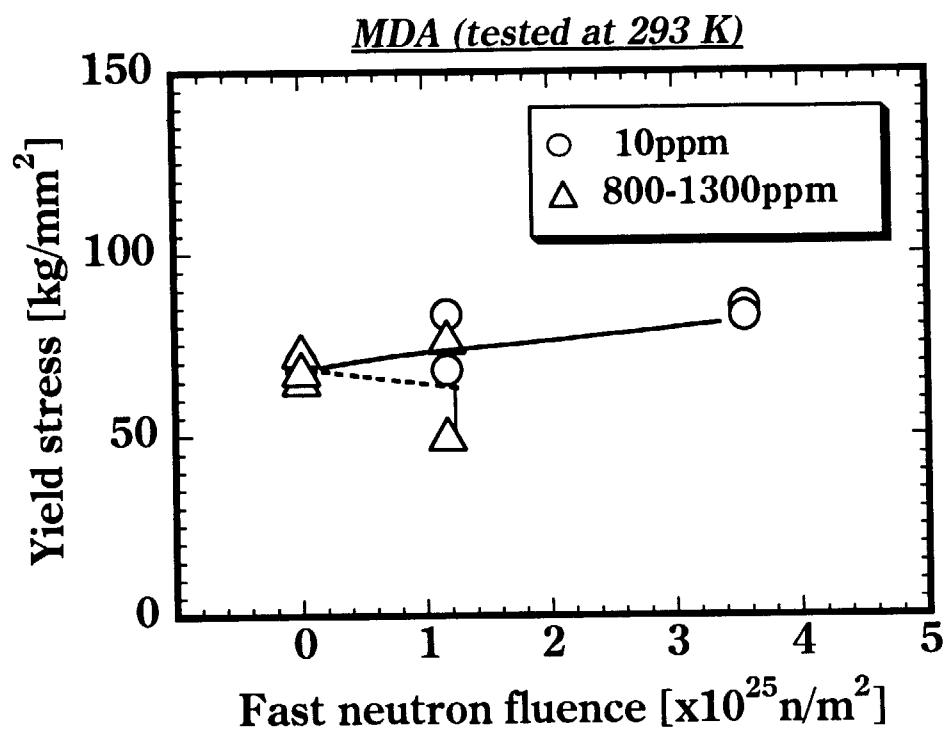


Fig.18 (a) Yield stress of hydrided MDA at 293 K as a function of fast neutron fluence

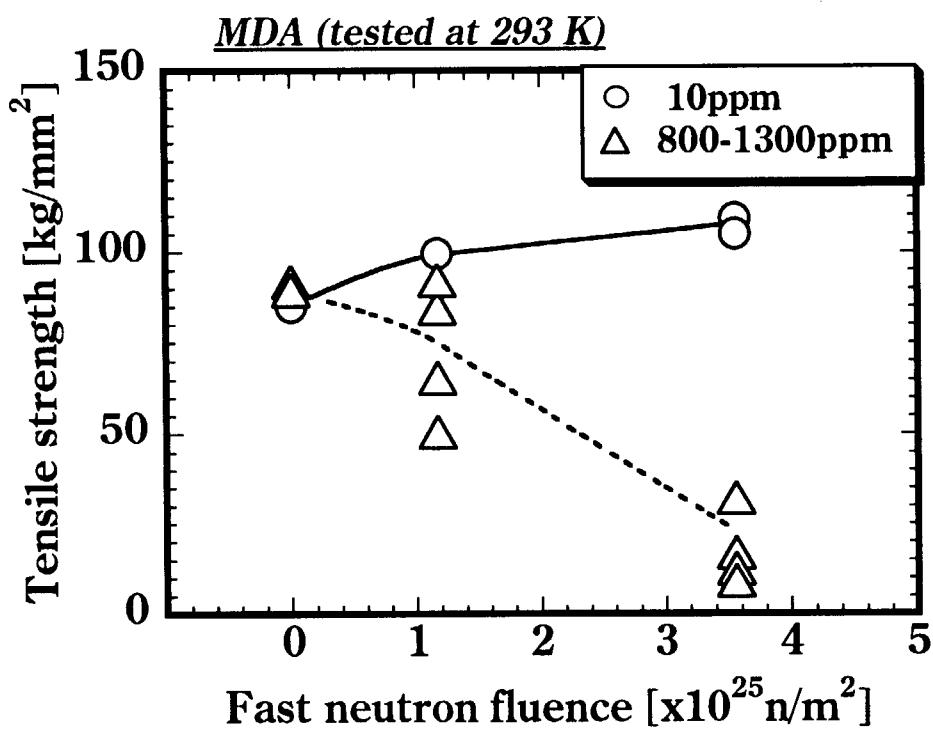


Fig.18 (b) Tensile strength of hydrided MDA at 293 K as a function of fast neutron fluence

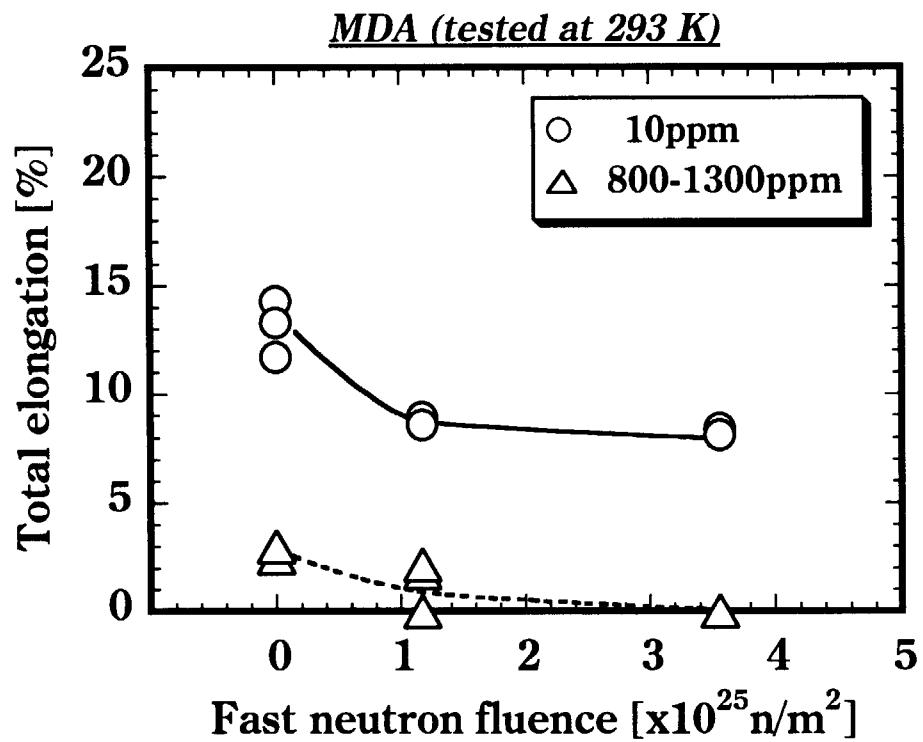
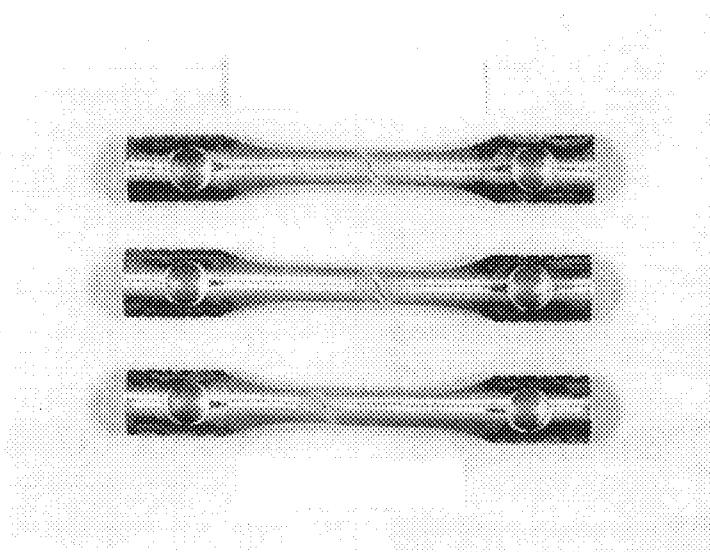
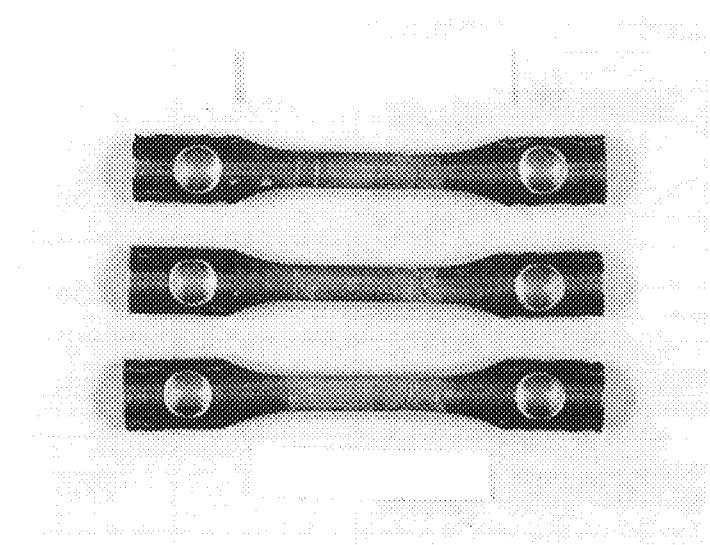


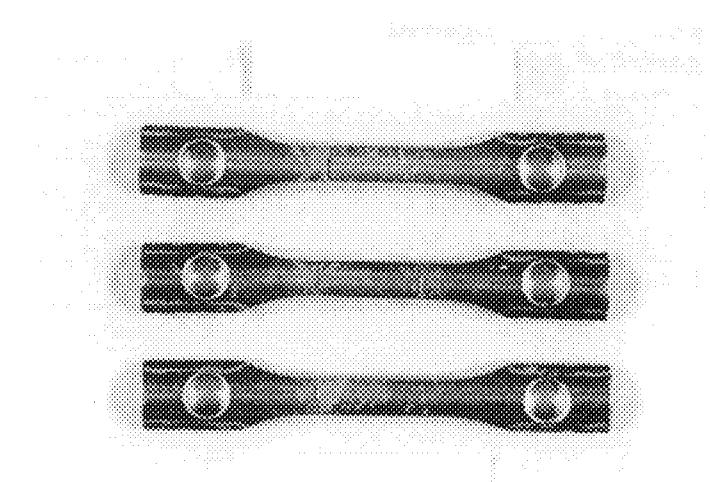
Fig.18(c) Total elongation of hydrided MDA at 293 K as a function of fast neutron fluence



10 wtppm



558 - 582 wtppm



979 - 1070 wtppm

Fig.19 Unirradiated MDA specimen tensile tested at 293 K

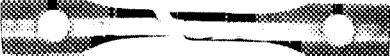
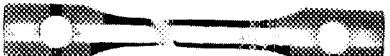
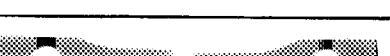
Sample No.	Appearance	Hydrogen content / wtppm	Neutron fluence / 10^{25} n/m^2
5B01		10	1.17
5B02		10	1.17
5B41		824	1.17
5B42		778	1.17
5B81		781	1.17
5B82		1056	1.17
6B01		10	3.56
6B02		10	3.56
6B41		1171	3.56
6B42		951	3.56
6B81		1269	3.56
6B82		1226	3.56

Fig.20 Irradiated MDA specimen tensile tested at 293 K

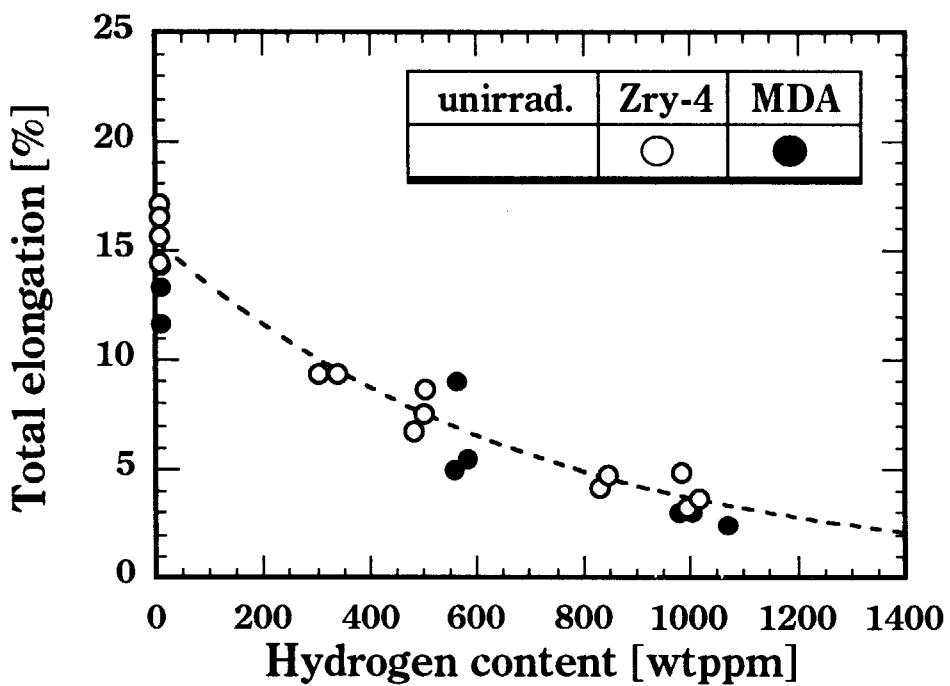


Fig.21(a) Comparison of total elongation between unirradiated Zircaloy-4 and MDA at 293 K as a function of hydrogen content

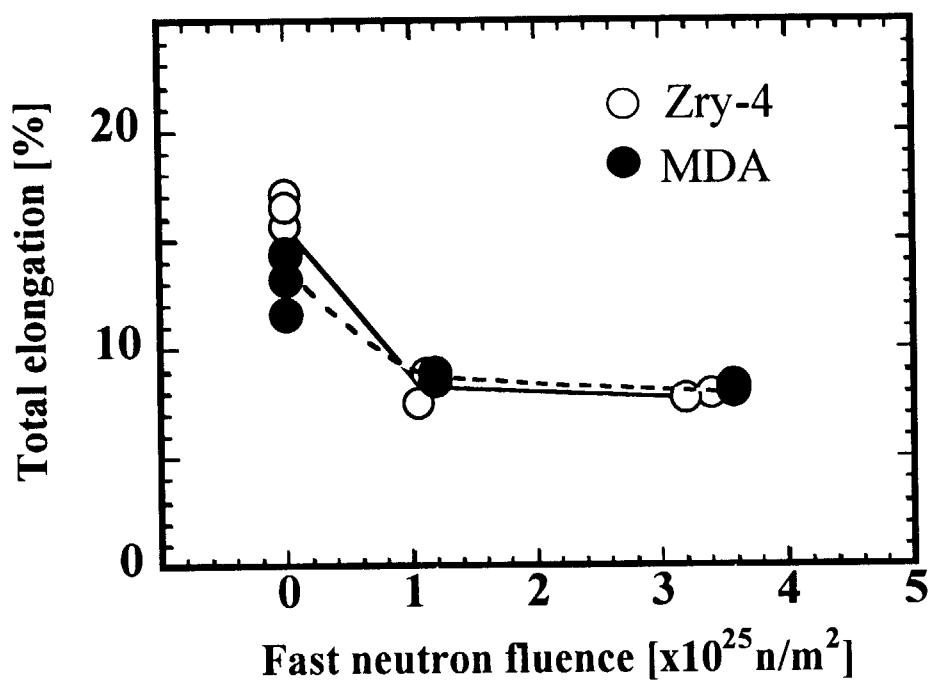


Fig.21(b) Comparison of total elongation between Zircaloy-4 and MDA at 293 K as a function of fast neutron fluence

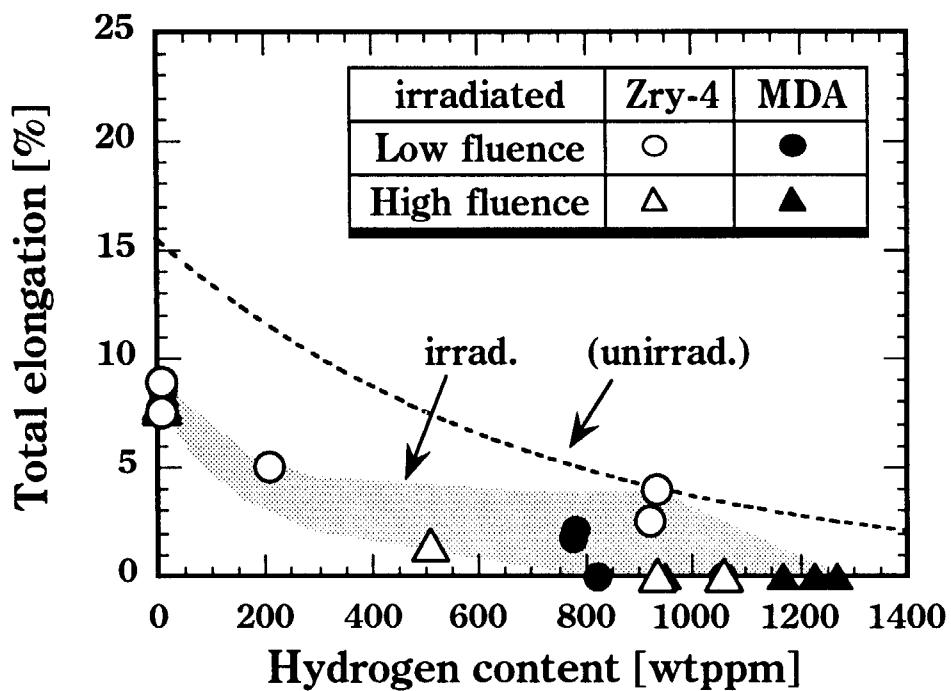


Fig.21(c) Comparison of total elongation between irradiated Zircaloy-4 and MDA at 293 K as a function of hydrogen concentration

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$kg\cdot m/s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	$N\cdot m$
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	$A\cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	$V\cdot s$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	$^{\circ}C$	
光束度	ルーメン	lm	$cd\cdot sr$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	, ′, ″
リットル	L, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^0	ヘクト	h
10^{-3}	デカ	da
10^{-6}	デシ	d
10^{-9}	センチ	c
10^{-12}	ミリ	m
10^{-15}	マイクロ	μ
10^{-18}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- IEC関係理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N($=10^5$ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

粘度 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/m^2)=10 \text{ P(ボアズ)(g/(cm\cdot s))}$

動粘度 $1 \text{ m}^2/\text{s}=10^3 \text{ St(ストークス)(cm}^2/\text{s)}$

圧	MPa($=10$ bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-1}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-5}	6.80460×10^{-5}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J($=10^7$ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	$1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J}$ (計量法) $= 4.184 \text{ J}$ (熱化学) $= 4.1855 \text{ J}$ (15°C) $= 4.1868 \text{ J}$ (国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-7}	0.737562	6.24150×10^{-8}	
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-7}	7.23301	6.12082×10^{-9}	
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{15}	
	4.48605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-6}	3.08747	2.61272×10^{-10}	仕事率 1 PS(伝馬力)
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-1}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}	$= 75 \text{ kgf}\cdot\text{m/s}$
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}	$= 735.499 \text{ W}$
	1.60218×10^{10}	1.63377×10^{10}	4.45050×10^{-6}	3.82743×10^{-10}	1.51857×10^{-10}	1.18171×10^{-10}	1	

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad
	1	2.70270×10^{-10}		1	100
	3.7×10^{10}	1		0.01	1

照 射 線 量	Gy/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-1}	1

線 量 率	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

ジルカロイ-4とMDAの機械特性に及ぼす水素吸収と中性子照射の影響（共同研究）