

JAERI-Research  
2002-023



JP0250558



温度遷移による高燃焼度PWR  
燃料被覆管の機械特性変化

2002年11月

永瀬 文久・上塚 寛

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。

入手の問合わせは、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）で複写による実費頒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, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

## 温度遷移による高燃焼度PWR燃料被覆管の機械特性変化

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・上塚 寛

(2002年9月19日受理)

軽水炉の異常過渡や事故時の温度遷移により、高燃焼度燃料被覆管中の水素化物の析出形態及び分布、ジルカロイ・マトリックスのミクロ組織が変化し、燃料被覆管の機械特性に影響を及ぼす可能性がある。温度遷移後の燃料棒健全性を評価するための基礎データを得ることを目的に、高燃焼度PWR燃料被覆管（高速中性子照射量 $9 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>、初期水素濃度約210wtppm）を、673～1173Kで0～600s間加熱し、室温におけるリング引張試験により機械特性の変化を調べた。試験の結果、加熱温度と加熱時間に依存した被覆管強度と延性の変化が明らかになった。被覆管の強度は、加熱温度の上昇に伴い低下し、1173Kでの加熱により初期強度の約60%になる。延性は、873Kまで加熱温度の上昇とともに増大するが、1073K以上では加熱温度の上昇と加熱時間の増大に伴い明確に低下する。これらの機械特性の変化は、主に加熱による照射損傷の回復、ジルカロイの再結晶、相変態、水素化物の析出形態や半径方向分布の変化に対応していると考えられる。また、未照射水素添加被覆管との比較から、温度遷移後においても、照射の影響が完全には消失しない可能性が示唆された。合わせて、被覆管中の半径方向の水素濃度分布を測定した。測定の結果、被覆管外周部で、2400wtppmという非常に高い濃度の水素が検出された。この結果は、被覆管外周部への水素の集積が、高燃焼度PWR被覆管における延性低下の原因であり、873K以上で起こる被覆管外周部の水素集積の消失が、加熱後の被覆管延性の増大と密接に関連することを示している。

Mechanical Properties Changes of High Burnup PWR Fuel Cladding by  
Temperature Transient

Fumihisa NAGASE and Hiroshi UETSUKA

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

(Received September 19, 2002)

Temperature transients during abnormal transient and accident can alter hydride morphology, radial hydride distribution and microstructure in the high burnup fuel cladding. These alterations affect mechanical property of the fuel cladding. In order to obtain basic data to evaluate integrity of the fuel rod after the temperature transients, high burnup PWR fuel claddings (fast neutron fluence: about  $9 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ , hydrogen concentration: about 210wtppm) were heated for 0 to 600s at temperatures of 673 through 1173K, and mechanical property changes were examined by ring tensile test at room temperature. As a result of the tests, changes in strength and ductility of the cladding were obtained as functions of heating temperature and time. The strength decreases with the increase of heating temperature, and is about 60% of the initial strength after the heating at 1173K. The ductility increases with the increase of heating temperature up to 873K, while it decreases with the increase of heating temperature and heating time after the heating above 1073 K. These mechanical property changes are considered to be correspondent mainly to recovery of radiation damage, recrystallization of the Zircaloy, phase transformations, and associated change of the hydride distribution and morphology with the annealing. Comparison with artificially hydrided claddings suggested that irradiation effects are not completely annealed out by the temperature transients.

Radial change of hydrogen concentration was measured for the high burnup PWR fuel cladding. Very high hydrogen concentration of 2400wtppm was detected at the cladding periphery. This result indicates that accumulation of hydrogen at the cladding periphery can be a cause of lower ductility of the high burnup fuel cladding, and that disappearance of the hydrogen accumulation above 873 K is strongly connected with increase of the cladding ductility after the heating.

**Keywords:** Abnormal Transient, Accident, Temperature Transient, High Burnup Fuel, Zircaloy, Fuel Cladding, Mechanical property, Ductility, Hydride, Hydrogen Concentration

## 目次

1.	はじめに	1
2.	試験方法	2
	2. 1 試料	2
	2. 2 試料加熱及びリング引張試験	2
	2. 3 半径方向水素濃度分布の評価	3
3.	試験結果と考察	4
	3. 1 加熱後の機械特性	4
	3. 2 半径方向水素濃度分布	6
4.	まとめ	8
	謝辞	9
	参考文献	9

## Contents

1.	Introduction	1
2.	Experimental Procedure	2
	2. 1 Sample	2
	2. 2 Sample Heating and Ring Tensile Test	2
	2. 3 Estimation of Radial Distribution of Hydrogen Concentration	3
3.	Results and Discussion	4
	3. 1 Mechanical Property after Transient Heating	4
	3. 2 Radial Change of Hydrogen Concentration	6
4.	Summary	8
	Acknowledgement	9
	Reference	9

This is a blank page.

# 1. はじめに

軽水炉においては、経済性向上と使用済燃料量低減化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は増加する。水素吸収量は、炉型や被覆管の種類により異なるが、現在の燃焼度制限で照射されたジルカロイ被覆管では最大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、670Kで約210wtppm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。水素化物析出は、一般にジルカロイの延性を低下させる[2-4]。また、高燃焼度燃料被覆管では、水素化物が外面酸化膜下に層状に高密度に析出する特異な半径方向水素化物分布（水素化物リムの形成）がしばしば見られる。このような水素化物リムの形成は、主に運転中に生じる半径方向の温度勾配によるものと考えられる[5]。Gardeは商用炉照射済燃料から採取した被覆管を用いて、引張試験や内圧破裂試験を実施し、水素化物リムが被覆管の延性を低下させることを示している[6]。また、NSRRにおけるPWR高燃焼度燃料のパルス照射実験及び関連した炉外試験により、水素化物リムが、反応度事故条件下での燃料破損において重要な役割を果たしたことが示されている[7,8]。

ところで、原子炉において想定される異常過渡や事故時には、被覆管温度が上昇する。温度上昇に伴いジルカロイ中の水素の固溶度は増大し、850K以上では、Zr-H合金の $\alpha+\beta$ 相により、水素の固溶度が著しく増大する。固溶した水素はジルカロイ中を急速に拡散するため、温度と時間に依存して半径方向の水素濃度分布は変化する。1170K以上では昇温とほぼ同時に水素化物リムが消失し径方向の水素濃度は均一となる[5]。また、温度遷移中に、ジルカロイの再結晶や相変態により金属組織が変化した場合、冷却時に再析出する水素化物の形態は温度遷移以前とは異なる[5]。これらの水素化物の分布や析出形態の変化は、ジルカロイのミクロ組織の変化と共に被覆管機械特性に影響を及ぼす可能性がある。そこで、本研究においては、高燃焼度PWR燃料から採取した被覆管を短時間加熱し、加熱後の金属組織、水素化物分布及び析出形態、機械特性の変化を調べた。

既に述べたように、高燃焼度化に伴って生じる水素化物リムの形成は、被覆管の機械特性に影響を及ぼし、反応度事故条件下などの燃料破損挙動においても重要である。高燃焼度燃料被覆管の機械特性に及ぼす水素化物リムの影響や、温度遷移による水素化物リムの消失と機械特性変化の対応を評価するためには、水素化物リムの水素濃度を定量的に調べる必要がある。そこで、本研究においては、高燃焼度PWR燃料被覆管中の半径方向の水素濃度分布を合わせて測定した。

## 2. 試験方法

### 2. 1 試料

試験に用いた被覆管は、関西電力㈱の大飯1号炉（PWR）で4サイクル照射された17×17型の高燃焼度燃料棒から採取した。燃料棒及び集合体の設計や照射履歴等については、Inoueらにより報告されている[9]。試料を採取した燃料棒中の最高燃焼度は、47GWd/tであり、対応する高速中性子照射量(>1MeV)は約 $9 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ である。48GWd/t高燃焼度燃料棒の本格利用に先立つ先行照射試験で得られた燃料棒であるため、燃料棒の設計は、現在炉心に装荷されている燃料棒のものとは多少異なる。例えば、被覆管のスズ濃度は1.5t%（48GWd/t設計では1.3wt%）であり、化学組成や熱処理に関する適正化は実施されていない。被覆管の外径は9.50mm、内径は8.26mm（肉厚0.62mm）である。燃料棒の全長約3800mmのうち、Fig.1に示す軸方向位置から被覆管試料を採取した。すなわち、加熱及びリング引張試験に用いた試料は、上端から1750～1800mmの位置から、半径方向水素濃度分布を調べる試験に用いた試料は、上端から1170～1200mmの位置から採取した。図に見られるように、PWR燃料棒では、酸化膜及び水素吸収量が軸方向に変化する。これらの変化は、被覆管表面温度の軸方向変化に対応し、被覆管表面温度の比較的高い燃料棒の上端近くで、酸化膜厚さと水素濃度が最大となる。各位置から採取した被覆管の特徴を以下に示す。

加熱及びリング引張試験に用いた試料における径方向断面ミクロ組織をFig.2に示す。酸化膜厚さは20～25μmであり、その直下に水素化物密度が非常に高い水素化物リムが形成されている。一方、肉厚中央部分水素化物密度は比較的低い。内面近傍においても若干の水素化物の集積が見られるが、原因は明らかではない。内面酸化による酸素濃度の局所的な上昇、ペレット一被覆管相互作用によって生じた機械的歪み、ペレットから打ち込まれた核分裂生成物等の関与し、水素化物の析出量が多い可能性もある。ガス分析法を用いた水素分析から、酸化膜を含む被覆管全体の平均水素濃度は約210wtppmである。

半径方向水素濃度分布を調べる試験に用いた試料とほぼ同じ位置より採取した試料のミクロ組織をFig.3に示す。軸方向の比較的高い位置から採取した被覆管であり、Fig.2の比較し、酸化膜厚さが明らかに厚い。試験に用いた試料の酸化膜厚さは30～35μmであり、水素濃度は300～310wtppmである。本試料においても、酸化膜直下に水素化物密度が非常に高い水素化物リムが観察できる。

### 2. 2 試料加熱及びリング引張試験

高燃焼度燃料棒から採取した被覆管を、幅約5mmのリング状試料に切断し、不活性雰囲気において、673～1173Kにおいて0～600s間加熱した。試料加熱に用いた装置の概略図をFig.4に示す。装置は、電気炉、石英製反応管、アルミナ製試料ホルダーからなる。試料ホ

ルダー先端にリング状試料をセットし、測温用のRタイプ熱電対（Pt-Pt13%Rh）を試料に密着させる。試料ホルダーを石英製反応管に挿入するが、フランジにより反応管は密閉される。真空ポンプによる排気とアルゴンガス導入を2回繰り返し、反応管内を不活性雰囲気とした後、一定温度に保っておいた電気炉を反応管側にスライドさせ、試料を加熱する。一定時間の加熱後、電気炉を逆方向にスライドさせ、試料を電気炉外で冷却した。**Fig.5**に1073Kにおける加熱時の試料温度履歴を示す。加熱時間は0、180、600sである。加熱時間0sとは、目標温度に達した瞬間に試料の冷却を開始することである。この場合、昇温中の影響を最小限にするために、目標温度への到達時間を短くする必要がある。そこで、電気炉の温度を目標温度より100K程度高くしておき、そこに試料を挿入し、試料温度が目標温度に到達した瞬間に電気炉から試料を引き出した。その結果、**Fig.5**に見られるように、目標温度近くで起こる昇温速度の低下を小さくすることができた。一方、180あるいは600s間の加熱では、昇温過程の影響は比較的小さいと考えられるため、目標温度に保った電気炉に試料を挿入した。初期の加熱速度は約7K/sであるが、目標温度に近づくに連れて加熱速度は低下したため、昇温過程の影響を若干考慮し、加熱時間は目標温度より10K低い温度に達した時点より算定した。

加熱した試料に対し、室温においてリング引張試験を行った。用いた試験装置はインストロンタイプの引張試験機であり、試験温度は室温（約30°C）、クロスヘッド速度は $4.2 \times 10^{-3}$  mm/sであった。引張試験後、試料の外観観察及び断面のミクロ組織観察を行った。

## 2. 3 半径方向水素濃度分布の評価

高燃焼度燃料棒より切り出した被覆管試料に対し、以下のような測定を行い半径方向の水素濃度分布を調べた。**Fig.6**に、測定手法を模式的に示す。

- (1) 高燃焼度被覆管からリング状の試料2個を切り出し、水素分析を行う（**Fig.5**中の①）。これにより、酸化膜と金属部分を平均した水素濃度が求められる。初期の外径を測定する（②）。
- (2) 酸化膜を除去するため、金属面が現れるまで外表面から被覆管を機械的に研削する（③）。研削後、外径を計測する（④）。また、リング状の試料を2個切り出し、水素分析を実施する（⑤）。
- (3) (2)よりさらに外径が初期値（②）に比べて200μm（厚さ100μm）以上減少するまで被覆管外面を研削する（⑥）。ミクロ組織観察結果を参考にすれば、酸化膜と水素化物リム厚さの合計は約70μmであり、外面から100μm以上を研削すると、被覆管内面側の低水素化物密度域のみが残るはずである。研削後、直径の測定（⑦）と切り出したリング状試料に対する水素分析（⑧）を実施する。これにより、内面側の水素濃度を評価できると共に、(1)及び(2)で行った水素分析の結果と比較することにより、(2)(3)で研削した厚さ分の水素濃度が評価できる。

以上により測定した研削及び残存部分の厚さと水素濃度、さらに半径方向断面におけるミクロ組織写真で測定した酸化膜及び水素化物リム厚さを基に、酸化膜、水素化物リム、及

び被覆管内面側の低水素化物密度領域の水素濃度が評価できる。

### 3. 試験結果と考察

#### 3. 1 加熱後の機械特性

荷重ークロスヘッド変位曲線の例として、673～1073Kで600s間加熱した試料に対するリング引張試験で得られた曲線をFig.7に示す。試験で測定された最大荷重と初期断面積を基に引張強さを求めた。本試験で用いた試料は、平行部を持たない幅一定のリング引張試験片であり、破断伸び(%)を定量的に評価できない。そのため、本研究では、破断伸びに代わり、破断までに要した引張試験機クロスヘッドの変位量を延性の指標とした。

引張強さと加熱温度の関係をFig.8に示す。図では、それぞれの試料について、加熱時間を各点の横に付記した。照射したままの試料の引張強さは、約900MPaである。673Kで加熱した試料の引張強さは、加熱時間にかかわらず、照射したままの試料とほぼ同等である。加熱温度は照射温度(約630K)を超える温度であるため、照射損傷が回復する可能性もあるが、それに対応する強度の低下は見られない。Bauerらは、30GWd/t(高速中性子照射量(>1MeV) :  $4.2 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ )まで照射したPWR被覆管を用いた加熱実験[10]から、700K以下では照射硬化の回復は観察されないことを報告しており、本研究の結果は彼らの結果と矛盾しない。一方、873Kで加熱した試料の引張強さは、加熱後明確に低下する。また、加熱温度だけではなく、加熱時間にも依存して変化することが分かる。加熱時間が長くなるに従って低下し、0、180、600s間加熱した後の引張強さは、それぞれ830、650MPa、600MPaである。1073及び1173Kで加熱した試料では、引張強さは570～600MPa(最大で加熱前強度の約60%)にまで低下するが、加熱温度の上昇及び加熱時間の増大に伴う変化は小さい。これらの加熱による強度変化の原因については、延性変化とともに以下に論じる。

破断までに要したクロスヘッド変位量と加熱温度の関係をFig.9に示す。Fig.8と同様に、加熱時間を各点の横に付記した。673K加熱試料は、照射したままの試料に比べ、わずかに大きな延性を示した。673Kは製造時の最終焼鈍温度より低い。また、従来の知見[5]から、673Kでの加熱による水素化物分布や水素化物析出形態の変化はないと考えられる。したがって、観察された延性の増大は、ジルカロイの組織変化や水素化物の析出分布及び形態の変化によるものではなく、照射損傷の回復によるものであると考えてよいであろう。また、加熱温度180sと600sの試料間で差が見られないことから、180s以下の時間で大部分の照射損傷の影響の消失が終了すると考えられる。

873K加熱試料では、延性は顕著に上昇し、また加熱時間の増加に伴っても明確に上昇す

る。照射したままの試料と873Kで600s間加熱した試料の引張試験後の外観を、それぞれ**Fig.10**と**Fig.11**に示す。照射したままの試料では破損部近傍での試料幅の減少が小さいのにに対して、873Kで加熱した試料では試料幅の減少が大きく、**Fig.9**に見られる延性の上昇と一致する。本試験で使用した被覆管は応力除去材であり、製造時の最終焼鈍温度は約730K程度である。したがって、873Kでの加熱中に、転位密度の減少や転位の再配列により回復が起こった可能性が大きい。加熱後の延性の上昇は、主にこれらによるものであると考えられる。回復の進行は温度と時間の関数であることから、加熱時間の増大に伴う延性の上昇もこれによって説明できる。セル組織（転位密度の低い領域がもつれた高密度の転位（セル壁）に囲まれた形）により構成されていた加工組織では、熱処理により亜結晶粒が形成され、さらに結晶粒の形成と成長（再結晶）が進行する。Bäroらは、応力除去処理をしたジルカロイ-4を用いた加熱実験（加熱速度50K/s）により、873Kでは10s以内に再結晶が開始することを示している[12]。また、Huntらの実験によても、800～860Kで60s間保持した応力除去ジルカロイ-4で再結晶が開始することが示されている[13]。したがって、873Kでの加熱中に、再結晶が開始している可能性がある。**Fig.12**に873Kで180s間加熱した試料の断面ミクロ組織を示す。照射したままの試料では水素化物は被覆管の内外面に集積していたが（**Fig.3**）、本試料では水素化物の径方向分布はほぼ均一である。また、個々の水素化物の長さが短くなっている。Zr-H 2元系状態図[11]を**Fig.13**に示す。ジルカロイはSnをはじめとする合金成分を含有するため、ジルカロイ中で相変態の起こる温度や元素濃度は、Zr-H 2元系とは厳密には異なる。しかし、本状態図を参考にすれば、加熱温度（873K）における水素の固溶度は6000wtppm以上と非常に高いことが分かる。したがって、水素化物の均一化と微細化は、加熱時に被覆管中のほぼ全量（約200wtppm）の水素化物が固溶し、固溶した水素が急速に拡散、均一化し、比較的大きな冷却速度条件下で析出したためと考えられる。水素化物分布の均一化は、延性の増大に寄与している可能性もある。すなわち、被覆管内外面の水素化物集積領域の水素濃度が非常に高ければ局所的に脆化し、高燃焼度燃料被覆管の延性低下の主な原因となると言われている[6,7,8]。一方で、集積領域が消失すれば、被覆管の延性は増大するはずである。断面ミクロ組織において、もうひとつ注目すべきは水素化物の析出方向である。照射したままの試料では、ほぼ全数の水素化物が周方向に平行に析出していたのに対して、873Kで加熱した試料では、半径方向に向いて析出している水素化物が少なからず見られる。このような析出方位の変化は、ジルカロイの回復や再結晶に関連するものと考えられる。

1173Kで加熱した被覆管の延性は、873Kで加熱した被覆管に比べて著しく小さく、加熱時間の増大に伴い低下する。特に、600s間加熱した試料の延性は非常に小さい。1173Kで600s間加熱した被覆管の引張試験後の外観を**Fig.14**に示す。破断後もリングの歪みは小さく、変形帶や破断部近傍のリング幅の減少もほとんど見られない。1173Kで180s間加熱した試料のミクロ組織を**Fig.15**に示す。5～10μmの結晶粒が明確に観察できる。また、被覆管肉厚において水素化物の径方向分布は均一であり、水素化物の単位は小さい。水素化物は結晶粒界上に析出しており、析出方位はランダムである。冷却後のジルカロイのミクロ組織から、加熱温度において試料中の相構造は $\alpha+\beta$ であったと考えられる。**Fig.15**に見られ

るよう、相変態により冷却後のミクロ組織及び水素化物の析出形態と方位は、加熱前とは全く異なる。Fig.9に見られた1173K加熱試料の延性の低下は、このようなジルカロイのミクロ組織と水素化物の析出方位の変化と密接に関連があると考えられる。特に、析出方位のランダム化により応力方向に垂直な径方向に水素化物が多く析出することは、被覆管の延性に有害である。

加熱後の機械特性の変化に及ぼす照射の影響を明らかにするために、非照射被覆管に高燃焼度被覆管と同等の水素（ $200 \pm 20$  wtppm）を添加し、同様の加熱及びリング引張試験を行い、高燃焼度燃料被覆管の結果と比較した。水素添加は、約670K、水素一ヘリウム混合気中で行った。水素添加処理後の水素化物分布は、被覆管断面においてほぼ均一であった。Fig.16に、加熱温度に依存した水素添加被覆管の強度（Fig.16(a)）と延性（Fig.16(b)）の変化を、高燃焼度被覆管と比較して示す。Fig.16(a)から、加熱前と673K加熱後の強度は、水素添加被覆管に比べて、高燃焼度被覆管で明らかに高いことが分かる。これらの差は、主に照射硬化によるもので、先に述べたように、照射温度よりわずかに高い673Kでの短時間加熱によっては照射硬化が十分に回復していないと考えられる。873K以上の加熱温度範囲では、照射被覆管と水素添加被覆管の間の差は加熱温度の上昇とともに小さくなり、1173K加熱後には照射の影響はほとんど見られない。一方、延性の比較（Fig.16(b)）においては、873K以上についても、高燃焼度被覆管と水素添加被覆管の間に、加熱前と同等の差が見られる。従来、照射温度より十分に高い温度においては、延性低下に及ぼす照射の影響は消失すると考えられてきたが、本試験の結果は、十分に高い温度においても短時間の加熱によっては照射の影響が消失しない可能性を示すものである。高温での加熱後も延性が低下する原因として、照射中にジルカロイのマトリックスに吸収された酸素や水素、酸化膜、あるいはそれらの相互作用の影響などが考えられる。Fig.15(c)は、外周近傍に着目し観察したミクロ組織である。1173Kでの加熱中、原子炉運転時に形成された酸化膜から金属中に酸素が拡散し、酸素濃度が高い酸素安定化 $\alpha$ -Zr(O)層が形成されている。Fig.15(a)からも分かるように、引張試験後、この $\alpha$ -Zr(O)層には多くのクラックが発生しているのが観察された。 $\alpha$ -Zr(O)は酸素濃度が高く延性が非常に低いため、変形初期に破壊しクラックの発生源になったものと考えられる。発生したクラックは、ランダムに配向した水素化物を伝わり容易に肉厚を貫通する。したがって、 $\alpha$ -Zr(O)の形成も、リング引張試験における被覆管の延性が低下に寄与した可能性もある。Fig.9に見られるように、1073及び1173Kでの加熱時間の増大に伴い、延性が低下している。これは、 $\alpha$ -Zr(O)層の成長に対応しており、非照射試料に比べ加熱後の延性が低い理由の一つであると考えられる。

### 3. 2 半径方向水素濃度分布

高燃焼度燃料被覆管の半径方向の水素濃度分布を評価するために、被覆管の外面を徐々に研削し、残存部に対し水素分析を行った結果をFig.17にまとめた。図に示すように、本評価においては、被覆管の半径方向の構造を単純化し、酸化膜、水素化物リム、低水素化物密度領域の3層からなると考える。研削前の半径方向ミクロ組織写真（Fig.3）から、そ

それぞれの層の周方向平均厚さは32.5μm、39μm、548.5μmであった。また、研削前に行った水素分析の結果、酸化膜と水素化物リム層を含む被覆管全体の平均水素濃度は、304wtppm（2試料測定（304.2、303.0wtppm）の平均値）であった（Fig.17上段）。

1回目の研削により、外面から55μmを研削した。Fig.17の中段に模式的に示すが、ミクロ組織写真から求めた酸化膜及び水素化物リムの初期厚さと研削量の比較から、酸化膜全て（32.5μm）及び水素化物リム層の一部（22.5μm）がこの研削により除去されたことになる。研削後の試料の水素分析結果から、残存部（水素化物リムの一部（16.5μm）+低水素化物密度領域）の水素濃度は176wtppm（2試料測定（177.2、175.8wtppm）の平均値）であった。2回目の研削により、さらに108μm、1回目と併せて計163μmを除去した。Fig.17の下段に模式的に示すが、この研削により、酸化膜だけでなく水素化物リムの全てと内側の低水素化物密度領域の一部が削り取られたと考えられる。水素分析の結果、残存部の水素濃度は110wtppm（2試料測定（110.6、109.4wtppm）の平均値）であった。

被覆管内側の低水素化物密度領域の平均水素濃度が、2回目の研削後に測定された水素濃度110wtppmであると考える。温度勾配下で低温部に水素化物が集積する場合には、集積部以外の水素濃度は、理論的に固溶度あるいはそれ以下である[14]。原子炉運転中、被覆管の温度は600～630Kであり、これらの温度におけるジルカロイ中の水素の固溶度は100～140wtppmであるから、低水素化物密度領域の平均水素濃度が110wtppmであることは妥当であろう。1回目の研削後に残った残存部が、水素化物リム（厚さ16.5μm）と低水素化物密度領域（548.5μm）からなり、その平均水素濃度が176wtppmであること、さらに上で求めた低水素化物密度領域の水素濃度が110wtppmであることから、水素化物リムの水素濃度は約2400wtppmであると評価できる。試料全体の平均水素濃度が300wtppmであるから、水素化物リムの水素濃度はその約8倍である。代表的なPWR温度条件（平均被覆管温度及び肉厚中の温度勾配）を仮定し水素の低温部への拡散を理論[14]に基づき評価すると、低温部には約7000wtppmの水素が集積することが可能である[5]。これは、水素化物の析出を考慮せず高濃度領域への拡散量が制限されないことを仮定したものである。本評価で得られた水素化物リム領域の水素濃度は理論値よりかなり低く、実際は低温部への集積できる水素濃度について制限が存在すると考えられる。

水素化物リムと低水素化物密度域を平均した金属部の平均水素濃度は260wtppmとなる。一方、求めた低水素濃度領域と水素化物リムの水素濃度、研削前の被覆管全体の水素濃度、初期の各層の厚さから、酸化膜中の水素濃度は約1060wtppmであると評価できる。水素化物リム中の水素濃度に比べ低いものの、被覆管全体及び金属部分の平均値と比較すれば、酸化膜中の水素濃度は明らかに高いことが分かる。

本評価の結果をFig.18にまとめた。

高燃焼度燃料被覆管の外周部に形成される水素化物リムは、被覆管の機械特性に影響を及ぼし、反応度事故条件下での燃料破損において重要な役割を果たすことが示されている[6-8]。その影響を評価するためには、水素化物リム中の局所水素濃度を測定することは重要である。しかし、非常に狭い領域を対象とした測定であるために測定例は非常に少ない。

Schrireらは、以下の方法を用いて評価を行っている。まず、既知の水素濃度を有する被覆管における水素化物の析出状態を、走査型電子顕微鏡を用い後方散乱電子像として撮影する。後方散乱電子像に対する画像解析により求めた単位面積当たりの水素化物断面積と水素濃度の相関を求める[14]。次に、半径方向に水素化物分布を有するPWR高燃焼度燃料被覆管に対しこの相関を適用し、異なる半径方向位置における局所水素濃度を評価する[14,15]。彼らが高燃焼度PWR燃料被覆管に対して行った測定結果では、被覆管の内周部近傍における水素濃度は100～200wtppmであるのに対して、外周部では約1700wtppmであった。温度勾配下において低温部に集積する水素の濃度は、温度と温度勾配によって決まる。したがって、異なる温度条件で照射された被覆管中の水素濃度分布及び外周部での水素濃度は一般的に異なる。本研究の結果とSchrireが得た結果の差はこのためであると考えられる。しかし、本研究とShrireらの研究は、高燃焼度燃料被覆管の外周部近傍の水素濃度分布に関し定量的な評価を行った数少ない例である。

著者らは、高燃焼度PWR被覆管を模擬して被覆管外周部に水素化物リムを形成させた被覆管試料に対するバースト試験を実施し、水素化物リムが被覆管破損挙動に及ぼす影響を調べた[17,18]。用いた模擬被覆管における水素化物リムの水素濃度は、最高2000wtppmであった。本研究で測定した高燃焼度燃料被覆管の外周部水素濃度（約2400wtppm）と比較し、模擬被覆管に与えた水素化物リム部での水素濃度が妥当であり、バースト試験の結果は、高燃焼度燃料被覆管の機械特性評価や破損挙動評価に適用できることが確認できた。模擬高燃焼度PWR被覆管のバースト試験では、水素化物リムを基点としてクラックが発生し、低いひずみ量で被覆管が破損した。したがって、高燃焼度PWR燃料被覆管においても水素化物リムの形成が延性低下の原因であると考えられる。一方、Fig.12に示したように、873K以上で被覆管外周部での水素集積が消失する。850K以上では相変態に伴い水素の固溶度が急激に増大し、固溶した水素がジルカロイ中を急速に拡散するためである。水素が被覆管肉厚中に均一化すると、水素濃度は一様に300wtppm程度になり、延性低下に及ぼす水素吸収の影響は小さくなる。したがって、873Kで加熱した高燃焼度燃料被覆管の顕著な延性増大は、水素化物リムの消失及びジルカロイの再結晶によるものであると言える。

## 4.まとめ

異常過渡や事故時の温度遷移を経験した高燃焼度燃料被覆管の機械特性の変化を調べるために、高燃焼度PWR燃料被覆管（高速中性子照射量 $9 \times 10^{25} \text{n}/\text{m}^2$ 、水素濃度約210wtppm）を673～1173Kで0～600s間加熱し、室温におけるリング引張試験を実施した。試験の結果、引張強さ及び破断伸びは加熱温度と加熱時間に依存して変化することが明らかになった。引張強さは加熱温度の上昇に伴い低下し、1173Kで加熱した試料の引張強さは、加熱前の約60%にまで減少した。破断伸びは、873Kでの加熱後に最大となつたが、1073K以上では

加熱温度の上昇と加熱時間の増大に伴い低下した。873～1073Kで加熱した試料において見られる強度の低下と延性の増大は、主に照射損傷の回復とジルカロイの再結晶によるものと考えられる。また、1173Kで加熱した試料で見られる延性の低下は、 $\alpha+\beta$ への相変態とそれに伴う水素化物分布と析出形態と変化によるものと考えられる。未照射水素添加被覆管との比較から、温度遷移後においても高燃焼度被覆管の延性は比較的低いままであり、照射の影響が完全には消失しない可能性が示唆された。

高燃焼度PWR燃料被覆管（平均水素濃度約300wtppm）の外面近傍を徐々に研削し、残存部に対する水素分析を行い、半径方向の水素濃度分布を測定した。被覆管内側の水素化物密度の低い領域、被覆管外周部の水素化物集積領域（水素化物リム）、酸化膜での水素濃度は、それぞれ約110、2400、1060wtppmであり、高濃度の水素が被覆管外周部に集積していることが判明した。この結果は、被覆管外周部への水素の集積が、高燃焼度PWR被覆管における延性低下の原因であり、873K以上で起こる水素集積の消失が、加熱後の被覆管延性の増大と密接に関連することを示している。

## 謝 辞

本研究に用いた高燃焼度燃料被覆管をご提供いただいた関西電力㈱殿に深く感謝いたします。燃料に関する技術情報をご提供いただいた原子燃料工業㈱殿に深く感謝いたします。高燃焼度被覆管の加熱試験及びリング引張試験に当たっては原研・燃料試験施設の海野明氏と鈴木和博氏にご協力いただきました。非照射水素添加被覆管の加熱試験及びリング引張試験に当たっては原子力エンジニアリング㈱の永井敦也氏にご協力いただきました。ここに記して心から感謝いたします。

## 参考文献

1. J.J. Kearns, J.Nucl.Mater. 22(1967)292.
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. F. Nagase and H. Uetsuka, Proc. 1997 Int. Topical Mtg. LWR fuel Performance, Portland, Oregon, Mar. 2-6, 1997, pp.677-684

6. A. M. Garde, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, American Society for testing and materials, 1989, pp.548-569.
7. T. Fuketa, H. Sasajima, Y. Mori, and K. Ishijima, J.Nucl.Mater. 248(1997)249-256.
8. T. Fuketa, F. Nagase, T. Nakamura, H. Uetsuka and K. Ishijima, "NSRR Pulse Irradiation Experiments and Tube Burst Tests", Proc. 26th Water Reactor Safety Information Mtg., Bethesda, Maryland, October 26-28, 1998, NUREG /CP-0166, Vol.3, pp.223-241, (1999).
9. S. Inoue, K. Mori, T. Okamoto, and A. Oe, J.Nucl.Sci. and Tech. 31(10)(1994)1105.
10. A.A. Bauer and L.M. Lowry, Nucl. Tech. 41(1978)359.
11. R.L. Beck, Trans.ASM, 55(1962)542-555.
12. G. Bäro, H.G. Wessjohann, and A.R. Nicoll, Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Symposium, ASTM STP 824, D.G. Franklin and R.B. Adamson, Eds., ASTM, 1984, pp.200.
13. C.E.L. Hunt and E.M. Schulson, J.Nucl.Mater. 92(1980)184.
14. S. Morozumi, M. Kitada, K. Abe and S. Koda, J.Nucl.mater. 33(1969)261.
15. D. Schrire, G. Lysell, M. Carlsson and B. Josefsson, Kerntechnische Gesellschaft (KTG) Conference on "Verification of Fuel performance through Hot Cell Examination and Experiments", Karlsruhe, February 29-March 1, 2000.
16. D. Schrire and J. Pearce, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, American Society for testing and materials, 1994, pp.98-115.
17. F. Nagase, T. Otomo and H. Uetsuka, report JAERI-Research 98-064(1998).
18. F. Nagase, T. Otomo and H. Uetsuka, report JAERI-Research 2000-046(2000).

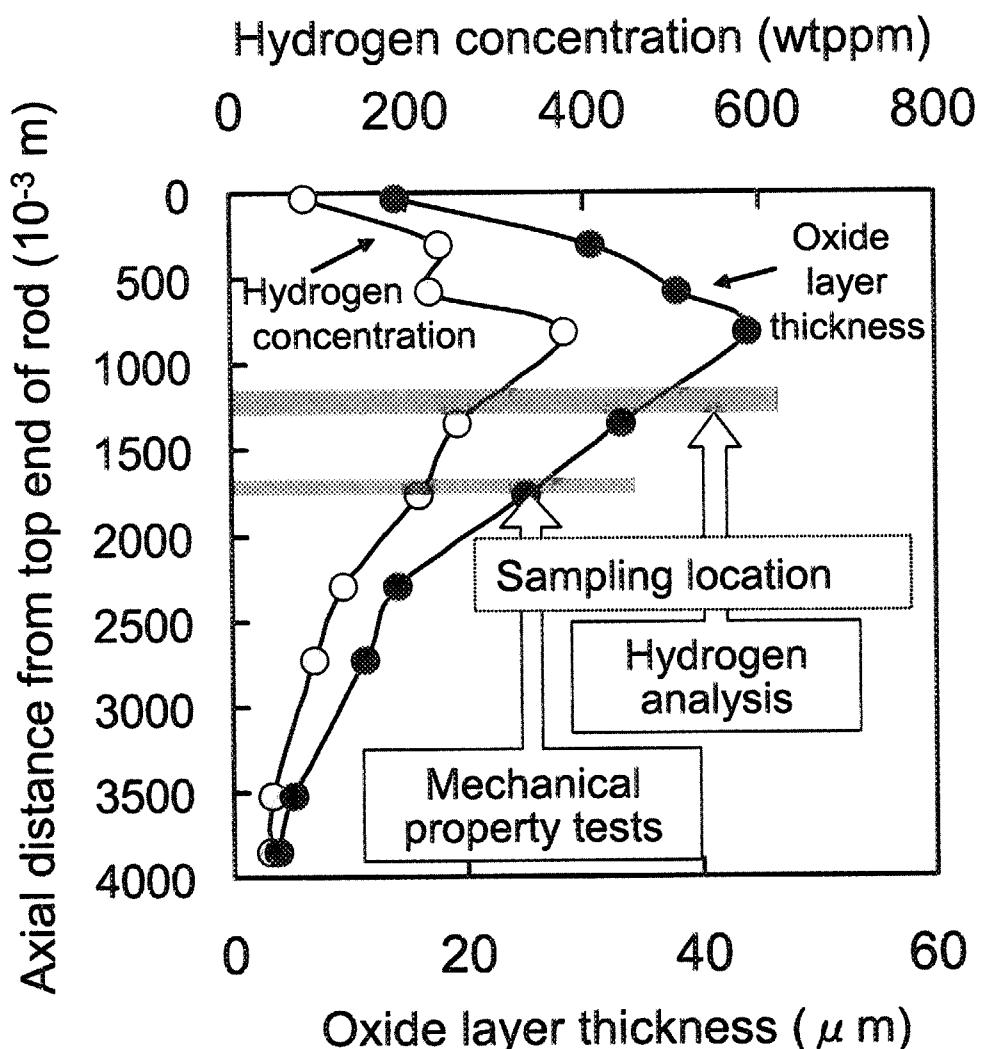


Fig.1 Sampling location indicated on axial profiles of hydrogen concentration and oxide layer thickness in PWR fuel rod with a burnup of 48 GWd/t

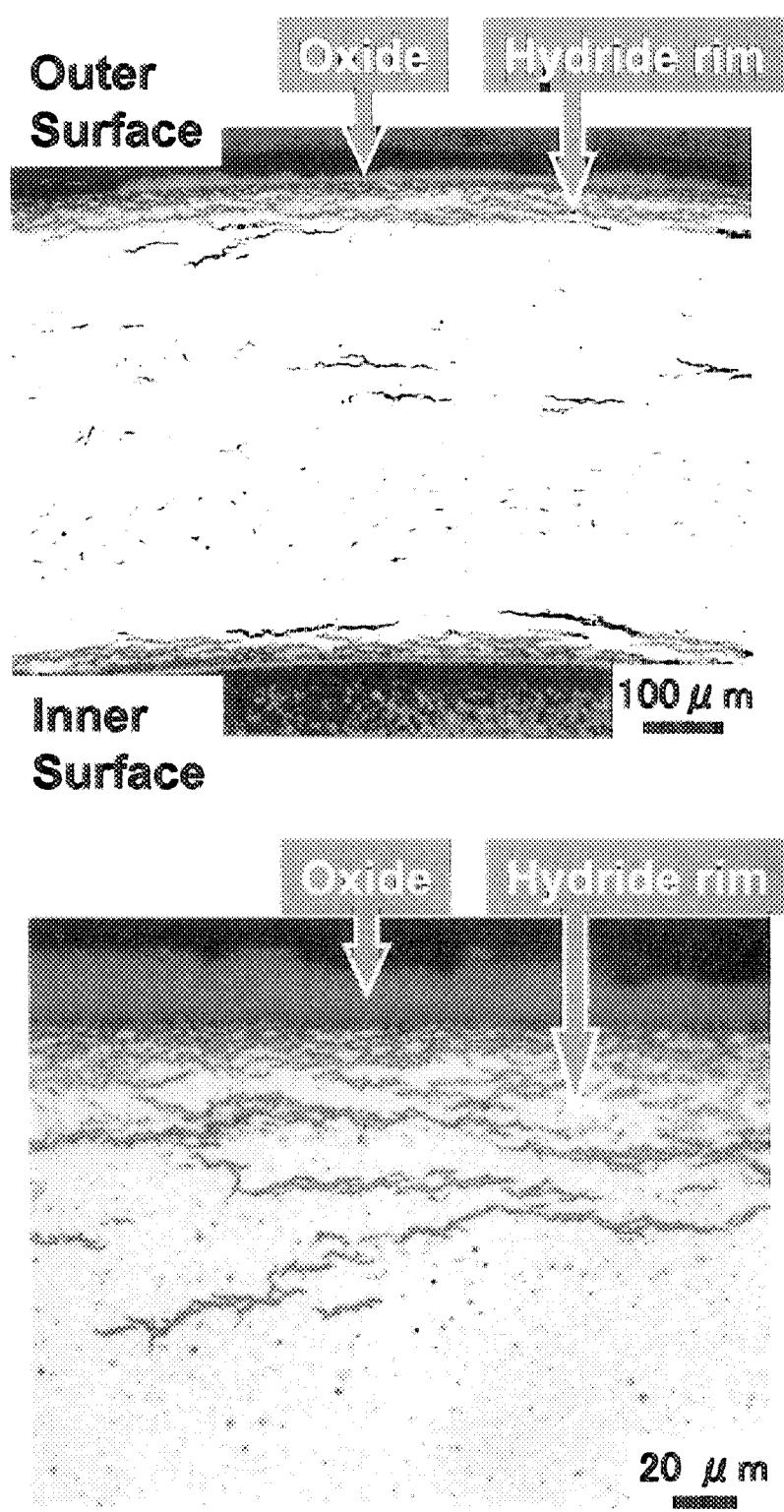


Fig.2 Radial cross section of Zircaloy-4 cladding sampled from PWR fuel rod with a burnup of 48 GWd/t (sampled elevation : 1790 from top end; hydrogen content : about 210 wtppm)

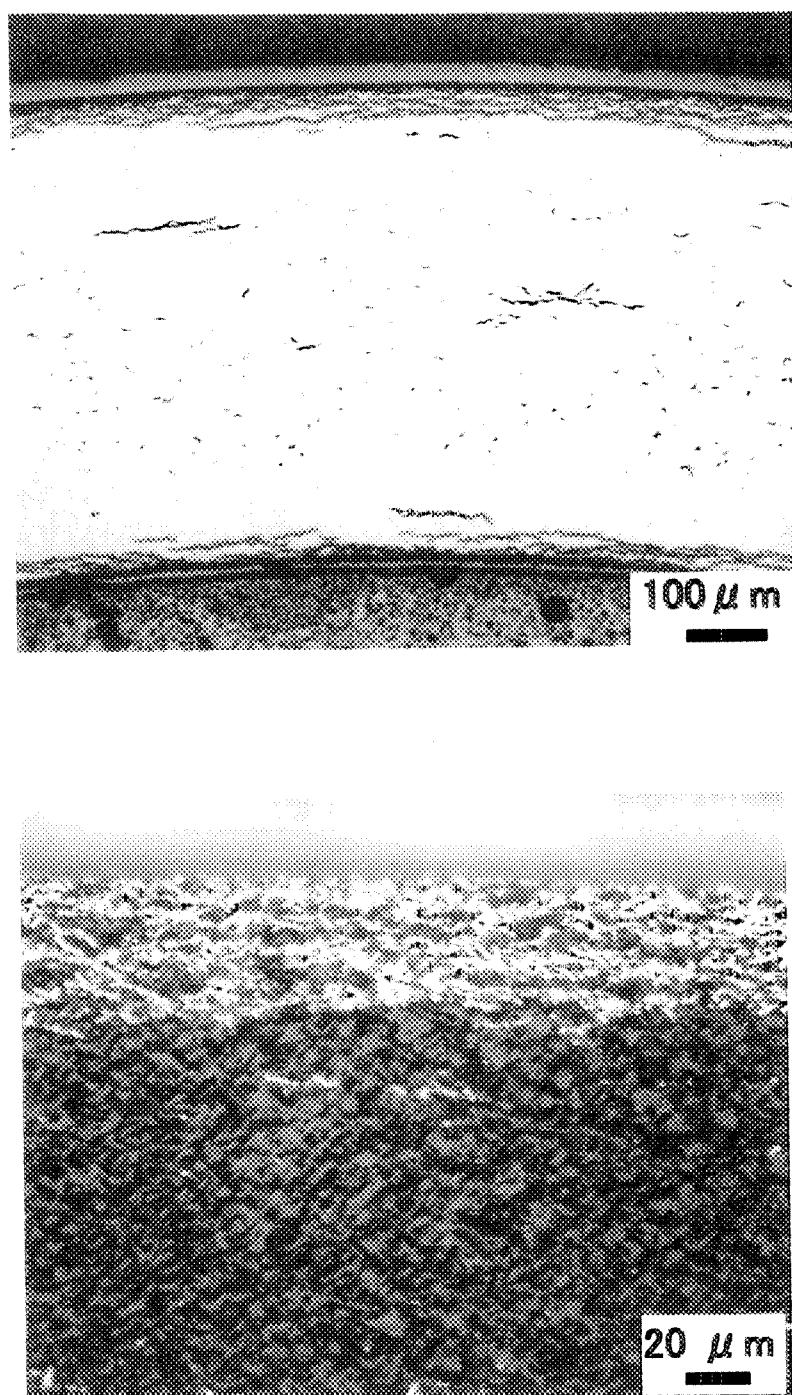


Fig.3 Radial cross section of Zircaloy-4 cladding sampled from PWR fuel rod with a burnup of 48 GWd/t (sampled elevation : 1354 from top end; hydrogen content : about 300 wtppm)

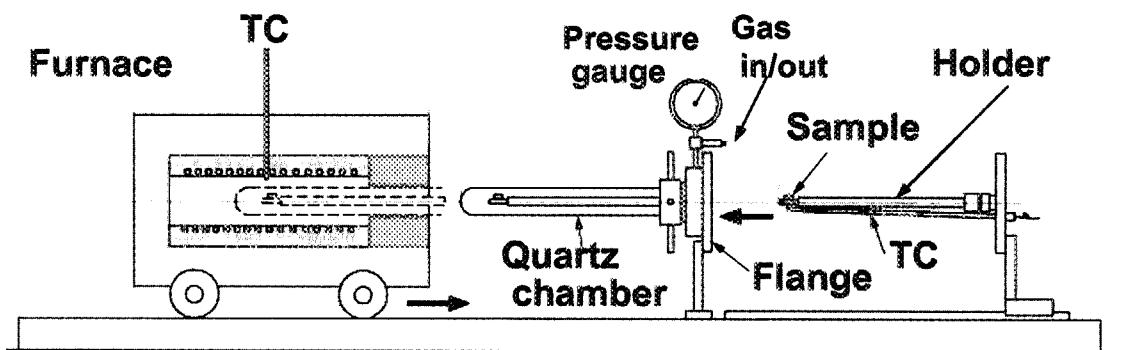


Fig.4 Apparatus for sample heating

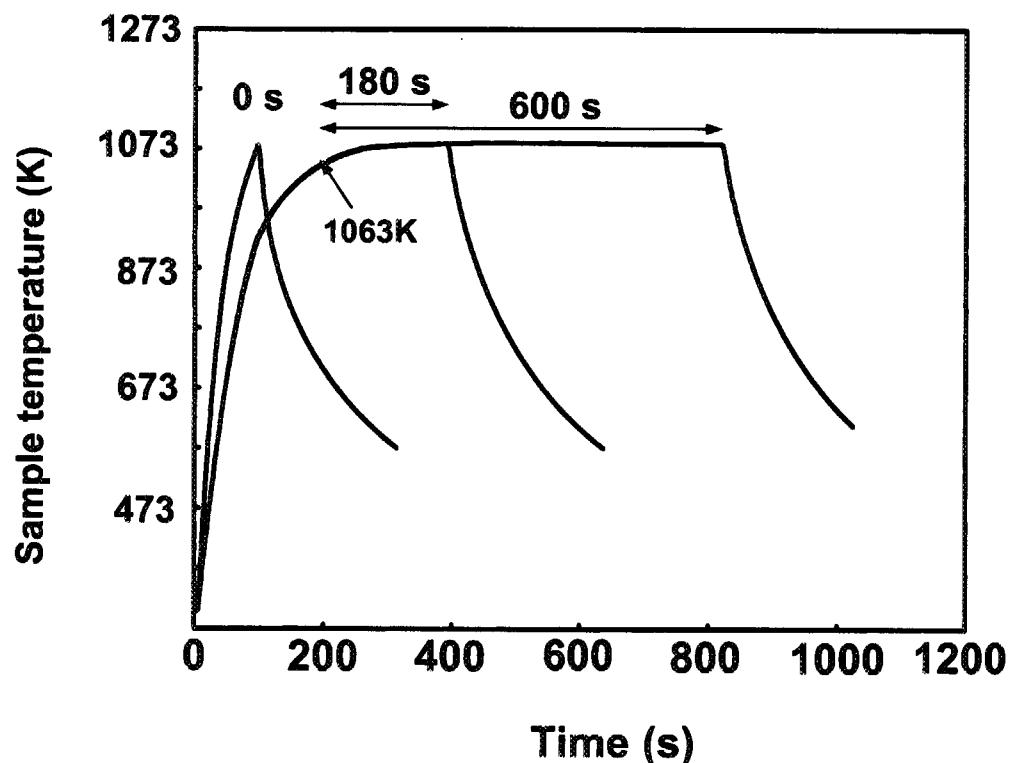


Fig.5 Histories of sample temperature during the heating at 1073 K

## 照射済燃料被覆管 Irradiated fuel cladding

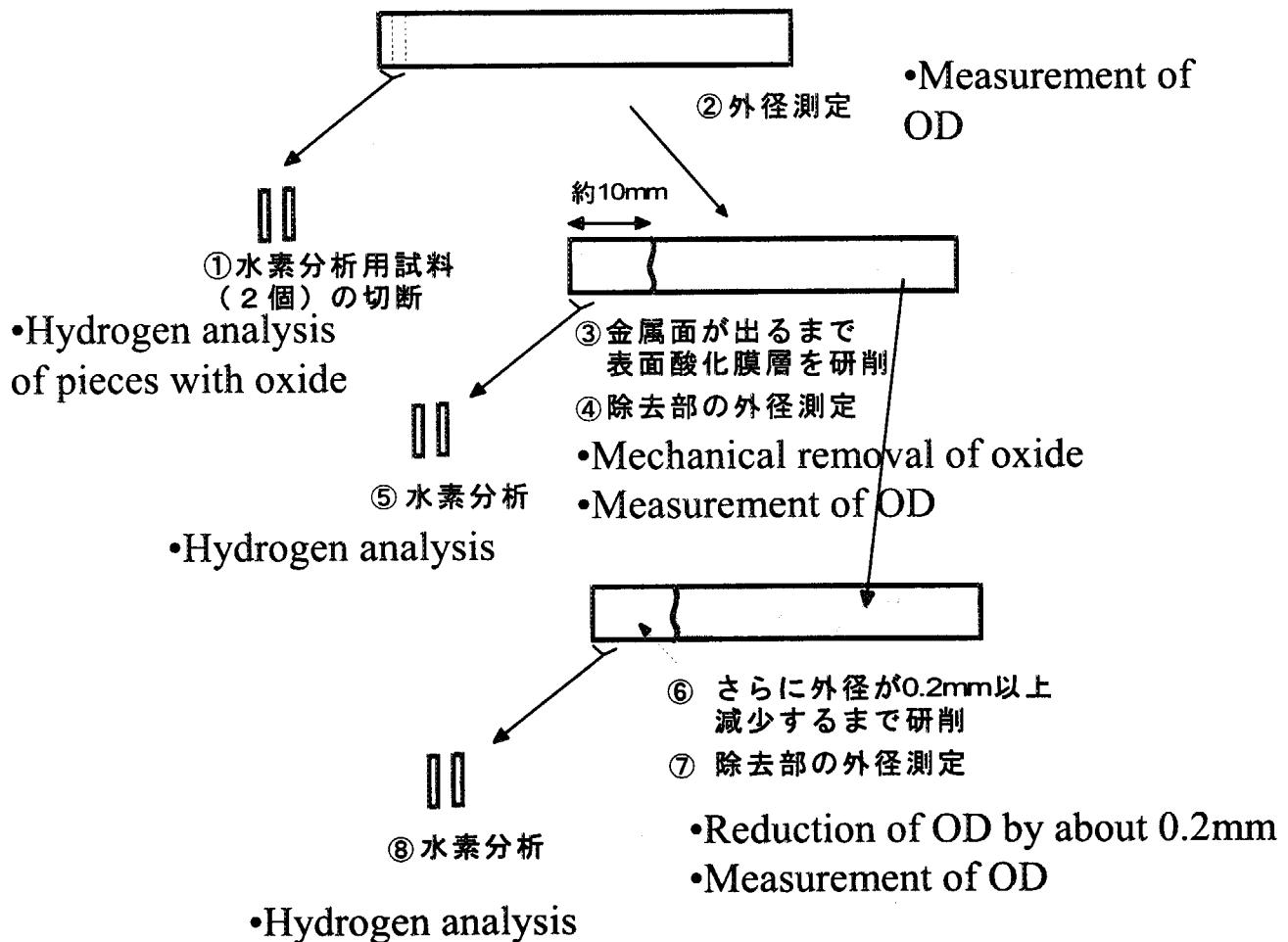


Fig.6 Method for evaluating local hydrogen concentration in oxide and hydride accumulation at the outer surface of the fuel cladding

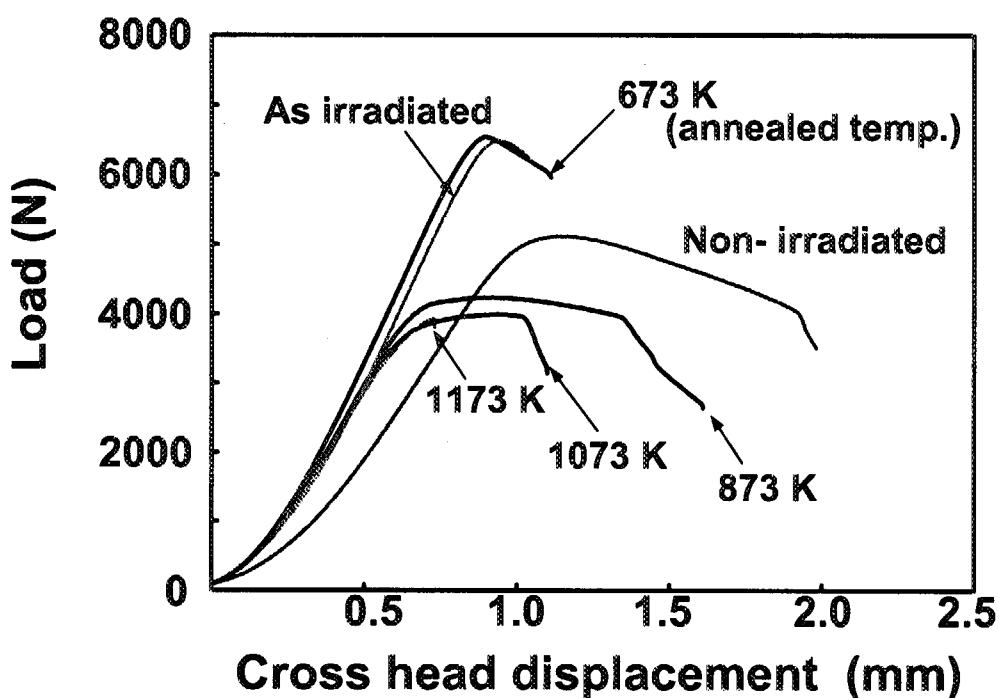


Fig.7 Load-cross head displacement curves from ring tensile tests for claddings annealed at 673 through 1173 K for 600 s.

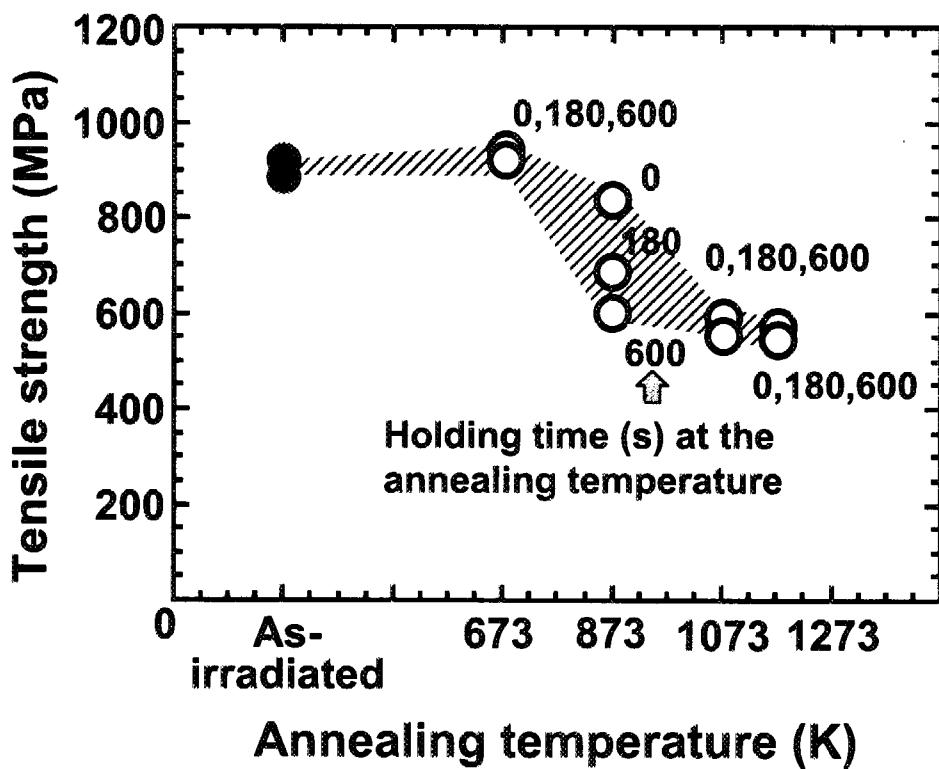


Fig.8 Tensile strength measured in the ring tensile test as a function of annealing temperature.

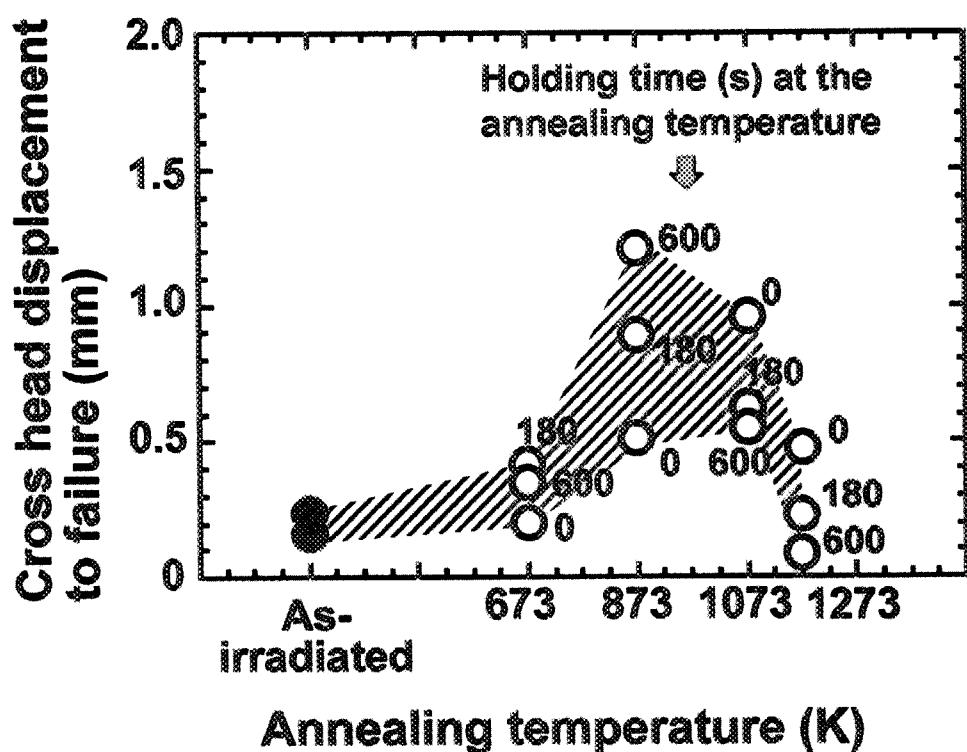


Fig.9 Cross head displacement to failure in the ring tensile test as a function of annealing temperature.

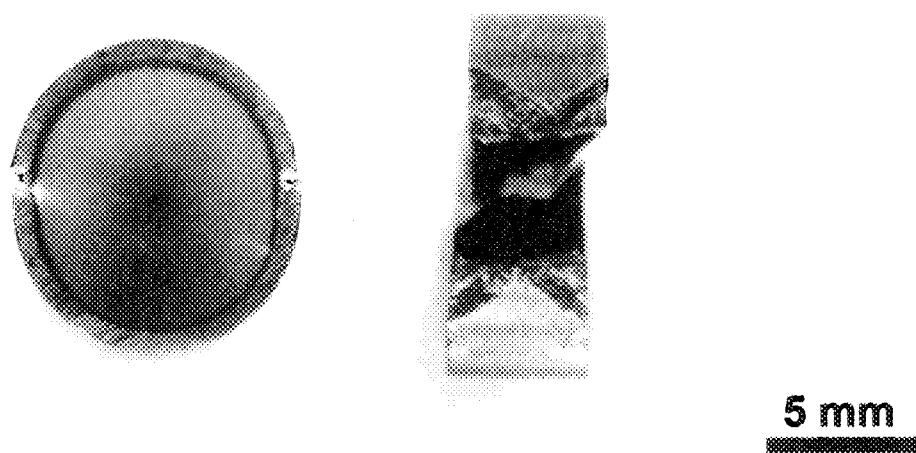


Fig.10 Appearances of the ring tensile specimen without annealing.

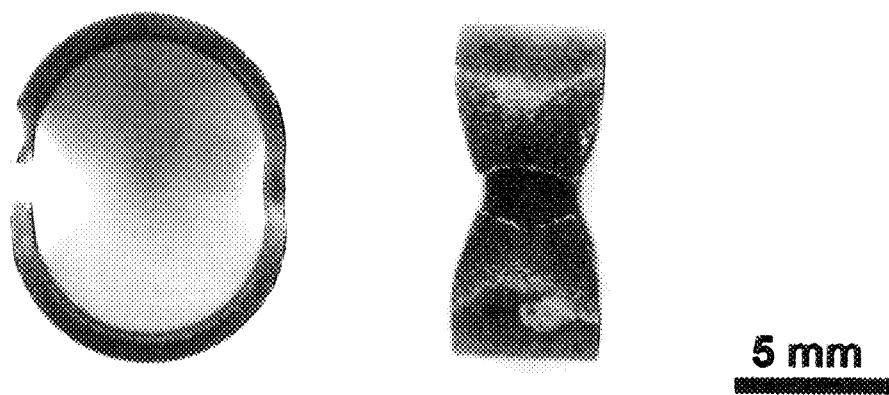


Fig.11 Appearances of the ring tensile specimen tested after the annealing at 873 K for 600 s.

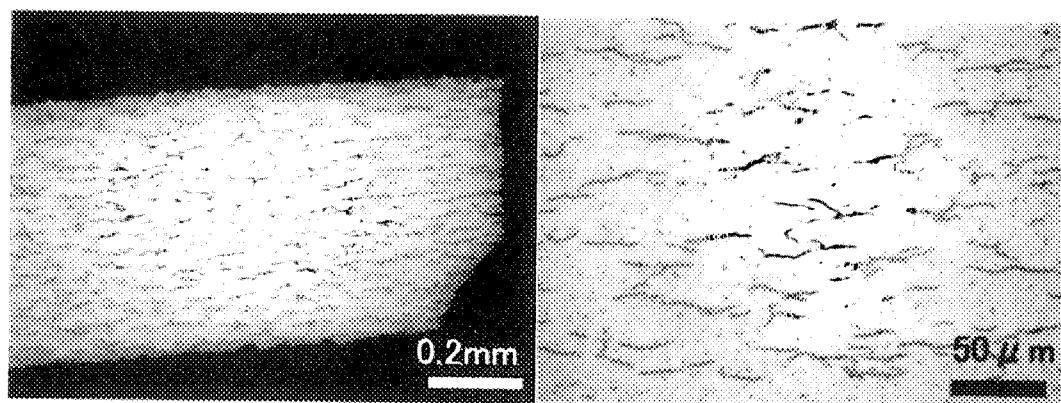


Fig.12 Hydride morphology in the radial cross section of the ring tensile specimen tested after the annealing at 873 K for 180 s.

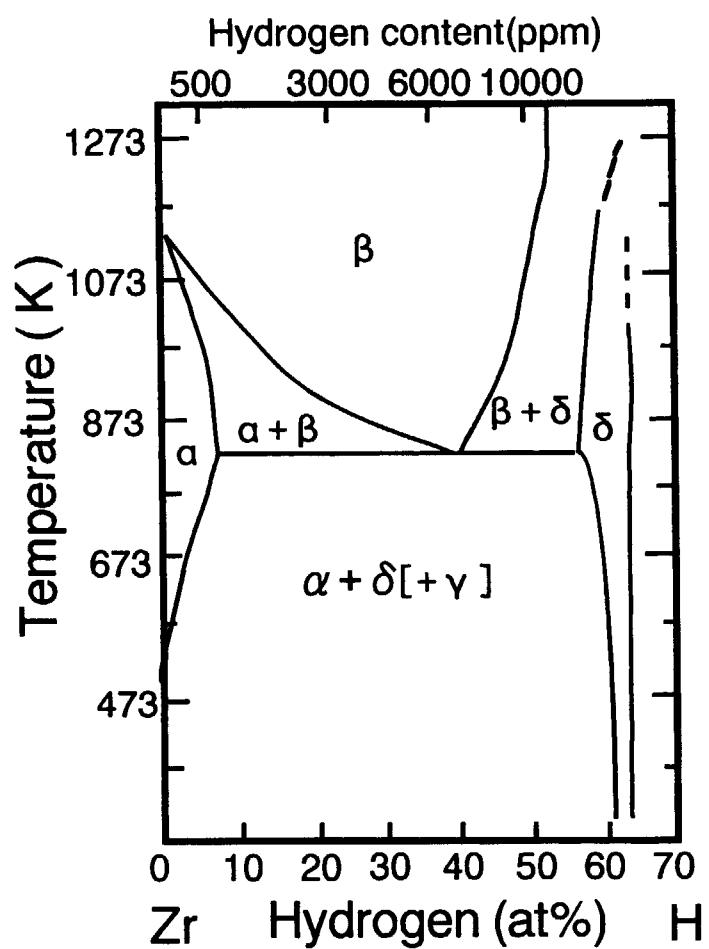


Fig.13 Binary phase diagram of zirconium-hydrogen system [11].

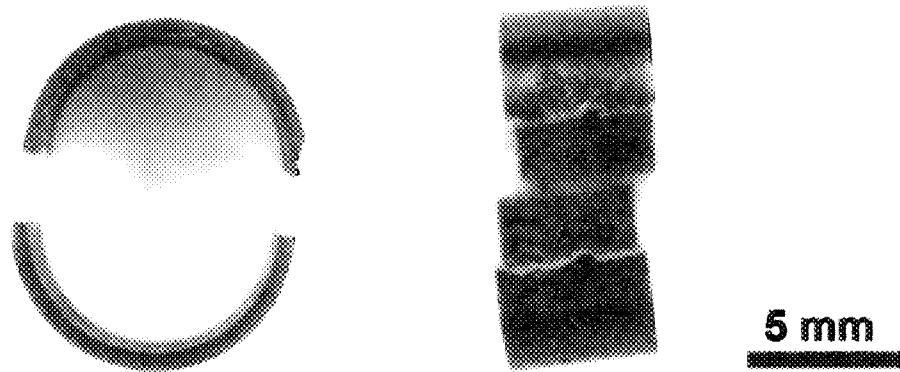


Fig.14 Appearance of the ring tensile specimen tested after the annealing at 1173 K for 600 s.

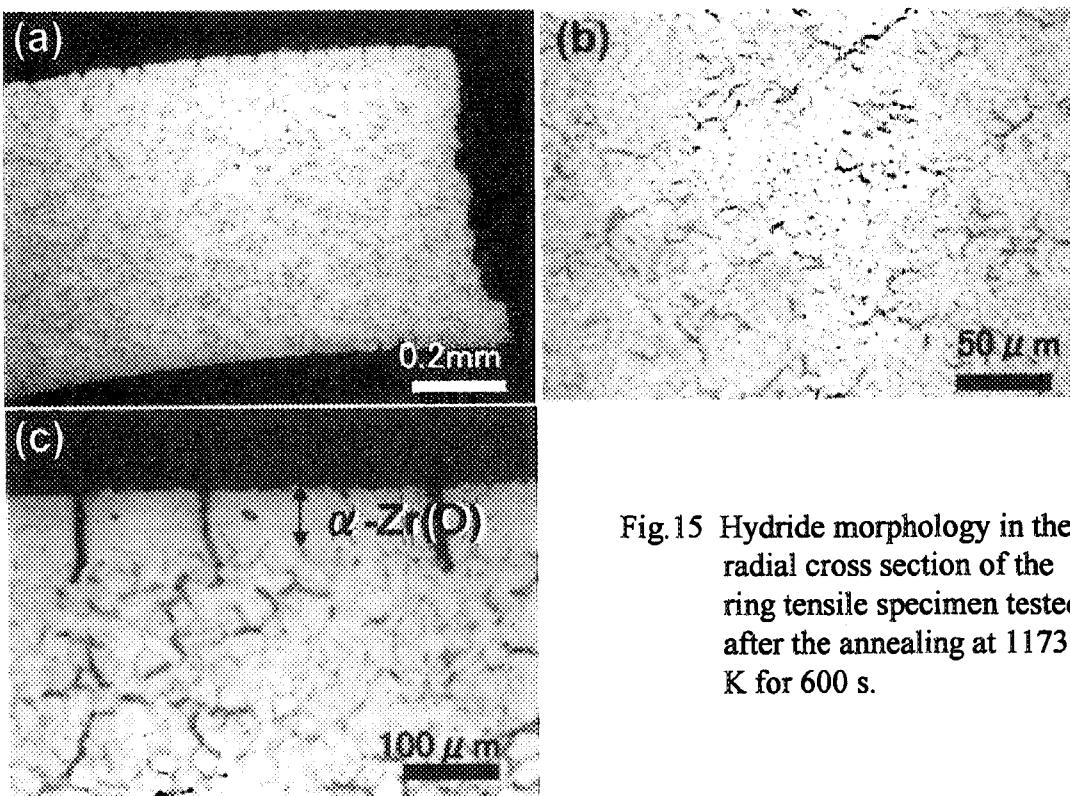


Fig.15 Hydride morphology in the radial cross section of the ring tensile specimen tested after the annealing at 1173 K for 600 s.

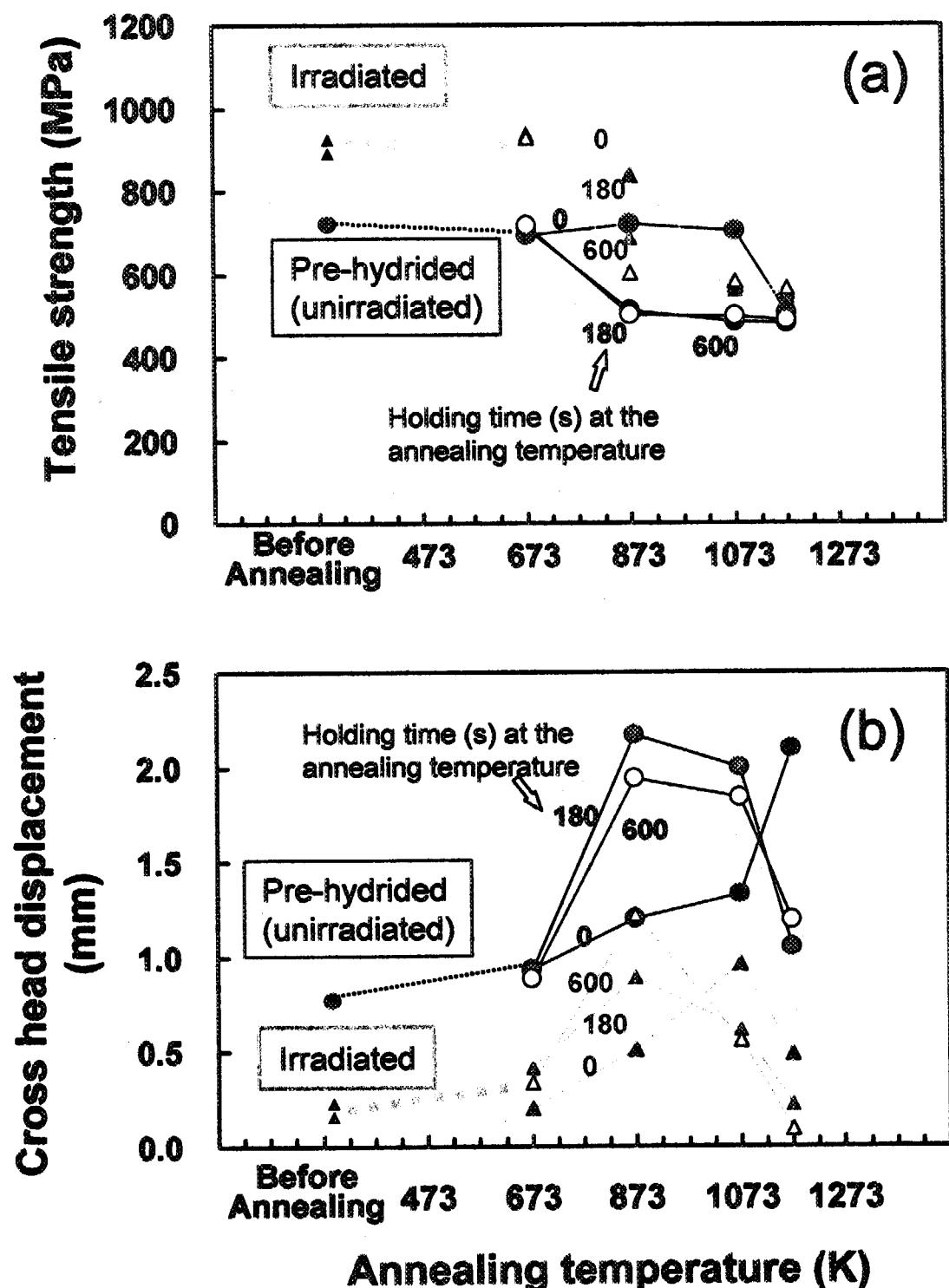


Fig.16 Comparison of strength and ductility changes after short-term heating between artificially-hydrided cladding tube and irradiated cladding tube.

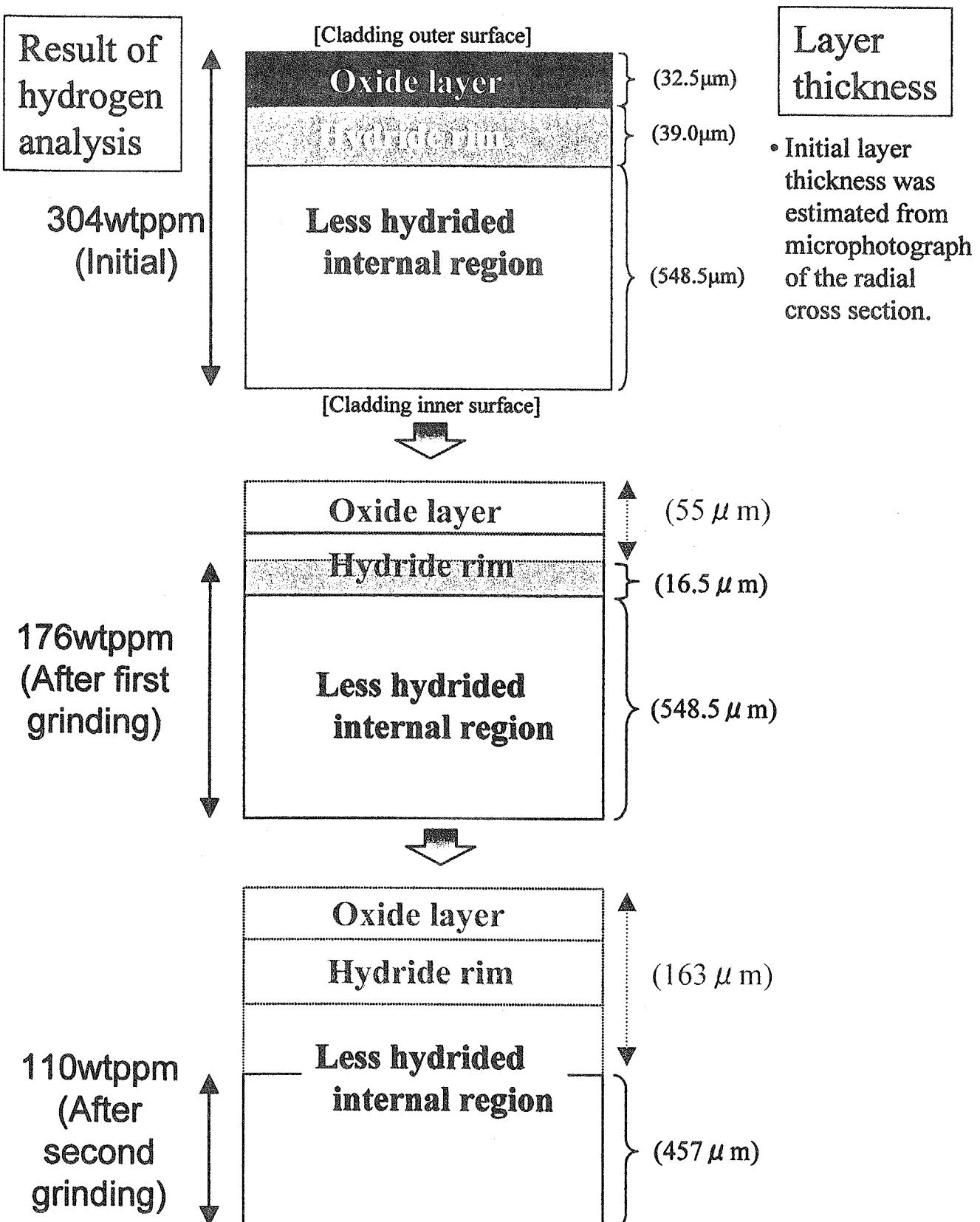
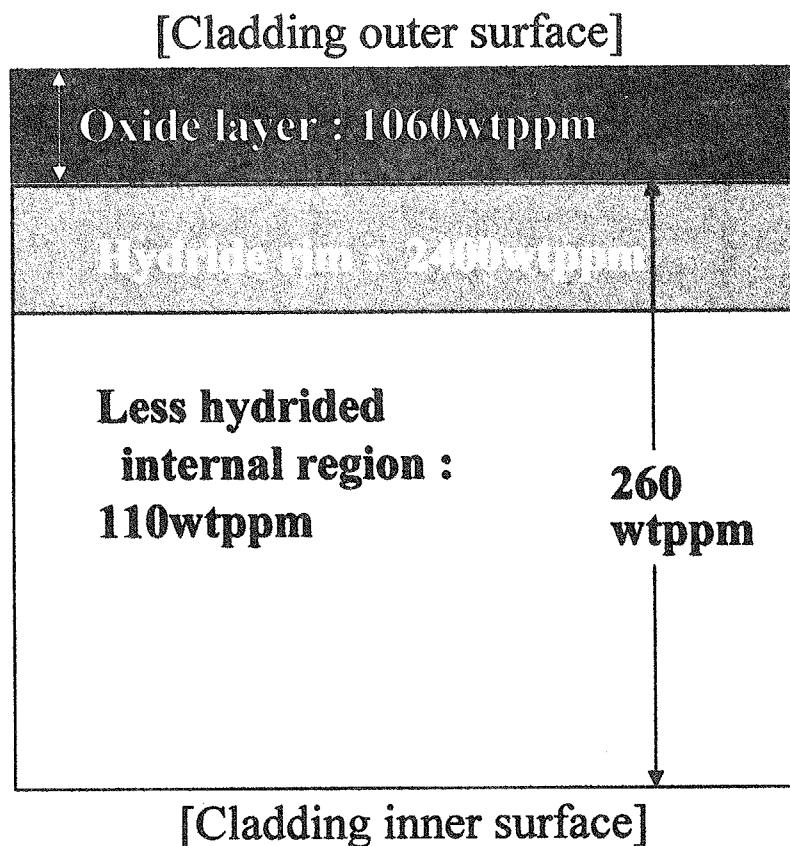


Fig.17 Result of hydrogen analysis for irradiated cladding ground from outer surface.

## Estimated hydrogen concentration in each layer



### Note

- It was assumed that the cladding consisted of three layers and hydrogen concentration is uniform in each layer.

Fig.18 Results of estimation of hydrogen concentrations in oxide and hydride accumulated layers.

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 <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·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·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
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	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
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	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
$10^2$	ヘクト	h
$10^1$	デカ	da
$10^{-1}$	デシ	d
$10^{-2}$	センチ	c
$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{-6}$	マイクロ	μ
$10^{-9}$	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のカテゴリに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリに入れている。

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名 称	記 号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

## 換 算 表

力	N(=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

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

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233	
0.101325	1.03323	1	760	14.6959	
1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>	
6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1	

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605J (計量法)
1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>	= 4.184J (熱化学)	
9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>	= 4.1855J (15°C)	
3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>3</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>23</sup>	= 4.1868J (国際蒸気表)	
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>	仕事率 1 PS(仮馬力)	
1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>	= 75 kgf·m/s	
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>	= 735.499W	
1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-30</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>	1	0.01	100	1	3876	1	1	100	1	
3.7 × 10 <sup>10</sup>	1		0.01	1		2.58 × 10 <sup>-4</sup>		1	0.01	1	

温度遷移による高燃焼度PWR燃料被覆管の機械特性変化

R100  
古紙配合率100%  
白色率70%再生紙を使用しています