

JAERI-Research
95-085



炉心構成材料間の高温度反応で生成した反応相の元素分析

1995年11月

永瀬文久・上塚 寛・大友 隆

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。

入手の間合わせは、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、お申し越してください。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 Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 榊原子力資料サービス

炉心構成材料間の高温反応で生成した反応相の元素分析

日本原子力研究所東海研究所原子炉安全工学部

永瀬 文久・上塚 寛・大友 隆

(1995年10月27日受理)

軽水炉のシビアアクシデント時における炉心溶融の初期段階を解析するために必要な基礎的なデータを得る目的で、炉心構成材料間の高温反応試験で生成した反応相のSEM-EDX/WDXによる元素定量分析を行った。分析の対象としたのは、i) ジルカロイ-4/インコネル-718, ii) ジルカロイ-4/ステンレス 304鋼, iii) Ag-In-Cd合金/ジルカロイ-4, iv) B₄C/ジルカロイ-4, 及びv) B₄C/ステンレス 304鋼の各反応で生じた反応相である。分析結果は、反応開始温度や反応速度の温度依存性の不連続点が共晶生成現象と強く関連していることを示した。

Elemental Analysis on Reaction Layers Formed in the Core Materials Intereaction
at High Temperatures

Fumihisa NAGASE, Hiroshi UETSUKA and Takashi OTOMO

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

(Received October 27, 1995)

To obtain the fundamental data to evaluate the initial stage of the core degradation during a severe accident in LWRs, quantitative elemental analyses with SEM-EDX/WDX were performed on reaction layers formed at interfaces between core materials in laboratory tests at high temperatures. The reaction layers analyzed were those formed in the reactions of Zircaloy-4/Inconel-718, Zircaloy-4/stainless steel type 304, Ag-In-Cd alloy/Zircaloy-4, B₄C/stainless steel type 304, and B₄C/Zircaloy-4. The results indicated that initiation temperatures of these reactions and discontinuities of the temperature dependence of the reaction rate were obviously connected with eutectic formations.

Keywords: Severe Accident, Core Materials Intereactions, Reaction Layer, Elemental Analysis, Zircaloy, Inconel, Stainless Steel, Ag-In-Cd, B₄C, Reaction Rate, Eutectic Formation

目 次

1. はじめに	1
2. 分析試料及び分析方法	1
2.1 分析試料	1
2.2 分析方法	2
3. 分析結果	3
3.1 ジルカロイ-4/インコネル-718反応	3
3.2 ジルカロイ-4/ステンレス304鋼反応	5
3.3 Ag-In-Cd/ジルカロイ-4反応	6
3.4 B ₄ C/ジルカロイ-4反応	8
3.5 B ₄ C/ステンレス304鋼反応	9
3.6 B定量データの検証	10
4. まとめ	11
参考文献	12

Contents

1. Introduction	1
2. Samples and Elemental Analysis	1
2.1 Samples	1
2.2 Elemental Analysis	2
3. Results	3
3.1 Inconel-718/Zircaloy-4 Reaction	3
3.2 Stainless Steel 304/Zircaloy-4 Reaction	5
3.3 Ag-In-Cd Alloy/Zircaloy-4 Reaction	6
3.4 B ₄ C/Zircaloy-4 Reaction	8
3.5 B ₄ C/Stainless Steel 304 Reaction	9
3.6 Check of the Quantitative Data for B	10
4. Conclusions	11
References	12

1. はじめに

軽水炉シビアアクシデント時の炉心溶融の初期段階を解析するために必要な基礎的な知見を得ることを目的に、ジルカロイ、ステンレス鋼、制御材料等の炉心構成材料間の高温度反応に関連する一連の試験が原研やドイツ・FZK（旧KfK）において進められている⁽¹⁾⁽²⁾。これらの試験では、1000～2000Kにおける反応速度の決定が行われ、解析コードに取り入れられつつある。また、反応が材料の融点よりもずっと低い温度で開始することや、反応によっては反応速度の温度依存性に不連続性があること等も反応試験で見出されている。反応を支配するメカニズムを調べ、反応の初期過程を反応相の成長を元素移行に基づく物理モデルで計算するために、反応相中の元素分布に関する定量的なデータが必要である。そこで、SEM-EDXとSEM-WDXを用いて、炉心構成材料間に形成された種々の反応相に対する定量元素分析を行った。

2. 分析試料及び分析方法

2.1 分析試料

炉心構成材料間の高温度反応試験では、2つの材料を組み合わせた試料を等温加熱し、材料界面に形成された反応相のミクロ組織や材料の肉厚減少等を調べた⁽¹⁾。試料形状の例をFig. 1に示す。また、いくつかの炉心構成材料間の反応に関して、材料の肉厚減少などから求められた反応速度の温度依存性をFig. 2にまとめて示す。高温反応試験で調べた反応系は、ジルカロイ-4 / インコネル-718、ジルカロイ-4 / ステンレス304鋼、Ag-In-Cd合金 / ジルカロイ-4、B₄C / ジルカロイ-4、B₄C / ステンレス304鋼等である。反応系により反応開始温度は変化し、反応によっては反応速度の温度依存性において不連続点を持つ。各反応についての最低試験温度は、実験で確かめられた反応開始温度である。

定量分析は、①ジルカロイ-4 / インコネル-718、②ジルカロイ-4 / ステンレス304鋼、③Ag-In-Cd合金 / ジルカロイ-4、④B₄C / ジルカロイ-4、⑤B₄C / ステンレス304鋼の5つの反応で生じた反応相に対して行った。分析を行った試料のリストを反応試験条件、分析位置についての説明、分析元素と共にTable 1に示す。反応試験に供した炉心構成材料、すなわち、ジルカロイ-4（以下では単にジルカロイと記す）、インコネル-718（同様に、インコネル）、ステンレス304鋼（同様に、ステンレス鋼）、PWR用制御材Ag-In-Cd合金の組成（重量比）をTable 2に示す。

Fig. 2に示した反応速度の温度依存性と主構成元素間の状態図の比較等から、反応の開始や反応速度の変化は主構成元素間の共晶反応によると推測されている。そこで、本研究では、i)反応試験に供した材料の主要構成元素間の共晶生成温度と、ii)反応速度の温度

1. はじめに

軽水炉シビアアクシデント時の炉心溶融の初期段階を解析するために必要な基礎的な知見を得ることを目的に、ジルカロイ、ステンレス鋼、制御材料等の炉心構成材料間の高温反応に関連する一連の試験が原研やドイツ・FZK（旧KfK）において進められている⁽¹⁾⁽²⁾。これらの試験では、1000～2000Kにおける反応速度の決定が行われ、解析コードに取り入れられつつある。また、反応が材料の融点よりもずっと低い温度で開始することや、反応によっては反応速度の温度依存性に不連続性があること等も反応試験で見出されている。反応を支配するメカニズムを調べ、反応の初期過程を反応相の成長を元素移行に基づく物理モデルで計算するために、反応相中の元素分布に関する定量的なデータが必要である。そこで、SEM-EDXとSEM-WDXを用いて、炉心構成材料間に形成された種々の反応相に対する定量元素分析を行った。

2. 分析試料及び分析方法

2.1 分析試料

炉心構成材料間の高温反応試験では、2つの材料を組み合わせた試料を等温加熱し、材料界面に形成された反応相のマイクロ組織や材料の肉厚減少等を調べた⁽¹⁾。試料形状の例をFig. 1に示す。また、いくつかの炉心構成材料間の反応に関して、材料の肉厚減少などから求められた反応速度の温度依存性をFig. 2にまとめて示す。高温反応試験で調べた反応系は、ジルカロイ-4/インコネル-718、ジルカロイ-4/ステンレス304鋼、Ag-In-Cd合金/ジルカロイ-4、B₄C/ジルカロイ-4、B₄C/ステンレス304鋼等である。反応系により反応開始温度は変化し、反応によっては反応速度の温度依存性において不連続点を持つ。各反応についての最低試験温度は、実験で確かめられた反応開始温度である。

定量分析は、①ジルカロイ-4/インコネル-718、②ジルカロイ-4/ステンレス304鋼、③Ag-In-Cd合金/ジルカロイ-4、④B₄C/ジルカロイ-4、⑤B₄C/ステンレス304鋼の5つの反応で生じた反応相に対して行った。分析を行った試料のリストを反応試験条件、分析位置についての説明、分析元素と共にTable 1に示す。反応試験に供した炉心構成材料、すなわち、ジルカロイ-4（以下では単にジルカロイと記す）、インコネル-718（同様に、インコネル）、ステンレス304鋼（同様に、ステンレス鋼）、PWR用制御材Ag-In-Cd合金の組成（重量比）をTable 2に示す。

Fig. 2に示した反応速度の温度依存性と主構成元素間の状態図の比較等から、反応の開始や反応速度の変化は主構成元素間の共晶反応によると推測されている。そこで、本研究では、i)反応試験に供した材料の主要構成元素間の共晶生成温度と、ii)反応速度の温度

依存性において不連続が見られた温度、を考慮に入れ、分析試料を決定した。すなわち、共晶温度や反応速度不連続点の上下の温度で形成された反応相を分析し比較した。また、ひとつの試料中に複数の反応相が形成された場合には、それぞれの相について分析を行った。それぞれの反応での分析試料、試料ごとの分析位置は、第3章（結果）で具体的に記述する。

2.2 分析方法

2.2.1 SEM-EDX分析

比較的重い金属元素で構成される材料間の反応で生じた分析には、SEM-EDX（日立製走査型電子顕微鏡S-800とエネルギー分散型X線分光器EMAX-3000）を用いた。元素定量にはZAF法を用いた。

元素濃度が未知な試料と既知な試料（標準試料）中の元素濃度比と、同じ条件下で得られた特性X線強度の間には、基本的には比例関係が成立する。しかし、実際に計測されるX線強度は様々な要因で比例性がくずれている。その主な要因として、入射電子のX線発生寄与率（原子番号効果）、試料自身によるX線の吸収度合い、試料内で発生した他のX線による励起の度合い（蛍光励起効果）が考えられる。これらの因子に関して補正する補正因子を $f(ZAF)$ と呼ぶ。 $f(ZAF)$ に関しては、これまでにかなり詳しい検討がなされており、ZAF法はこれらの計算式あるいは読みとり図を用いて未知試料の元素濃度を決定するものである。

2.2.2 SEM-WDX分析

軽元素であるBとCの定量分析をより精度良く行うために、 B_4C を含む反応試料に対してはSEM-WDX（日立製走査型電子顕微鏡S-650と波長分散型X線分析システムS-6060A）を用いた。反応試料の分析に先立ち、標準試料を用いてX線強度と元素の重量比に関する検量線を求めた。標準試料は、 ZrB_2 、 ZrC 、 FeB 、2種の B_4C とステンレス304鋼の混合物（ B_4C の重量割合が20と50wt%）、ジルカロイ-4及びステンレス304鋼である。計算から求められる標準試料中の元素重量比、すなわち、 B/Zr 、 C/Zr 、 B/Fe 、 C/Fe と、標準試料に対するWDX分析から得られる元素間のX線強度（カウント）比から検量線を作成した。この検量線を用いて実測された反応相中の B/Zr 、 C/Zr 、 B/Fe 、 C/Fe の重量比を求めた。

反応相中の析出物(precipitate)や母相(matrix)の組成は点分析により調べた。これに対して、反応相の平均的な組成を決めるためには、適当な広さの領域に対してビームをスキャンさせる面分析を行った。

3. 分析結果

3.1 ジルカロイ-4/インコネル-718 反応

3.1.1 分析試料と反応相

ジルカロイの肉厚減少から求められたこの反応の反応速度の温度依存性をFig. 3に示す。1223~1273、1423~1473 K間に反応速度が急激に増大し、反応のメカニズムが変化していると考えられる。そこで、分析対象試料はこれらの不連続点を境界とする3つの温度範囲で試験したものの中からひとつずつ選択し、1223 K、1373 K、1473 Kで得られた反応相に対して定量分析を行った。

Fig. 4にZr-Ni 2元系の状態図⁽³⁾を示す。これらは2つの材料の第一構成元素である。Zr-Ni間には、4つの共晶点(1233 K、1283、1343、1443 K)がある。最も温度の低い共晶点はZr側にあるが、Ni側にある共晶点ほど温度が高い。

Fig. 5に1223 Kで反応させた試料のマクロ写真を示す。ジルカロイのつぼとインコネル片の間に反応相が形成され、ここで見られる反応相は1層である。1273~1373 Kで反応させた試料では、2相の反応相が見られる(Fig. 6)。本報においては、ジルカロイ側の比較的厚い相を反応相I、インコネル側の薄い相を反応相IIと呼ぶことにする。定量分析により、これらの反応相で見られる析出相と母相の元素組成と各相の平均的な元素組成を調べた。

1473 Kでは、Fig. 7に示すように、インコネル側にも顕著に反応が進み反応相構造は複雑になった。従って、1473 Kで反応させた試料では図中に示すように、断面のエッチング組織から4領域を区別しそれぞれの相について分析を行った。

3.1.2 定量分析結果

Table 3に反応相に対する分析結果を示す。表中には、分析番号、分析位置に関する情報、分析元素の構成割合(重量比及び原子比)、主な2元素間の原子比を示している。分析位置の欄で分析範囲が記入されている場合は面分析の結果であり、記入されていない場合は点分析の結果である。

1223 Kで形成された反応相の分析結果を分析番号E-1~E-3に示す。この温度が実験的に確かめられた反応開始温度である。E-2は母相の分析結果であるが、母相は主にZrとNiからなり、そのZrとNiの原子比は約2:1である。これに対して、E-2の分析結果から、析出物はCrとZrと若干量のFeからなり、Niの濃度は非常に低いことがわかる。特にCrの濃度は高く、析出物中の第一構成元素である。E-3は反応相の平均的な組成を示すと考えられるが、これによれば、Zr(約65%)とNi(20%)が反応相の組成の大部分を占め、CrとFeの含有量は小さい。ここでのZrとNiの原子比はZr:Ni=76:24である。この温度で形成された反応相のZrと

Ni比が、Zr-Ni 2元系で最も低い温度(1233K)で生じる共晶の組成に一致した。

Fig. 6に示すように1373Kでは2層の反応相が形成される。Table 3中に示される分析結果E-4、E-5、E-6は、それぞれ、ジルカロイ側に形成された比較的厚い反応相Iの母相、析出物、平均的な領域に対する分析結果である。E-7はインコネル側に生成した反応相IIの分析結果である。

反応相Iの母相は主にZrからなり、その含有量は約80%である。析出物の主構成元素はZrとNiであり、その原子比はほぼ $Zr:Ni=2:1$ である。この組成は、金属間化合物 $NiZr_2$ のものと一致する。反応相Iの平均的な組成を示すと考えられる分析結果(E-7)において、ZrとNiの原子比は $Zr:Ni=77:23$ であり、1223Kで形成された反応相やZrとNi間の共晶組成とほぼ同じである。

これに対して、比較的薄くインコネル側に形成された反応相IIは、反応相Iに比べてCrの濃度が高く、未反応のインコネル中の濃度よりも高い。また、その組成は1223Kで形成された反応相の析出物とほぼ同じである。この反応相IIの成長速度は温度にほとんど依存せず、反応相Iの成長速度に比べて小さい。

1473Kで形成された反応相の形態は複雑である(Fig. 7)。エッチング組織から4つの相を区別し、分析した結果が分析番号E-8~E-11である。

ジルカロイに最も近い位置にある反応相は、エッチング組織と分析結果の比較から1373Kで形成された反応相Iと同一であると考えられる。これらの相のZrとNiの比は、 $Zr:Ni=76:24$ である。1223K以上では複数の反応相が形成されるものの、ジルカロイに接する反応相のZr-Ni比は常にこの共晶組成に近い。

外周部(ジルカロイ側)からインコネル側に向かって形成された反応相の分析結果(E-8~E-11)を見ると、CrとFeの割合がほとんど変わらないのに対して、ZrとNiの相対比が徐々に変化しNi量が増加しているのがわかる。E-8とE-9で得られたZrとNiの比は、Zr-Ni 2元系状態図中のそれぞれ、1233K、1283Kに見られる共晶点の組成に近く、E-10とE-11のZrとNiの比は、よりNi側に存在する金属間化合物($NiZr$, $Ni_{11}Zr_9$, Ni_5Zr)の組成に近い。

Zr-Ni 2元状態図では、1233Kの共晶点の他に、Ni寄りに相対的に高温の共晶点が3点ある。温度上昇に伴い、これらの共晶反応も進行したと考えられる。高温ではインコネル側にも反応が広がりやすいという試験片断面の観察結果もこのことと矛盾しない。

いずれの試料においてもジルカロイに接する反応相の主構成元素はZrとNiであり、その原子比はZr-Ni系の共晶組成とほぼ一致した。ジルカロイとインコネル間の反応は、ZrとNi間の反応にほぼ支配されると考えられる。1223Kという試験温度は共晶温度を若干越えた程度であり、固体中の元素の拡散によって形成された反応相は共晶組成を持つものの、それ以上のジルカロイの溶解は十分には起こらなかったと考えられる。

1273 K以上の反応ではマイクロ組織観察の結果も液相の生成を明らかに示しており、界面に液相が存在することにより反応速度が急に大きくなり、1223~1273 K間で反応速度の温度依存性に不連続が生じたと考えられる。同様に、1423 Kと1473 K間に反応速度の急激な増加が見られるが、その前後でジルカロイに接する反応相の組成 (E-7とE-9) はほとんど変わらず、分析結果から直接、反応速度の変化を説明することはできない。これらの温度では、より高Ni組成の共晶も進行する。このため、液相の生成速度は増大するはずであり、これがジルカロイ溶解速度の高温側の不連続性に影響することは確かである。

3.2 ジルカロイ-4 / ステンレス304鋼反応

3.2.1 分析試料と反応相

Fig. 8にジルカロイの肉厚減少から求めた反応速度定数の温度依存性を示す。試験を行った温度範囲 (1273~1573 K) では、ジルカロイ/インコネル反応に見られたような不連続点はない。Fig. 9にそれぞれの主構成元素であるZrとFeの2元系状態図⁽⁸⁾を示す。1020 K (Zr側) と1577 K (Fe側) に共晶点があるが、試験温度範囲はこの2つの共晶温度の間にある。分析は、1273 K、1473 K、1573 Kで形成された反応相について行った。

1273 Kで形成された反応相のマイクロ写真 (Fig. 10) に見られるように、反応相は2相に分けられる。ここでは、ステンレス側の反応相を反応相I、ジルカロイ側の反応相を反応相IIと呼ぶ。1273 Kで反応させた試料では反応相I及びII相の分析を行ったが、1473 K及び1523 Kで反応させた試料では、分析は反応相の大部分を占める反応相IIのみに対して行った。

3.2.2 定量分析結果

Table 4に反応相に対して行った分析の結果を示す。

分析番号E-12~E-15は、1273 Kで形成された反応相I及びIIの分析結果である。このうち、E-12は1273 Kでステンレス側に形成された厚さ数100 μ mの反応相Iの分析結果である。この相はZr、Fe、Crで構成され、その相対比はほぼ1:1:1である。これに対して、ジルカロイ側に形成された反応相IIの第一構成元素はZrである。特に、母相においては約98at%をZrが占める。析出物 (E-14) ではFeの濃度が増すが、ZrとFeの原子比は79:21である。E-15に示される分析結果から、この相の平均的なZrとFeの原子比がZr:Fe=75:25であることがわかる。

1473 Kで反応させた試料では、反応相IIのみを分析対象とし、E-16~E-18に分析結果を示す。E-16から母相の第一構成元素はZrであり約70at%を占めることがわかる。1273 Kで形成された反応相の母相に比べてFeの割合が大きく、Zrと

Feの原子比はZr:Fe=74:26である。E-17で示されるように析出物でもZrが最も大きな割合を占め、CrとFeを11at%ずつ含む。析出物と母相の組成は、1273Kで反応した試料中の反応相IIの結果と若干異なる。しかし、E-18に示されるように、平均的な組成は1273Kの結果と同じであり、主構成元素ZrとFeの原子比は73:24である。

1573Kで形成された反応相の分析結果をE-19に示す。ここでも、ZrとFeの原子比は74:26である。

以上のように、3つの反応温度(1273、1473、1573K)でジルカロイ側に形成され反応相厚さの大部分を占める反応相IIのZrとFeの原子比は、Zr-Fe二元系の低温側(Zr側)の共晶組成とほぼ一致した。試験温度範囲では反応相の形成は、Zr-Fe間に1220Kで生じる共晶反応に支配されると言える。ジルカロイがステンレス鋼よりも優先的に溶解されたことは、この共晶点が二元系のZr側にあることで説明される。

Zr-Fe系のもう1つの共晶点(約1580K、Zr:Fe=8.8:91.2)よりも高い温度では、この第2の共晶反応の影響により、ステンレス鋼の溶解量の増加や反応速度の急激な変化する可能性がある。

3.3 Ag-In-Cd/ジルカロイ-4反応

3.3.1 分析試料と反応相

Ag-In-Cd合金の融点は約1100Kである。従って、試験温度範囲1273~1473Kでは、この反応は溶融したAg-In-Cdによるジルカロイの溶解反応である。ジルカロイの肉厚減少から求めた反応速度の温度依存性⁽⁴⁾をFig. 11に示すが、不連続性は認められない。分析位置は反応相のマイクロ組織観察結果から決定した。

Fig. 12に1273Kで反応させた試料の断面のマクロ写真とマイクロ写真を示す。反応試験では、2つの材料を石英るつぼ内で等温加熱するが、比重の差から溶融したAg-In-Cdにジルカロイ片が浮かぶ。マイクロ写真中に見られるジルカロイを溶解したAg-In-Cdの凝固組織は、ジルカロイ近傍から外側に向かって変化している。すなわち、ジルカロイに接した柱状の組織と、その外側に棒状及び球状の析出物を含む相が観察される。1373Kで反応した試料では、Fig. 13に示すように、Ag-In-Cd凝固組織は均一に見える。

1473Kで反応させた試料では、Fig. 14に示すように凝固組織内に析出物が見られる。

3.3.2 定量分析結果

分析の結果、反応相中のCdは検出限界以下であった。この結果は、不活性雰囲気中、融点を超える温度ではCdは急速に蒸発する、というこれまでのAg-In-Cd合金の蒸発実験結果⁽⁵⁾と一致する。Snも大部分の試料では検出限界以下であり、特に偏析している位置は見られなかった。

Table 5 中の分析番号 E-20 ~ E-23 に、1273 K で反応させた試料の分析結果を示す。ジルカロイを溶解した Ag-In-Cd 凝固組織中の、①ジルカロイに近い柱状の組織と、その外側に観察される相の②棒状及び③球状の析出物と④母相の4点である。

E-20 に示されるように、ジルカロイに近い柱状組織は Zr、Ag、In を含み、 $Zr : Ag : In = 52 : 37 : 11$ (原子比) である。この組織より外側 (試料周辺部) にできた相では、母相と2種の析出物は異なる Zr、Ag、In の構成比を持つ。母相 (E-21) では、Zr と Ag がそれぞれ 50% 近くの組成を占め、In の量は少ない。棒状の析出物 (E-22) でも Zr が約 50% を占めるが、Ag の割合は小さく In の割合が 35 wt% と比較的大きい。球状の析出物 (E-23) もほぼ同じ組成を持つ。Fig. 15 に Ag-Zr、Zr-In、Ag-In の2元系状態図⁽³⁾を示す。これらの系では金属間化合物として、 $AgZr$ 、 $AgZr_2$ 、 Zr_3In 、 $AgIn_2$ が存在する。

1373 K で形成された溶融相は金相写真 (Fig. 13) ではほぼ均一に見える。ただし、エッチング後の断面組織には、所々しわ状の組織が見られる。そこで分析点として、Ag-In-Cd 溶融相のジルカロイに接する領域 (E-24)、溶融相中のなめらかな表面を持つ領域 (E-25) としわ状の組織が見られる領域 (E-26) を選んだ。測定点はいずれもジルカロイ片底面より下の領域にある。

ジルカロイに近い領域 (E-24) では他の2点に比べて Zr の濃度が高く、Ag の濃度が低い。In の濃度は3点において差がない。しかし、Ag-In-Cd 合金の初期の Ag/In 比は約 5.3 であるから、 Ag/In が約 2.7 となる E-24 では In の濃度は初期値よりも大きいことになる。他の2点ではその割合が初期値よりも若干小さい。E-25 と E-26 の組成に差は見られないことから、エッチング組織に違いはあるが溶融相の大部分ではその組成はほぼ均一であると言える。

1473 K で形成された反応相の母相と析出物の分析結果がそれぞれ E-27 と E-28 であるが、特に特徴的な結果は示されていない。析出物の方が比較的大きな Zr/Ag 比を持ち、母相の方が比較的大きな Ag/In 比を持つ。

この反応は Ag-In-Cd 合金によるジルカロイの溶解反応である。反応のメカニズムは特に複雑ではないと予想されるが、In や Cd の効果が興味を持たれる点である。しかし、すでに述べたように、不活性雰囲気中、融点を越える温度では Cd は溶融金属からほぼすべて蒸発する⁽⁵⁾。ジルカロイに近い領域で In の濃度が高いことが示されたが、以前行った反応相の EPMA 分析でも、同様の In の偏析が見られた⁽⁴⁾。ただし、この偏析がジルカロイの溶融に対して In が化学的に働いたのか、冷却時に形成されるいくつかの金属間化合物の融点の差によるものか、あるいは元素間の比重によるものかは明らかではない。著者らは、偏析の位置がジルカロイ片の底面近傍に限られることや比重の重い Ag が溶融物底部に偏析する事から、観察されたジルカロイ近傍への In の偏析は金属間化合物の凝固点の差や元素間の比重の差によるものであると考える。しかし、このように

1 n 濃度が高くなれば、溶融物の融点は下がり反応速度に影響を与えることもあり得る。

3.4 B₄C/ジルカロイ-4 反応

3.4.1 分析試料と反応相

Fig. 16 に反応相の成長から求めた反応速度の温度依存性を示す。この反応では、1823 K と 1873 K の間に反応速度の温度依存性の不連続点があることがわかる。分析した試料は、この反応速度の温度依存性から決定した。選択した反応温度は、低温側から 1173 K と 1373 K と反応速度温度依存性の不連続点に近い 1823 K、反応速度が急激に上昇した後の 1873 K の 4 点である。

Fig. 17 に示すように、1173 K で反応させた試料では、ジルカロイと B₄C の間に非常に薄い反応相が観察された。1373 K で反応させた試料では明確な反応相に加え、反応相に接したジルカロイ領域内に析出相が見られるために (Fig. 18)、反応相だけでなくこの拡散相も分析し B や C の拡散を調べた。1823 と 1873 K での反応で形成された反応相のエッチング後の組織は 2 層と見なされるので (Fig. 19)、それぞれの相に対して分析を行った。B₄C 側から反応相 I、反応相 II と呼ぶ。

この反応では、Zr と B あるいは C の間の反応が反応相形成を支配する考えられるが、EPMA を用いた反応相周辺の元素分布の測定により、B がジルカロイ中へ拡散する距離が形成される反応相の厚さに対応することが示されており、ジルカロイ中への B の侵入が反応を支配すると考えられる⁽¹⁾。これに対して、C の拡散距離は B よりも大きいとその拡散は反応相の成長に関して直接は関連しないようである。

実材料と組成は異なるが、Zr-(B_{0.5}C_{0.5}) の擬 2 元系状態図⁽⁶⁾を Fig. 20 に示す。この系では 1888 K、2633 K、2438 K に共晶点がある。3 点の共晶温度のうち 1888 K という温度が、反応速度の温度依存性の不連続点の温度 (約 1850 K) に近い。

3.4.2 定量分析結果

この反応系で形成された反応相の分析結果を Table 6 に示す。

1173 K で反応させた試料中に形成された反応相の平均的な組成を W-1 に示す。この相における B と Zr の原子比はほぼ 1 : 1 である。これに対して、C の量は原子比にして Zr のほぼ 1/3 である。

W-2 は 1373 K で形成された反応相の分析結果である。この温度で形成された反応相中の Zr に対する B と C の原子比は、1173 K で形成された反応相に比べて大きい。W-3 はジルカロイ領域にできた拡散相の組成を示す。ここには B は含まれていない。マトリックスはジルカロイであり、ジルカロイ中に拡散した C が Zr と C の化合物として析出したと考えられる。

1823 K では 2 層の反応相が形成されたが、W-4、W-5、W-6 は B₄C 側に形成さ

れた反応相 I の析出物、母相、また、これらを含む平均的な領域の分析結果である。W-7 はジルカロイ側に形成された反応相 II の分析結果である。W-4 ~ W-6 までの結果から、B₄C 側の反応相 I では C と Z_r の組成比は分析位置によらず変化がないことがわかる。B の濃度は析出物中で多少高いが、平均的には B と Z_r の原子比はほぼ B : Z_r = 1 : 1 である。これに対して、ジルカロイ側に形成された反応相 II は、C を含まず B を多く含む相であることが、分析結果 W-7 からわかる。この相の B と Z_r の原子比 (B : Z_r = 57.9 : 42.1) は、1373 K で生成した反応相と全く同じである。

W-8 ~ 10 と W-11 ~ 13 は、1873 K で形成された 2 つの反応相 (I と II) についての分析の結果である。2 つの相の析出物内で B 濃度が高く、母相中で低い。平均組成では、2 つの相の組成に大きな差はなく、反応相 II の方が多少 C 量が少ない程度である。

いずれの試料においても、反応相中に Z_r-B_{0.5}C_{0.5} 擬 2 元系にある共晶組成に近い組成は認められなかった。反応相中に B の占める割合が共晶組成よりもかなり大きく、反応相中の B / Z_r はほぼ 1 であった。また、反応相の平均組成は試験温度に依存しなかった。擬 2 元系の共晶温度 (1888 K) と反応速度が変化する温度 (1850 K) がほぼ一致することから、反応が Z_r と B + C の共晶反応に主に支配されると考えられるが、分析の結果からは明らかな証拠は見出せない。

3.5 B₄C / ステンレス 304 鋼反応

3.5.1 分析試料と反応相

Fig. 21 に反応相の成長から求めた反応速度の温度依存性を示す。この場合には、約 1450 K に温度依存性の不連続点がある。不連続温度以下の範囲から 1173 と 1373 K で反応させた試料、それ以上の温度範囲から 1523 K で反応させた試料を選択して反応相を分析した。ステンレス鋼と B₄C の材料の主要構成元素である Fe と B の 2 元系状態図⁽³⁾を Fig. 22 に示す。この系では、Fe 側にある共晶点 (1447 K) が試験温度範囲にある共晶点である。

反応相は、両材料間に生成した明瞭な反応相 I と、ステンレス鋼中に形成された拡散相 (反応相 II) に分けられる (Fig. 23)。反応相 II にはステンレス鋼中に析出物が存在する領域があるが、反応相 I に近いところでは粒内にも密に析出があり、離れた位置では粒界にのみ析出が見られる。分析は、第 I 相に対しては反応温度による組成変化を調べることを目的に、第 II 相に対しては、母相と析出物の組成と界面からの距離に依存した母相中の B 量の変化を調べるために行った。

3.5.2 定量分析結果

Table 7 に反応相に対する分析結果を示す。W-14 ~ 17 はそれぞれ、1173 K で形成された B₄C 側の反応相 I の組成と、ステンレス側の反応相 II の平均的な組成、結晶

粒内及び結晶粒界の組成である。また、W-18~20は各々、1373Kで形成された反応相Iと、反応相Iに近い反応相II中の母相と析出物についての結果である。1523Kで反応させた試料では反応相Iのみを分析したが、この温度では相は2つに分けられるように見える (Fig. 24) ために、B₄Cに近い方から反応相I-1と反応相I-2と呼ぶ。W-23~24とW-25~26は、それぞれの相の母相と析出物の分析結果である。WI-234とWI-256は、反応相I-1とI-2における母相と析出物の分析結果と、組織の画像解析から得た析出/母相面積比を組み合わせることで求めた各相の平均組成である。

EPMA分析結果や速度論的考察⁽¹⁾から、FeとB間の反応が反応全体を支配すると考えられるので、以下ではFeとBの組成比について主に述べる。不連続温度以下の温度範囲にある1173K (W-14) や1373K (W-18) では、反応相I中のBとFeの組成比はともに約50:50である。しかし、反応速度が急激に大きくなった不連続点以下の温度である1523K (WI-234やWI-256) では、BとFeの原子比はB:Fe=15.5:84.5 (B/Fe=0.183) である。この組成は、Fig. 20に示されるFe-B二元系状態図中の1447Kでの共晶組成、B:Fe=17:83に近い。

反応相IIの分析結果から、この相の母相にはBやCはほとんど含まれていないことがわかる。従って、この相はステンレス鋼中に拡散したBや微量のCが、析出物を形成したり粒界上に析出してできた相である。

この反応の反応速度の温度依存性は、約1450Kに不連続点を持つ。すでに示したように、これらの不連続点の温度は、Fe-Bの(擬)二元系の共晶生成温度(1447K)にほぼ一致する。実際、ステンレス鋼とB₄C間に、反応速度の不連続点よりも高い温度で形成された反応相中のFeとBの原子比は、Fe-B二元系にある共晶組成に一致した。この結果は、不連続点よりも高い温度の反応がFeとB間の共晶反応に支配されることを示す。低温側、すなわち反応速度が小さい領域では、反応相の形成はBのステンレス鋼中への拡散によって支配されると考えられる。拡散したBは冷却中にFeBやFeB₂としたのであろう。この反応においても、Cの拡散は反応相の形成に直接は関係がない⁽¹⁾。

3.6 B定量データの検証

電子の入射により原子の内殻軌道に空孔ができ、そこに上の準位の電子が落ちるときに、余ったエネルギーが特性X線またはオージェ電子として放出される。特性X線及びオージェ電子放出の起こる確率は合わせて1であるが、原子番号が小さいほどオージェ遷移の割合が大きくなり、軽元素ではその割合が1に近い。従って、軽元素であるBやCからの特性X線強度は小さく、X線分析装置を用いてこれらの元素を定量的に調べることは難しい。本研究では、B₄C/ステンレス鋼反応試料の元素定量に際しては、標準試料を用いて検量線 (Feに対するBやCのX線カウント数比と重量比の関係) を作成し、測定試料中のBやCの含有量を求めた。

B₄C/ステンレス鋼反応で生じた反応相中のBの含有量データを以下の要領で検証した。まず、B/Fe重量比を求めた手法を用いて反応相中のB/Cr比を求めた。このB/Cr比とB/Fe比からCr/Fe比が求められるが、このCr/Fe比をEDXを用いて求めたCr/Fe比と比較した。EDXを用いたCr/Fe比はステンレス鋼の分析結果等から、比較的信頼のおける値であると考えられる。比較の結果をTable 8に示す。表には、分析点に関する情報と、WDXにより求めたB/Fe及びB/Cr比と、WDXとEDXから求めたCr/Fe比の比較を示した。WDXとEDXから求めたCr/Fe比が近いほど信頼性が高いと言える。表の右端に説明のために①～⑬番号を付けた。

分析位置②③⑥⑧⑨⑩⑫は、ステンレス鋼中に生じた拡散相の母相であり、組成はステンレスに近い。そこに含まれるBの絶対量は非常に少なく、測定誤差が生じやすい。これに対して、分析位置①④⑤⑦⑪⑬は反応相や拡散したBが析出した位置であり、B濃度が比較的高い。これらの位置でのWDXとEDXから求められたCr/Fe比の違いは、0.86～3.4倍程度である。

この不確かさの主な原因として、Bの特性X線検出の困難さに伴って生じる誤差、標準試料内のB/Fe濃度のばらつきが考えられる。後者に関しては、例えば、標準試料[B₄C(20wt%) + ステンレス304鋼(80wt%)](すなわち、B濃度15.7wt%)中の5点をWDXを用いて測定した場合、B/Fe比(重量比)のばらつきは約±17%であった。同じ標準試料におけるBとFeのX線強度を比較すると、BのX線強度はFeの100分の1程度でありBのX線強度がかなり小さいことがわかる。誤差の大部分はBの検出(標準試料と反応試料)の段階で生じている可能性が高い。

4. まとめ

炉心構成材料間の高温反応試験で生成した反応相のSEM-EDX/WDXによる元素定量分析を行った。その結果は以下のようにまとめられる。

- i) ジルカロイ-4/インコネル-718反応において、1223K(実質的な反応開始温度)以上でジルカロイ側に形成される反応相のZrとNi比は、常にZr-Ni系の共晶組成(1233K)と一致した。この結果は、反応開始温度やジルカロイの溶解速度がこの共晶反応に支配されることを示す。
- ii) ジルカロイ-4/ステンレス304鋼反応においても、試験温度範囲内で形成された反応相のZrとFeの原子比はこの2元系における共晶の組成と一致した。
- iii) Ag-In-Cd合金/ジルカロイ-4反応で形成された反応相や析出物の組成を定量的に調べることができた。
- iv) B₄C/ジルカロイ-4反応で形成された反応相では、予想された主構成元素間の共晶組成は見出せなかった。反応の先端において局所的に共晶反応が起こっている可能

B₄C/ステンレス鋼反応で生じた反応相中のBの含有量データを以下の要領で検証した。まず、B/Fe重量比を求めた手法を用いて反応相中のB/Cr比を求めた。このB/Cr比とB/Fe比からCr/Fe比が求められるが、このCr/Fe比をEDXを用いて求めたCr/Fe比と比較した。EDXを用いたCr/Fe比はステンレス鋼の分析結果等から、比較的信頼のおける値であると考えられる。比較の結果をTable 8に示す。表には、分析点に関する情報と、WDXにより求めたB/Fe及びB/Cr比と、WDXとEDXから求めたCr/Fe比の比較を示した。WDXとEDXから求めたCr/Fe比が近いほど信頼性が高いと言える。表の右端に説明のために①～⑬番号を付けた。

分析位置②③⑥⑧⑨⑩⑫は、ステンレス鋼中に生じた拡散相の母相であり、組成はステンレスに近い。そこに含まれるBの絶対量は非常に少なく、測定誤差が生じやすい。これに対して、分析位置①④⑤⑦⑪⑬は反応相や拡散したBが析出した位置であり、B濃度が比較的高い。これらの位置でのWDXとEDXから求められたCr/Fe比の違いは、0.86～3.4倍程度である。

この不確かさの主な原因として、Bの特性X線検出の困難さに伴って生じる誤差、標準試料内のB/Fe濃度のばらつきが考えられる。後者に関しては、例えば、標準試料[B₄C(20wt%) + ステンレス304鋼(80wt%)](すなわち、B濃度15.7wt%)中の5点をWDXを用いて測定した場合、B/Fe比(重量比)のばらつきは約±17%であった。同じ標準試料におけるBとFeのX線強度を比較すると、BのX線強度はFeの100分の1程度でありBのX線強度がかなり小さいことがわかる。誤差の大部分はBの検出(標準試料と反応試料)の段階で生じている可能性が高い。

4. まとめ

炉心構成材料間の高温反応試験で生成した反応相のSEM-EDX/WDXによる元素定量分析を行った。その結果は以下のようにまとめられる。

- i) ジルカロイ-4/インコネル-718反応において、1223K(実質的な反応開始温度)以上でジルカロイ側に形成される反応相のZrとNi比は、常にZr-Ni系の共晶組成(1233K)と一致した。この結果は、反応開始温度やジルカロイの溶解速度がこの共晶反応に支配されることを示す。
- ii) ジルカロイ-4/ステンレス304鋼反応においても、試験温度範囲内で形成された反応相のZrとFeの原子比はこの2元系における共晶の組成と一致した。
- iii) Ag-In-Cd合金/ジルカロイ-4反応で形成された反応相や析出物の組成を定量的に調べることができた。
- iv) B₄C/ジルカロイ-4反応で形成された反応相では、予想された主構成元素間の共晶組成は見出せなかった。反応の先端において局所的に共晶反応が起こっている可能

性がある。

- v) B₄C / ステンレス304鋼反応においては、約1450 K以上で反応速度が急激に上昇したが、この高温領域で形成された反応相のFeとBの原子比は、その2元系の共晶組成と一致した。反応速度の変化が共晶の形成によるものであることが確かめられた。

以上のように、炉心材料間の多くの反応で、反応開始温度や反応速度の温度依存性の不連続点が共晶生成現象と強く関連していることが示された。

参考文献

- (1) Uetsuka, H., Nagase, F. and Otomo, T. : "Chemical interaction between control material and Zircaloy or stainless steel," ANS winter meeting, Nov.1993, San Francisco, USA (Transactions Vol.69,p.309).
- (2) Hering, W. and Hofmann, P. : "Material interactions during severe LWR accidents; Summary of separate effects test results," KfK 5125 (1994)
- (3) Massalski, T.B, Binary alloy phase diagrams, Vol.1, 2, American society for metals, Ohio(1986)
- (4) Nagase, F., Otomo, T., Uetsuka, H. and Furuta, T., Interaction between silver-indium-cadmium control-rod alloy and Zircaloy at high temperatures、 JAERI-M 92-001(1992)
- (5) Uetsuka, H. and Otomo, T., Vaporization of silver-indium-cadmium control rod material in flowing argon at high temperature., JAERI-M 89-150, 1989.
- (6) Rudy, E., Ternary phase equilibria in transition metal-B-C-Si systems. Part V : Compendium of phase diagram data, Technical report AFML-TR-65-2, Part V (1969)

性がある。

- v) B₄C / ステンレス304鋼反応においては、約1450 K以上で反応速度が急激に上昇したが、この高温領域で形成された反応相のFeとBの原子比は、その2元系の共晶組成と一致した。反応速度の変化が共晶の形成によるものであることが確かめられた。

以上のように、炉心材料間の多くの反応で、反応開始温度や反応速度の温度依存性の不連続点が共晶生成現象と強く関連していることが示された。

参考文献

- (1) Uetsuka, H., Nagase, F. and Otomo, T. : "Chemical interaction between control material and Zircaloy or stainless steel," ANS winter meeting, Nov.1993, San Francisco, USA (Transactions Vol.69,p.309).
- (2) Hering, W. and Hofmann, P. : "Material interactions during severe LWR accidents; Summary of separate effects test results," KfK 5125 (1994)
- (3) Massalski, T.B, Binary alloy phase diagrams, Vol.1, 2, American society for metals, Ohio(1986)
- (4) Nagase, F., Otomo, T., Uetsuka, H. and Furuta, T., Interaction between silver-indium-cadmium control-rod alloy and Zircaloy at high temperatures、 JAERI-M 92-001(1992)
- (5) Uetsuka, H. and Otomo, T., Vaporization of silver-indium-cadmium control rod material in flowing argon at high temperature., JAERI-M 89-150, 1989.
- (6) Rudy, E., Ternary phase equilibria in transition metal-B-C-Si systems. Part V : Compendium of phase diagram data, Technical report AFML-TR-65-2, Part V (1969)

Table I List of analyzed sample and position

Analysis No.	Sample No.	Reaction System	Reacted Temp.	Analyzed Position	Analyzed Element
E-1	No. 1	Zircaloy/Inconel	1223K	Layer I (matrix)	Zr, Fe, Ni, Cr, Sn
E-2		Zircaloy/Inconel	1223K	Layer I (precipitate)	
E-3		Zircaloy/Inconel	1223K	Layer I (200x150 μm)	
E-4	No. 2	Zircaloy/Inconel	1373K	Layer I (Zry side, matrix)	
E-5		Zircaloy/Inconel	1373K	Layer I (Zry side, precipitate)	
E-6		Zircaloy/Inconel	1373K	Layer I (Zry side, 200x150 μm)	
E-7		Zircaloy/Inconel	1373K	Layer II (Inconel side, 200x150 μm)	
E-8	No. 3	Zircaloy/Inconel	1473K	Layer No. 1 (=Layer I?, 230x260 μm)	
E-9		Zircaloy/Inconel	1473K	Layer No. 2 (black, 260x65 μm)	
E-10		Zircaloy/Inconel	1473K	Layer No. 3 (gray, 230x230 μm)	
E-11		Zircaloy/Inconel	1473K	Layer No. 4 (white, 150x100 μm)	
E-12	No. 1 1	SS-304/Zircaloy	1273K	Layer I (SS side, 200x30 μm)	Fe, Cr, Zr, Ni, Sn
E-13		SS-304/Zircaloy	1273K	Layer II (Zry side, matrix)	
E-14		SS-304/Zircaloy	1273K	Layer II (Zry side, precipitate)	
E-15		SS-304/Zircaloy	1273K	Layer II (Zry side, 200x100 μm)	
E-16	No. 1 2	SS-304/Zircaloy	1473K	Layer II (Zry side, matrix)	
E-17		SS-304/Zircaloy	1473K	Layer II (Zry side, precipitate)	
E-18		SS-304/Zircaloy	1473K	Layer II (Zry side, 200x150 μm)	
E-19	No. 1 3	SS-304/Zircaloy	1573K	Layer II (Zry side, 230x230 μm)	

Table 1 (continued) List of analyzed sample and position

Analysis No.	Sample No.	Reaction System	Reacted Temp.	Analyzed Position	Analyzed Element
E-20	No. 1 4	Ag-In-Cd/Zircaloy	1273K	Molten phase (close to Zry, 200x30 μ m) (periphery, stick-like precipitate) (periphery, matrix) (periphery, spherical precipitate)	Zr, Cr, Ag, In
E-21	Ag-In-Cd/Zircaloy	1273K			
E-22	Ag-In-Cd/Zircaloy	1273K			
E-23	Ag-In-Cd/Zircaloy	1273K			
E-24	No. 1 5	Ag-In-Cd/Zircaloy	1373K	Molten phase (close to Zry, 200x30 μ m) (wrinkled surface, 230x230 μ m) (smooth surface, 230x230 μ m)	
E-25	Ag-In-Cd/Zircaloy	1373K			
E-26	Ag-In-Cd/Zircaloy	1373K			
E-27	No. 1 6	Ag-In-Cd/Zircaloy	1473K	Molten phase (matrix) Molten phase (precipitate)	
E-28	Ag-In-Cd/Zircaloy	1473K			

Table 1 (continued) List of analyzed sample and position

Analysis No.	Sample No.	Reaction System	Reacted Temp.	Analyzed Position	Analyzed Element
W-1	No. 4	Zircaloy/B4C	1173K	Layer I (77x24 μm)	Zr, B, C
W-2	No. 5	Zircaloy/B4C	1373K	Layer I (154x24 μm)	
W-3		Zircaloy/B4C	1373K	Diffused phase (in Zry, 154x24 μm)	
W-4	No. 6	Zircaloy/B4C	1823K	Layer I (B4C side, precipitate)	
W-5		Zircaloy/B4C	1823K	Layer I (B4C side, matrix)	
W-6		Zircaloy/B4C	1823K	Layer I (B4C side, 18.5x38.5 μm)	
W-7		Zircaloy/B4C	1823K	Layer II (Zry, 6x38.5 μm)	
W-8	No. 7	Zircaloy/B4C	1873K	Layer I (B4C side, precipitate)	
W-9		Zircaloy/B4C	1873K	Layer I (B4C side, matrix)	
W-10		Zircaloy/B4C	1873K	Layer I (B4C side, 25x154 μm)	
W-11		Zircaloy/B4C	1873K	Layer II (Zry side, precipitate)	
W-12		Zircaloy/B4C	1873K	Layer II (Zry side, matrix)	
W-13		Zircaloy/B4C	1873K	Layer II (Zry side, 172x154 μm)	
W-14	No. 8	SS-304/B4C	1173K	Layer I (B4C side, 48x154 μm)	Fe, B, C
W-15		SS-304/B4C	1173K	Layer II (in SS, 174x154 μm)	
W-16		SS-304/B4C	1173K	Layer II (in SS, matrix)	
W-17		SS-304/B4C	1173K	Layer II (in SS, grain boundary)	
W-18	No. 9	SS-304/B4C	1373K	Layer I (B4C side, 72x154 μm)	
W-19		SS-304/B4C	1373K	Layer II (in SS, matrix, <100 μm from I/I interface)	
W-20		SS-304/B4C	1373K	Layer II (in SS, precipitate, <100 μm from I/I interface)	
W-21		SS-304/B4C	1373K	Layer II (in SS, matrix, <500 μm from I/I interface)	
W-22		SS-304/B4C	1373K	Layer II (in SS, matrix, <1000 μm from I/I interface)	
W-23	No. 10	SS-304/B4C	1523K	Layer I - 1 (B4C side, matrix)	
W-24		SS-304/B4C	1523K	Layer I - 1 (B4C side, precipitate)	
W-25		SS-304/B4C	1523K	Layer I - 2 (SS side, matrix)	
W-26		SS-304/B4C	1523K	Layer I - 2 (SS side, precipitate)	

Table 2 Chemical composition of Zircaloy-4, stainless steel-304, Inconel-718 and Ag-In-Cd.

(wt%)

Zircaloy-4		SS-304		Inconel-718		Ag-In-Cd	
Sn	1.52	Cr	18.79	Ni	53.4	Ag	79.93
Fe+Cr	0.30	Ni	8.24	Fe	18.3	In	14.97
C	0.005	C	0.06	Cr	17.9	Cd	5.10
Hf	<0.005	Si	0.33	Mo	3.1		
Zr	Bal.	Mn	1.70	C	0.05		
O	0.101	P	0.032	Si	0.11		
H	<0.002	S	0.021	Mn	0.35		
N	<0.002	Fe	Bal.	P	0.003		
				S	0.005		
				Cu	0.01		
				Al	0.53		
				Ti	1.01		
				B	0.004		
				Co	0.1		
				Nb+Ta	5.17		

Table 3 Result of SEM/EDX Analysis for Reaction Layers formed in Inconel-718 / Zircaloy-4 reaction

Reaction System : Inconel-718/Zircaloy-4

Sample No. 1 (1 2 2 3 K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Cr	Fe	Ni	Zr	Sn	Zr:Ni	Zr:Fe	Zr:Cr
E-1	Layer I (matrix)	2 (1)	7 (7)	17 (22)	62 (71)	0 (0)	67:33	89:11	98:2
E-2	Layer I (precipitate)	54 (43)	12 (10)	2 (2)	32 (44)	0 (0)	94:6	72:28	37:63
E-3	Layer I (matrix+prec., in 200×150 μm)	6 (4)	7 (5)	20 (15)	65 (75)	1 (2)	76:24	91:9	92:8

Sample No. 2 (1 3 7 3 K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Cr	Fe	Ni	Zr	Sn	Zr:Ni	Zr:Fe	Zr:Cr
E-4	Layer I (matrix) Zry side	2	5	14	78	3	84:16	95:5	98:2
		1	3	10	84	3			
E-5	Layer I (precipitate)	2	7	30	62	0	67:33	89:11	98:2
		1	5	22	71	0			
E-6	Layer I (matrix+prec., 200×150 μm)	5	6	21	68	1	77:23	92:8	93:7
		3	4	15	76	1			
E-7	Layer II (200×30 μm) Inconel side	41 (32)	17 (14)	1 (7)	34 (47)	0 (0)	88:12	67:33	45:55

Sample No. 3 (1 4 7 3 K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Cr	Fe	Ni	Zr	Sn	Zr:Ni	Zr:Fe	Zr:Cr
E-8	Reaction Layer 1 Layer I ? (230×260 μm)	8 (5)	7 (5)	20 (15)	64 (73)	1 (1)	76:24	91:9	90:10
E-9	Reaction Layer 2 (Black, 260×65 μm)	15 (11)	13 (10)	27 (22)	44 (55)	1 (1)	61:39	78:22	74:26
E-10	Reaction Layer 3 (Gray, 230×230 μm)	14 (10)	13 (10)	41 (33)	37 (46)	1 (1)	47:53	74:26	72:28
E-11	Reaction Layer 4 (white, 150×100 μm)	23 (20)	18 (17)	48 (46)	11 (16)	0 (0)	18:82	36:64	31:69

Table 4 Result of SEM/EDX Analysis for Reaction Layers formed in stainless steel 304 / Zircaloy-4 reaction

Reaction System : SS-304/Zircaloy-4

Sample No. 1 1 (1 2 7 3 K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Cr	Fe	Ni	Zr	Sn	Zr:Fe	Zr:Cr	Fe:Cr
E-12	Layer I SS side (200×30 μm)	31 (24)	37 (31)	0 (0)	32 (44)	0 (0)	47:53	51:49	54:46
E-13	Layer II (matrix)	0 (0)	2 (1)	0 (0)	98 (95)	0 (0)	98:2	—	—
E-14	Layer II (precipitate)	2 (1)	19 (13)	4 (3)	74 (82)	1 (1)	79:21	97:3	93:8
E-15	Layer II (matrix+prec. 200×100 μm)	3 (2)	23 (16)	4 (3)	70 (78)	0 (0)	75:25	97:3	88:12

Sample No. 1 2 (1 4 7 3 K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Cr	Fe	Ni	Zr	Sn	Zr:Fe	Zr:Cr	Fe:Cr
E-16	Layer II (matrix)	2 (1)	24 (17)	5 (4)	68 (78)	1 (1)	74:26	98:2	94:6
E-17	Layer II (precipitate)	11 (7)	11 (8)	0 (0)	73 (83)	1 (2)	86:14	87:13	51:49
E-18	Layer II (matrix+prec. 200×150 μm)	3 (4)	22 (15)	3 (2)	69 (77)	1 (1)	76:24	92:8	78:22

Sample No. 1 3 (1 5 7 3 K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Cr	Fe	Ni	Zr	Sn	Zr:Fe	Zr:Cr	Fe:Cr
E-19	Layer II(?) (matrix + prec., 230×230 μm)	6 (4)	23 (16)	3 (2)	67 (75)	1 (1)	74:26	92:8	79:21

Table 5 Result of SEM/EDX Analysis for Reaction Layers formed in Ag-In-Cd alloy / Zircaloy-4 reaction

Reaction System : Ag-In-Cd/Zircaloy-4

Sample No. 14 (1273K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Zr	Sn	Ag	In	Cd	Zr:Ag	Ag:In	Zr:In
E-20	Molten Phase ① (Zry side, 200×30 μm)	5.2 (47)	0 (0)	3.7 (40)	1.1 (12)	0 (0)	5.8:4.2	7.8:2.2	8.3:1.7
E-21	③ (Periphery, matrix)	4.8 (44)	0 (0)	4.6 (49)	5 (6)	1 (1)	5.1:4.9	9.0:1.0	9.0:1.0
E-22	② (Periphery, stick-like preci.)	5.5 (49)	0 (0)	1.0 (11)	3.5 (39)	0 (0)	8.4:1.6	2.3:7.7	6.2:3.8
E-23	④ (Periphery, Spherical preci.)	6.6 (61)	2 (2)	7 (8)	3.0 (30)	0 (0)	9.0:1.0	2.2:7.8	7.2:2.8

Sample No. 15 (1373K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Zr	Sn	Ag	In	Cd	Zr:Ag	Ag:In	Zr:In
E-24	Molten phase ① (close to Zry, 200×30 μm)	7.5 (71)	1 (1)	1.8 (20)	7 (8)	0 (0)	8.1:1.9	7.2:2.8	9.2: 8
E-25	② (wrinkled surface, 230×230 μm)	5.3 (49)	0 (0)	4.1 (44)	6 (7)	0 (0)	5.7:4.3	8.7:1.3	9.0:1.0
E-26	③ (smooth surface, 230×230 μm)	5.4 (50)	0 (0)	3.9 (43)	7 (8)	0 (0)	5.8:4.2	8.5:1.5	8.9:1.2

Sample No. 16 (1473K)

No.	Analyzed Position	Composition / at% (wt%)					Atomic Ratio of two elements		
		Zr	Sn	Ag	In	Cd	Zr:Ag	Ag:In	Zr:In
E-27	Molten Phase (matrix)	6.0 (56)	0 (0)	3.6 (40)	3 (4)	0 (0)	6.2:3.8	9.2: 9	9.4: 6
E-28	Molten Phase (prec.)	6.9 (65)	1 (1)	2.2 (24)	8 (10)	0 (0)	7.6:2.4	7.2:2.8	8.9:1.1

Table 6 Result of SEM/WDX Analysis for Reaction Layers formed in B₄C / Zircaloy-4 reactionReaction System : B₄C/Zircaloy-4

Sample No. 4 (1173K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Zr	C/Zr	B/Zr	C/Zr
W-1	Reaction Layer (77×24 μm)	0.988	0.311	0.117	0.041

Sample No. 5 (1373K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Zr	C/Zr	B/Zr	C/Zr
W-2	Reaction Layer (154×24 μm)	1.375	1.646	0.163	0.217
W-3	Diffused Phase (154×24 μm)	0	0.585	0	0.077

Sample No. 6 (1823K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Zr	C/Zr	B/Zr	C/Zr
W-4	Layer I (B ₄ C side, 'Black' Precipitate)	1.433	1.222	0.170	0.161
W-5	Layer I (B ₄ C side, 'White' Matrix)	1.062	1.217	0.126	0.160
W-6	Layer I (Matrix + Prec., 18.5×38.5 μm)	1.053	1.169	0.125	0.154
W-7	Layer II (Zry side, 6×38.5 μm)	1.375	0	0.163	0

Table 6 Result of SEM/WDX Analysis for Reaction Layers formed in B₄C / Zircaloy-4 reaction (continued)Reaction System : B₄C/Zircaloy-4 (Continued)

Sample No. 7 (1873K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Zr	C/Zr	B/Zr	C/Zr
W-8	Layer I (B ₄ C side, 'Black' Precipitate)	1.857	1.532	0.220	0.202
W-9	Layer I (B ₄ C side, 'White' Matrix)	0.312	1.597	0.037	0.210
W-10	Layer I (Matrix + Prec. 25×154 μm)	1.105	1.294	0.131	0.171
W-11	Layer II (Zry side, 'Black' Precipitate)	1.639	1.532	0.194	0.202
W-12	Layer II (Zry side, 'White' Matrix)	0.245	2.257	0.029	0.297
W-13	Layer II (Matrix + Prec. 172×154 μm)	1.245	0.835	0.148	0.110

Table 7 Result of SEM/WDX Analysis for Reaction Layers formed in B₄C / stainless steel 304 reaction

Reaction System : B₄C/SS-304

Sample No. 8 (1173K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Fe	C/Fe	B/Fe	C/Fe
W-14	Layer I (B ₄ C side 48×154 μm)	0.835	0.284	0.201	0.061
W-15	Layer II (SS side 174×154 μm)	0.661	0.093	0.128	0.020
W-16	Layer II (SS side Matrix)	0	0	0	0
W-17	Layer II (SS side, Grain Boundary)	1.315	0.464	0.254	0.100

Sample No. 9 (1373K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Fe	C/Fe	B/Fe	C/Fe
W-18	Layer I (B ₄ C side, 72×154 μm)	1.058	0.083	0.205	0.018
W-19	Layer II (Matrix, <100 μm from I/II interface)	0.005	0	0.001	0
W-20	Layer II (Prec., <100 μm from I/II interface)	1.198	0.065	0.232	0.014
W-21	Layer II (Matrix, <500 μm from I/II interface)	0.031	0	0.006	0
W-22	Layer II (Matrix, <1000 μm from I/II interface)	0.031	0	0.006	0

Table 7 Result of SEM/WDX Analysis for Reaction Layers formed in B₄C / stainless steel 304 reaction (continued)Reaction System : B₄C/SS-304 (Continued)

Sample No. 10 (1523K)

No.	Analyzed Position	Atomic Ratio		Weight Ratio	
		B/Fe	C/Fe	B/Fe	C/Fe
W-23	Layer I-1 (B ₄ C side, Matrix)	0	0	0	0
W-24	Layer I-1 (B ₄ C side, Precipitate)	1.439	0.395	0.278	0.085
WI-234	Layer I-1 (Matrix + Precipitate)*a	0.188	0.082	—	—
W-25	Layer I-2 (SS side, Matrix)	0.020	0.093	0.004	0.020
W-26	Layer I-2 (SS side, Precipitate)	1.203	0.326	0.233	0.070
WI-256	Layer I-2 (Matrix + Precipitate)*a	0.179	0.143	—	—

*a) WI-234 and WI-256 are estimated from composition of matrix and precipitate and their cross sectional fraction in the micro-photograph

Table 8 Comparison of WDX and EDX data for consideration on the accuracy of B data obtained by WDX

Sample	Analyzed Position	Weight Ratio (WDX)		Cr/Fe ($\times 10^{-2}$)		WDX/EDX	
		B/Fe ($\times 10^{-2}$)	B/Cr ($\times 10^{-2}$)	WDX	EDX		
No. 8 (1173K)	Layer I (B4C side)	20.1	40.3	49.9	27.6	1.8	①
	Layer II (in SS, 174x154 μm)	12.8	25.3	50.6	-		②
	Layer II (in SS, matrix)	0	2.6	0	17.7		③
	Layer II (in SS, grain boundary)	25.4	21.9	116	34.4	3.4	④
No. 9 (1373K)	Layer I (B4C side)	20.5	27.7	74.0	25.7	2.9	⑤
	Layer II (in SS, matrix)	0.1	14.8	0.7	13.0		⑥
	Layer II (in SS, precipitate)	23.2	23.9	97.1	51.2	1.9	⑦
	Layer II (in SS, matrix)	0.6	1.3	46.2	26.4		⑧
	Layer II (in SS, matrix)	0.6	0.2	300	25.2		⑨
No. 10 (1523K)	Layer I-1 (B4C side, matrix)	0	3.7	0	15.1		⑩
	Layer I-1 (B4C side, precipitate)	27.8	28.7	96.9	55.0	1.8	⑪
	Layer I-1 (SS side, matrix)	0.4	19.0	2.1	17.1		⑫
	Layer I-1 (SS side, precipitate)	23.3	41.3	56.4	65.3	0.86	⑬

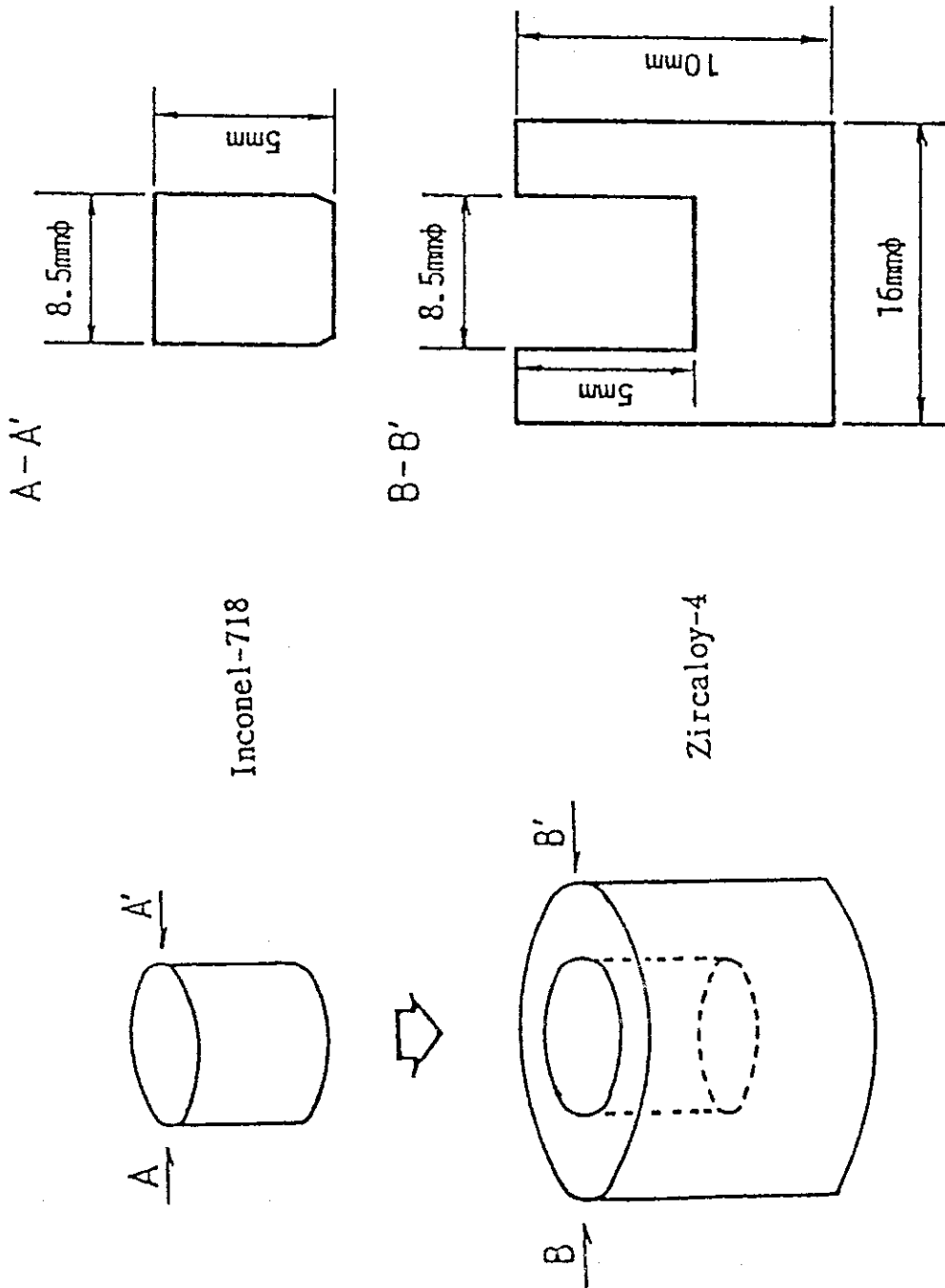


Fig.1 Sample geometry for core materials interaction tests at high temperatures

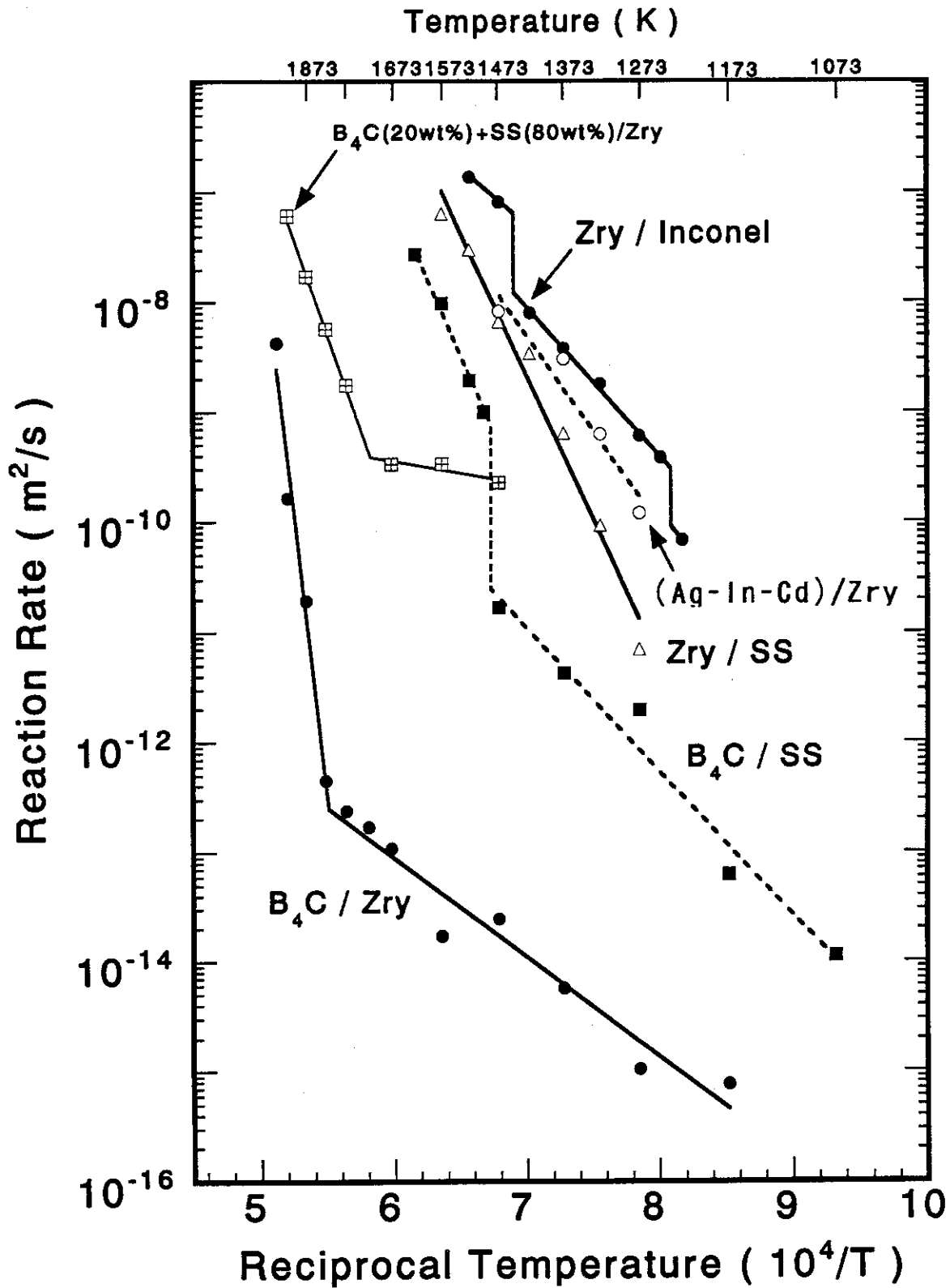


Fig.2 Comparison of reaction rates for various reaction systems of core materials

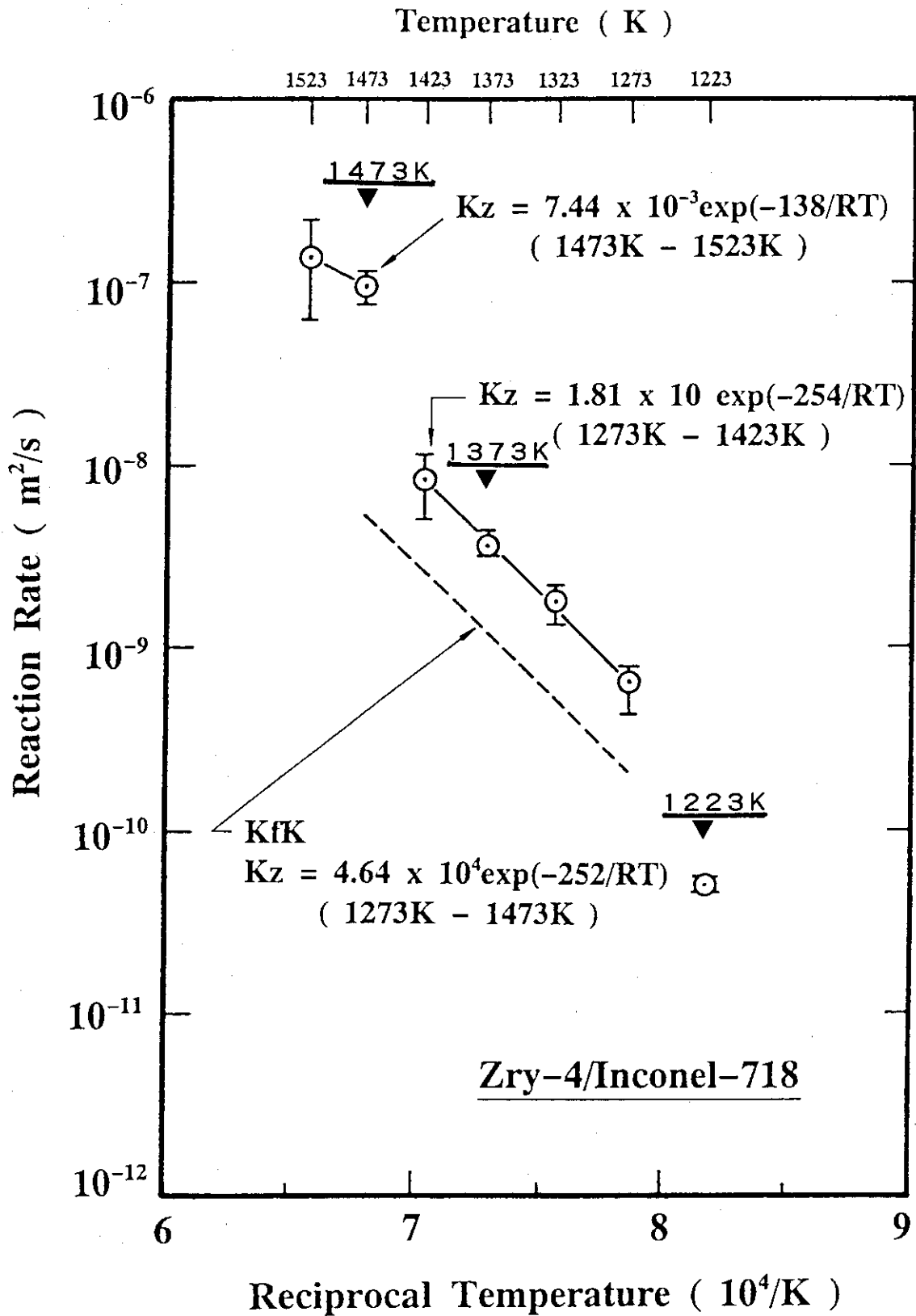


Fig. 3 Temperature dependence of the reaction rate for Zircaloy-4/Inconel-718 reaction

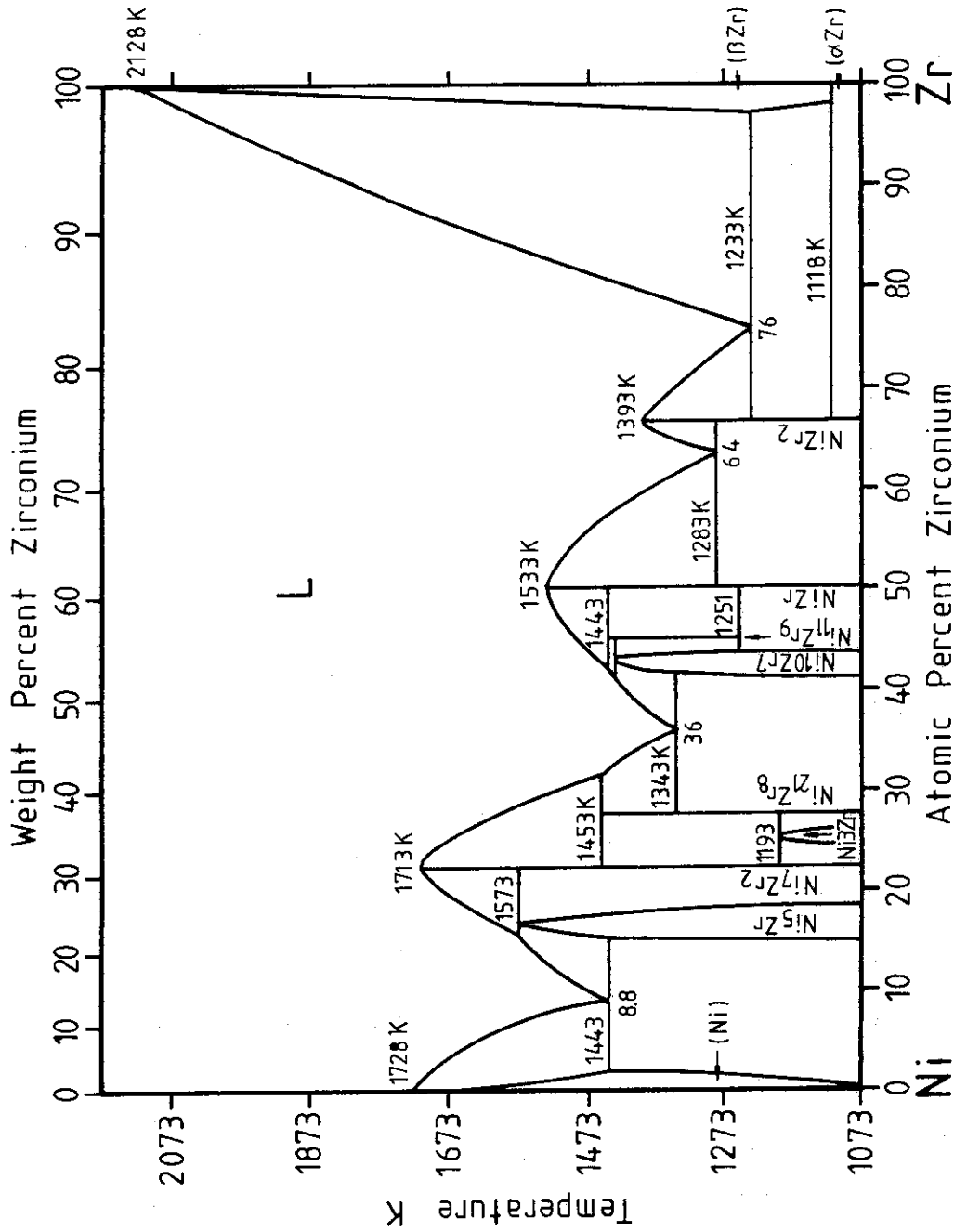


Fig. 4 Binary phase diagram of nickel-zirconium system

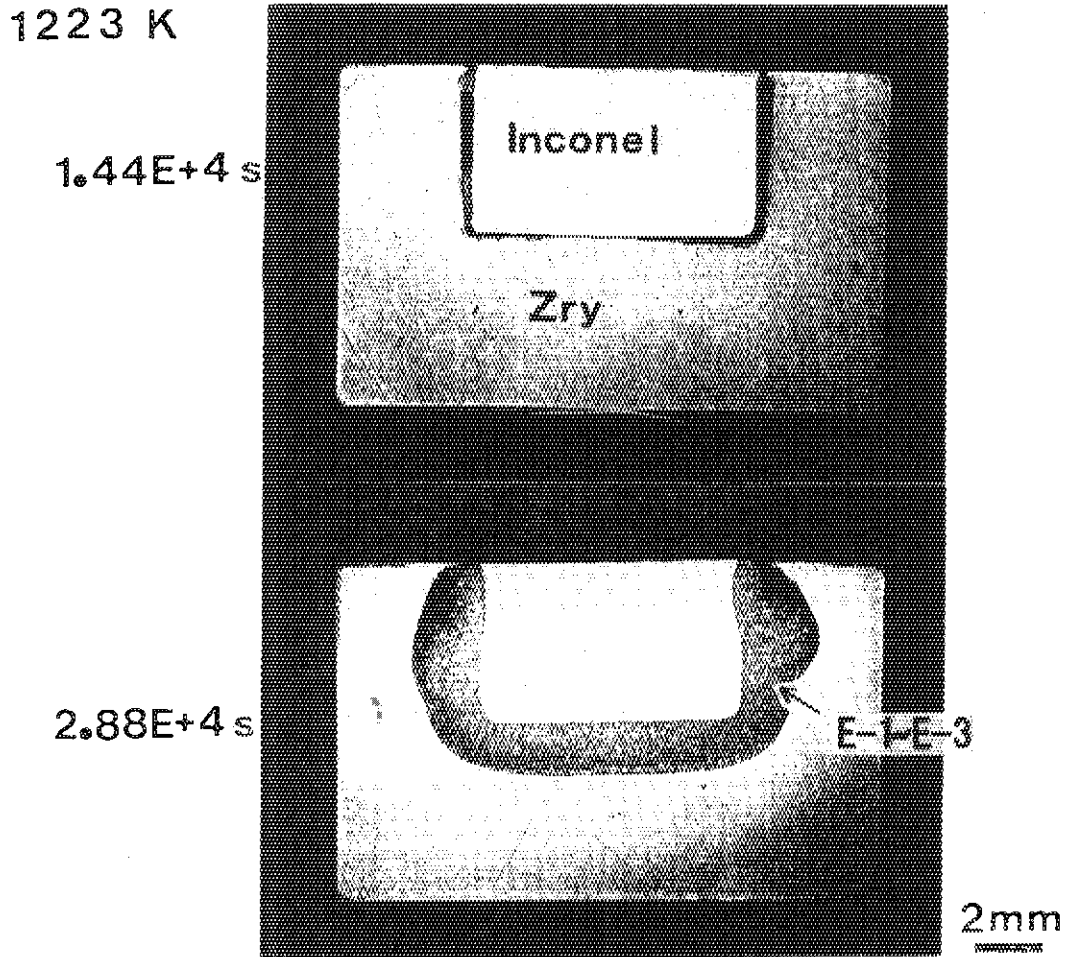


Fig.5 Macrophotographs of Zircaloy-4/Inconel-718 reaction couples isothermally heated at 1223K.

1273 K 900 s

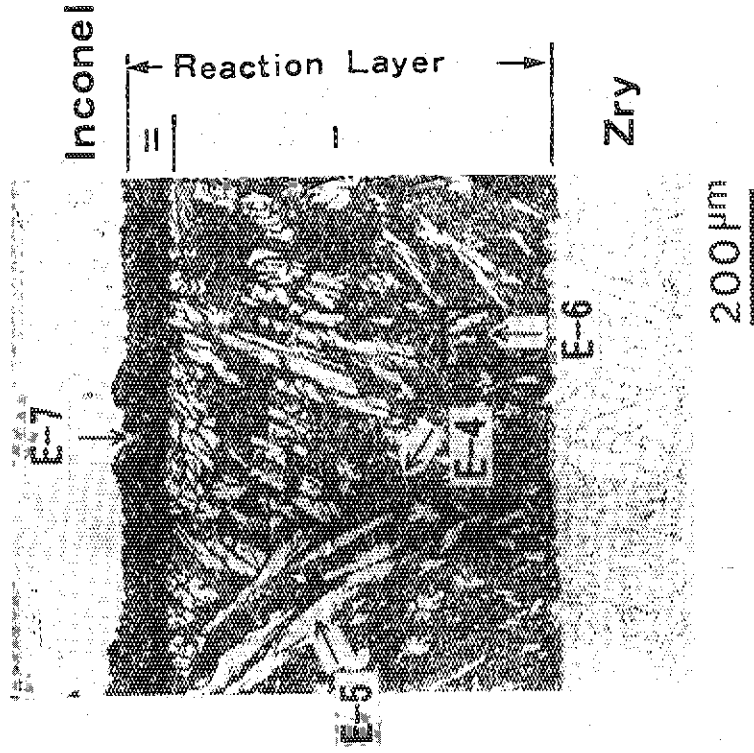
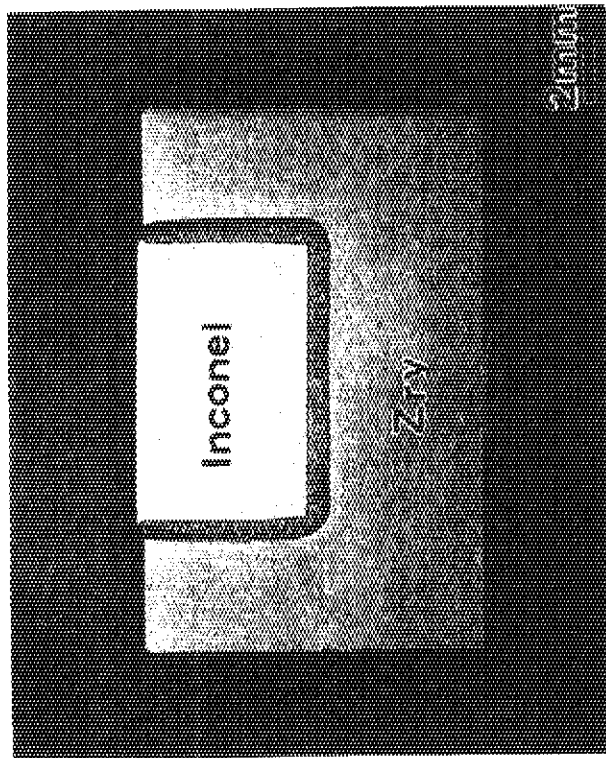


Fig. 6 Macro and microphotographs of Zircaloy-4/Inconel-718 reaction couples isothermally heated at 1273K.

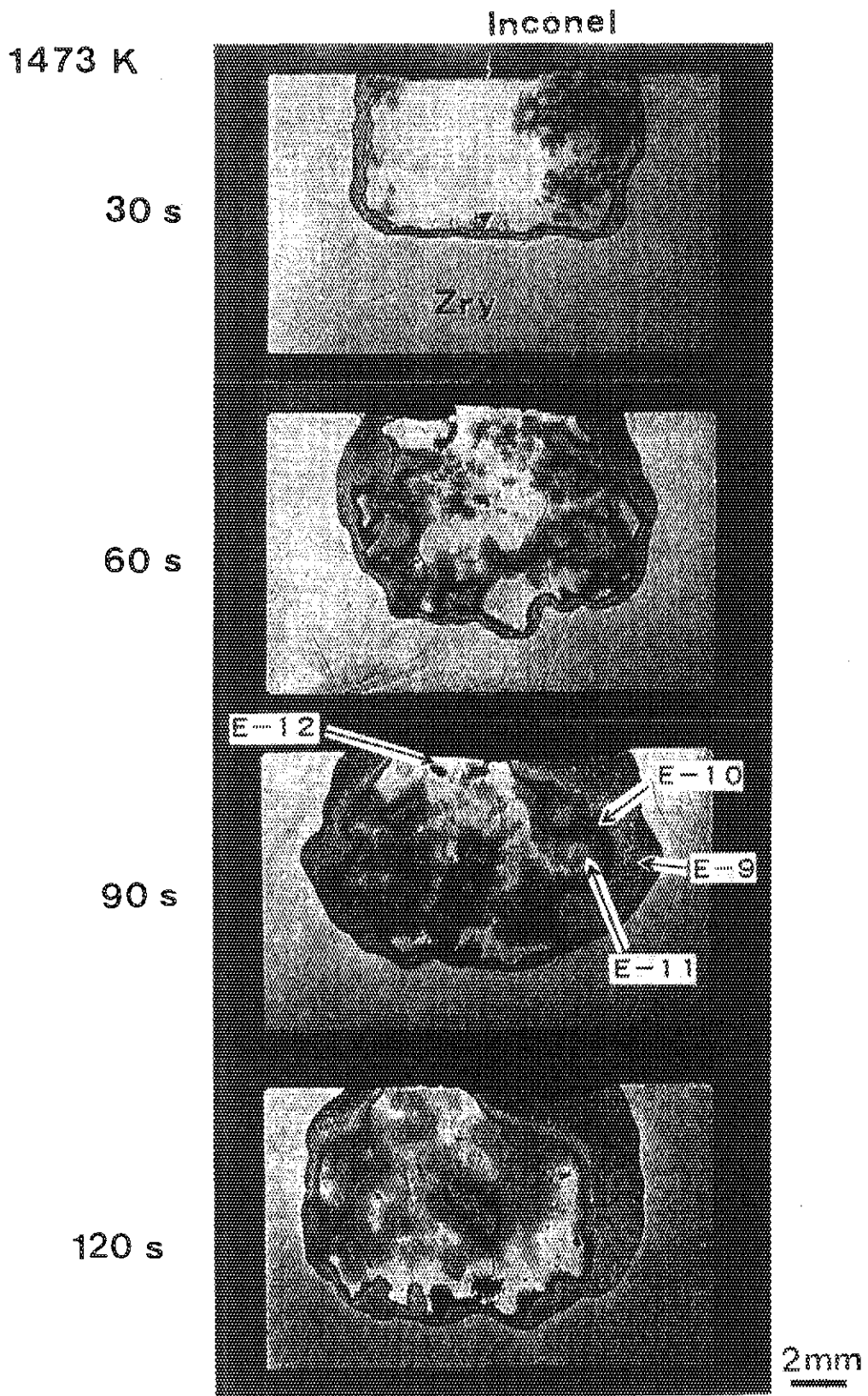


Fig. 7 Macrophotographs of Zircaloy-4/Inconel-718 reaction couples isothermally heated at 1473K.

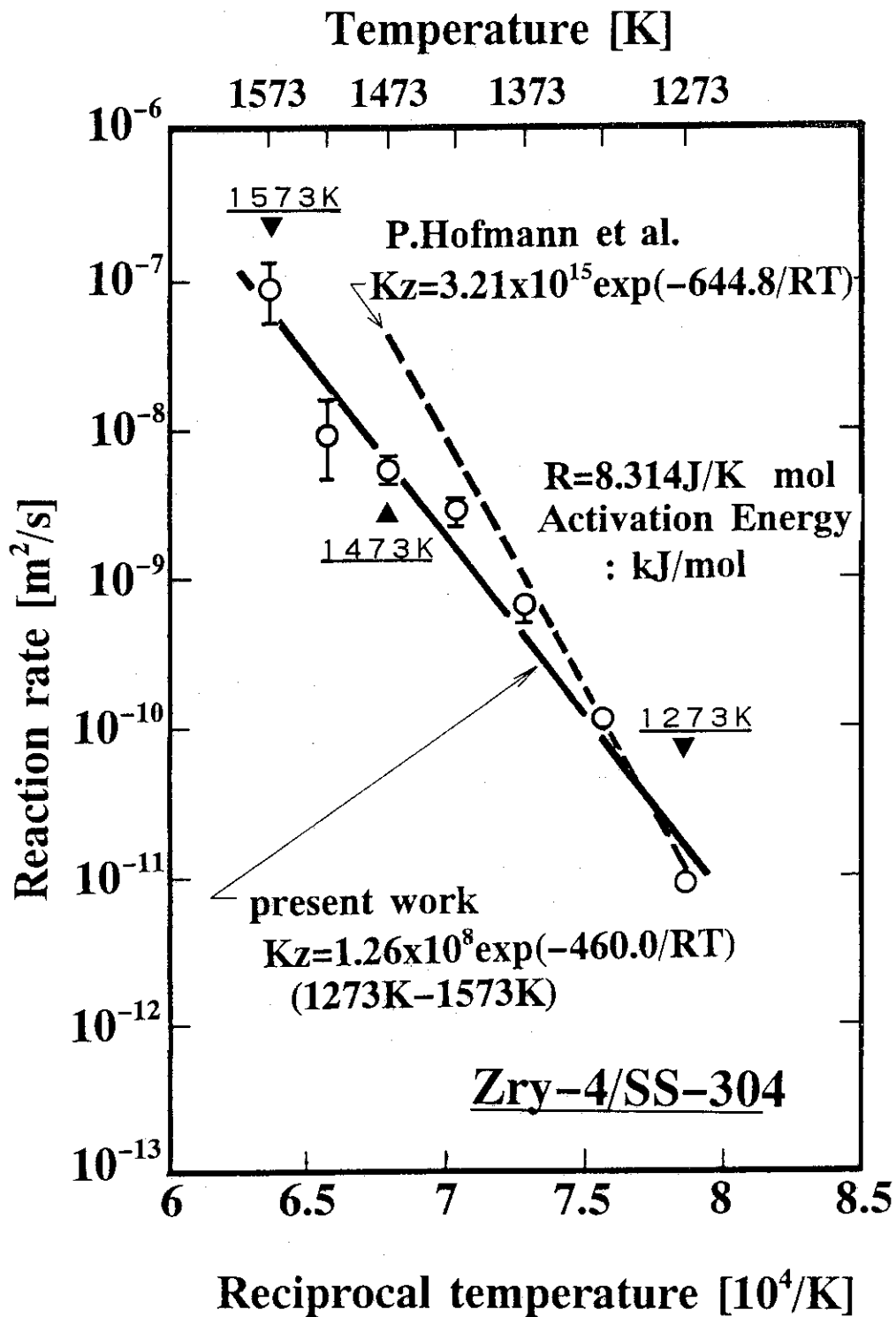


Fig. 8 Temperature dependence of the reaction rate for Zircaloy-4/stainless steel-304 interaction.

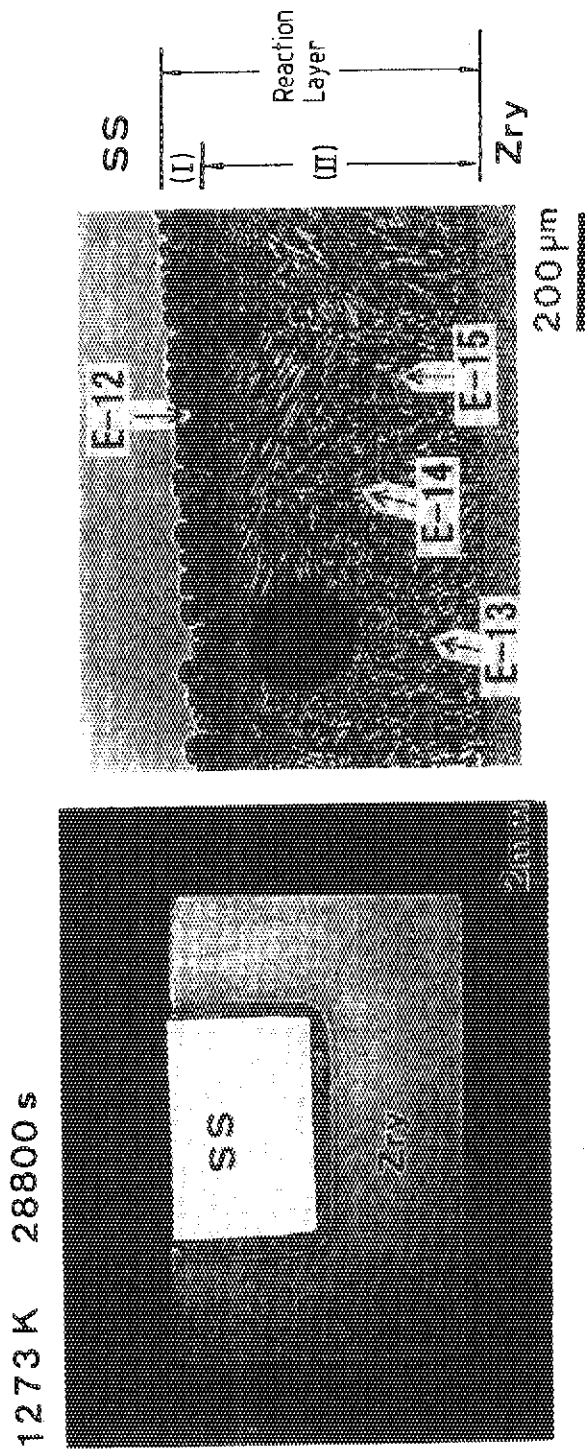


Fig. 10 Macro and microphotographs of Zircaloy-4/stainless steel-304 reaction couples isothermally heated at 1273K.

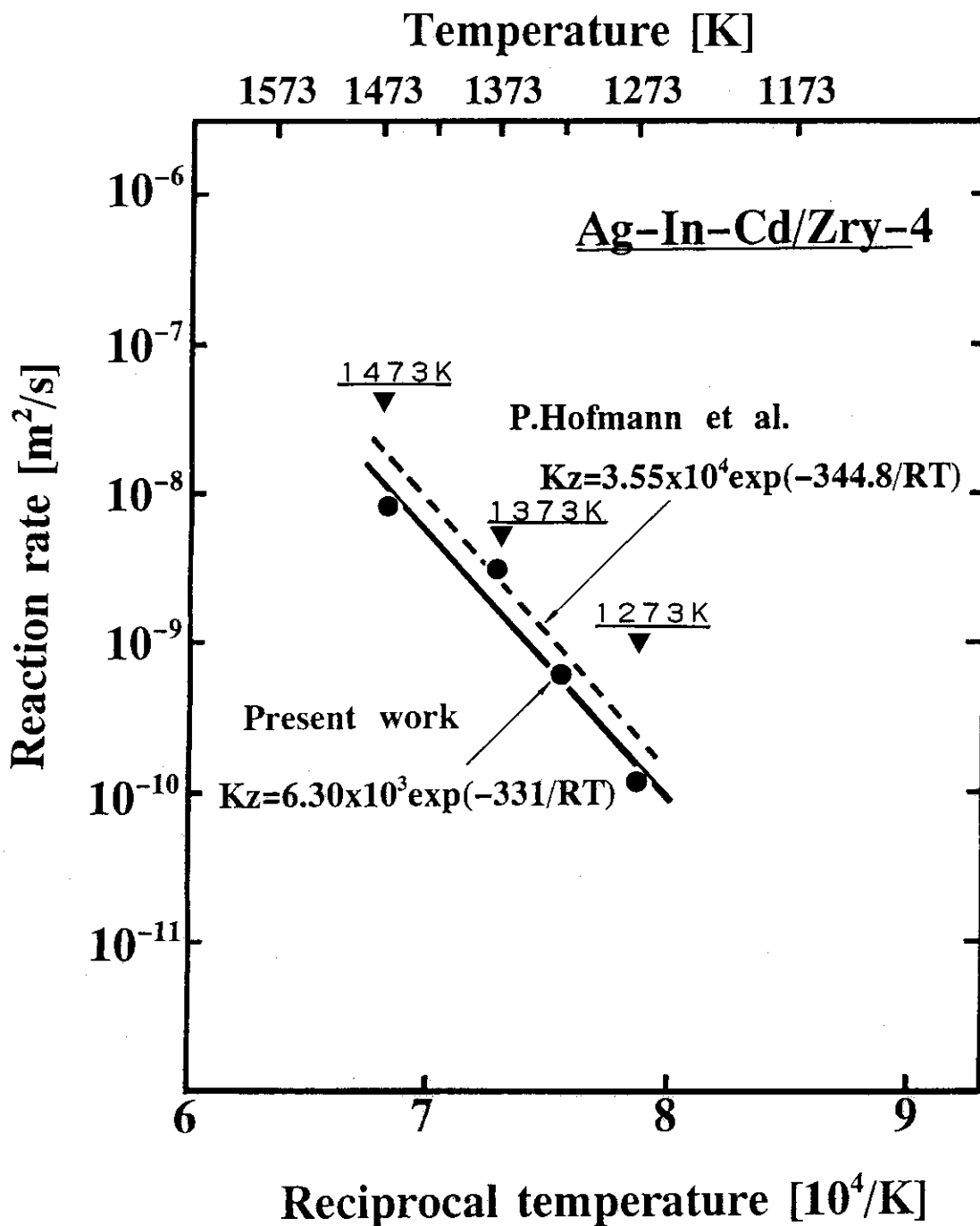
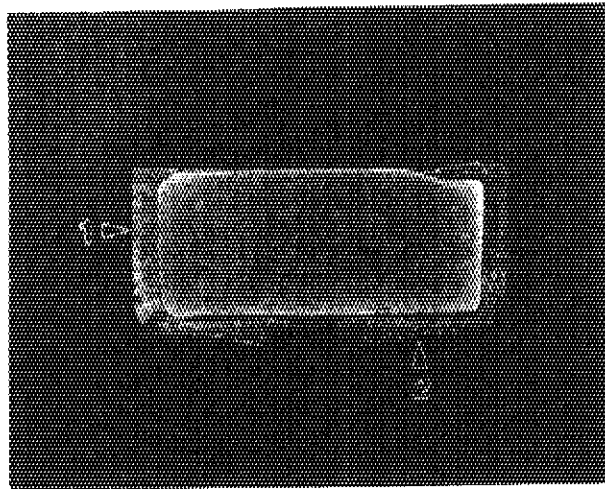


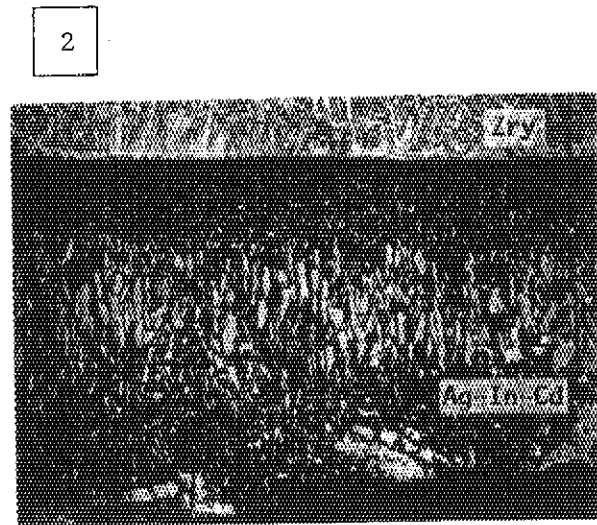
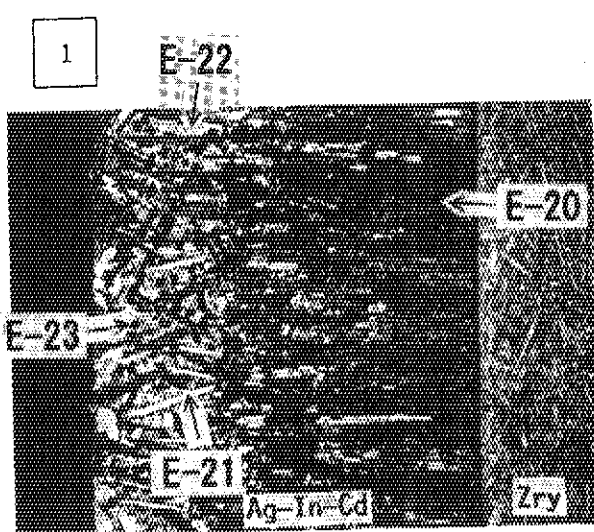
Fig. 11 Temperature dependence of the reaction rate for Ag-In-Cd/Zircaloy-4 interaction.

Ag-In-Cd/Zry Reaction



1273K / 1800s

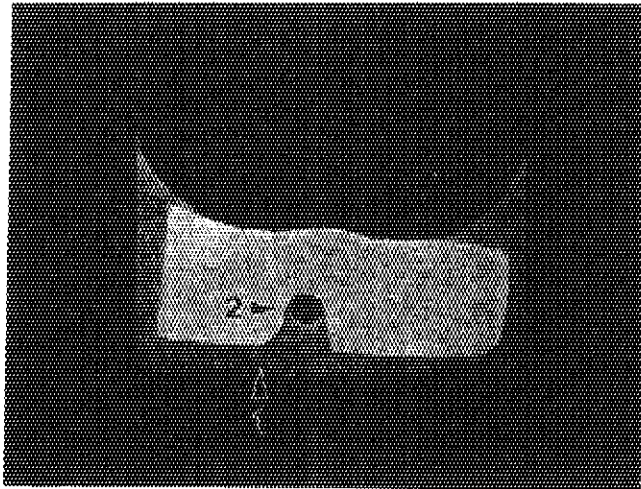
2mm



200μm

Fig.12 Macro and microphotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couples isothermally heated at 1273K.

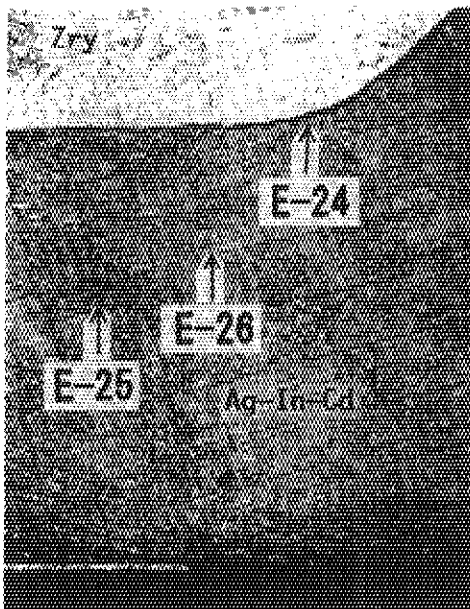
Ag-In-Cd/Zry Reaction



1373K / 600s

2mm

1



2

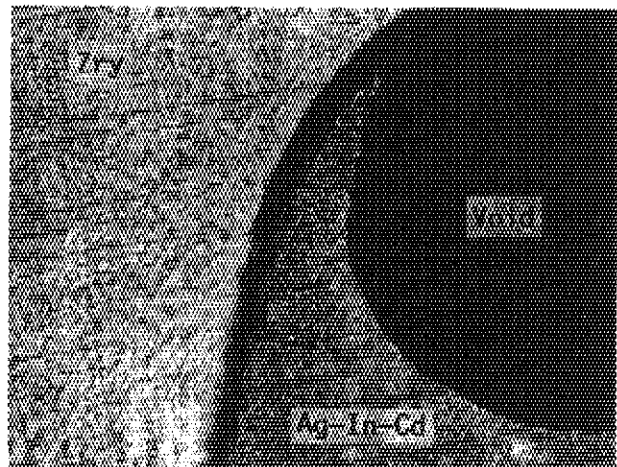
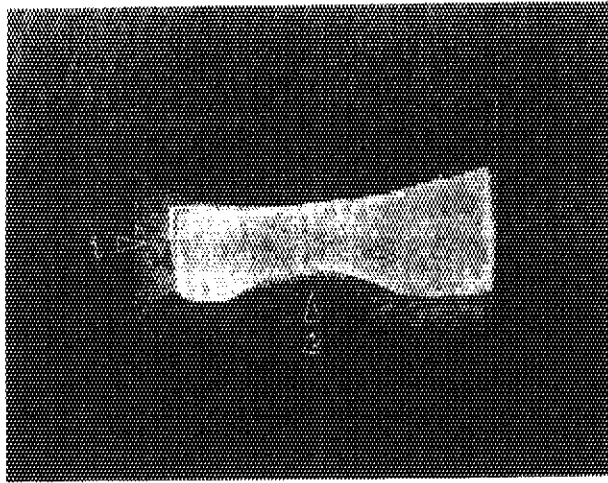


Fig. 13 Macro and microphotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couples isothermally heated at 1373K.

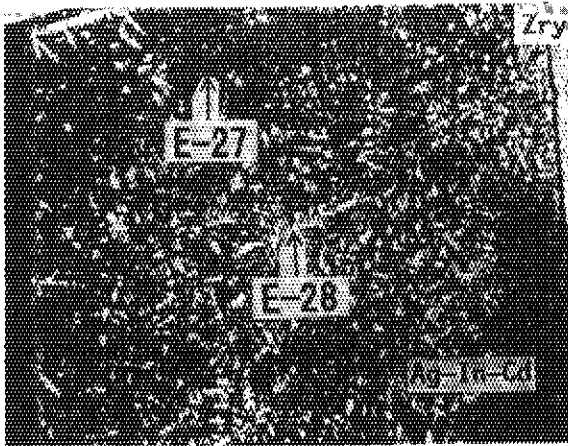
Ag—In—Cd/Zry Reaction



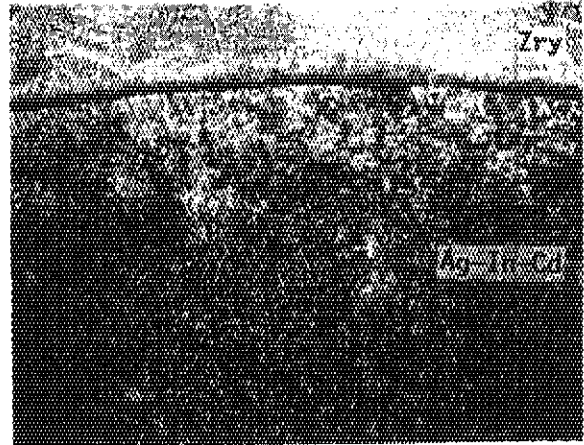
1473K / 120s

2mm

1

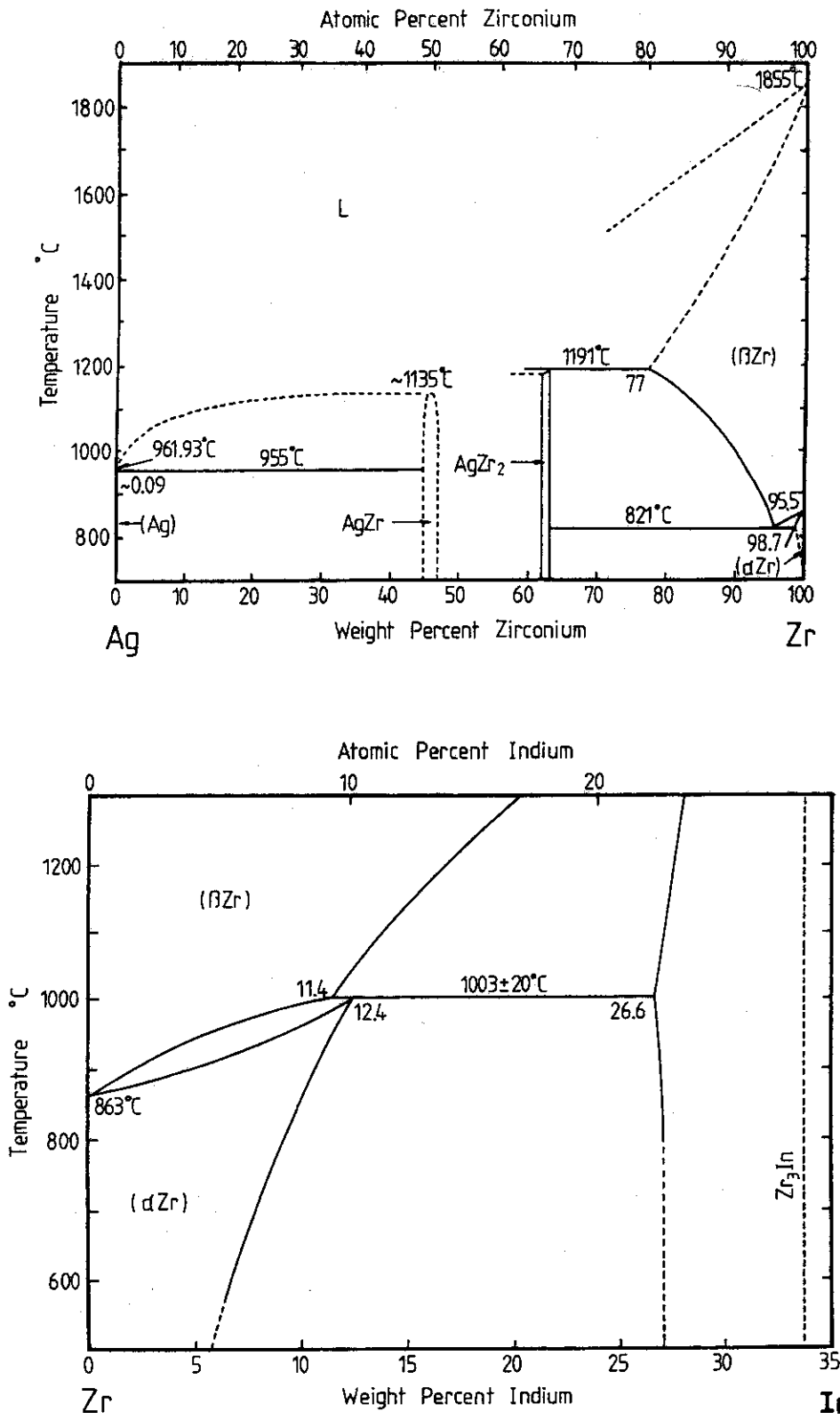


2



200µm

Fig. 14 Macro and microphotographs of Ag-In-Cd/Zircaloy-4 reaction couples isothermally heated at 1473K.



From [Elliott]

Fig. 15 Binary phase diagram of Zr-Ag and Zr-In.

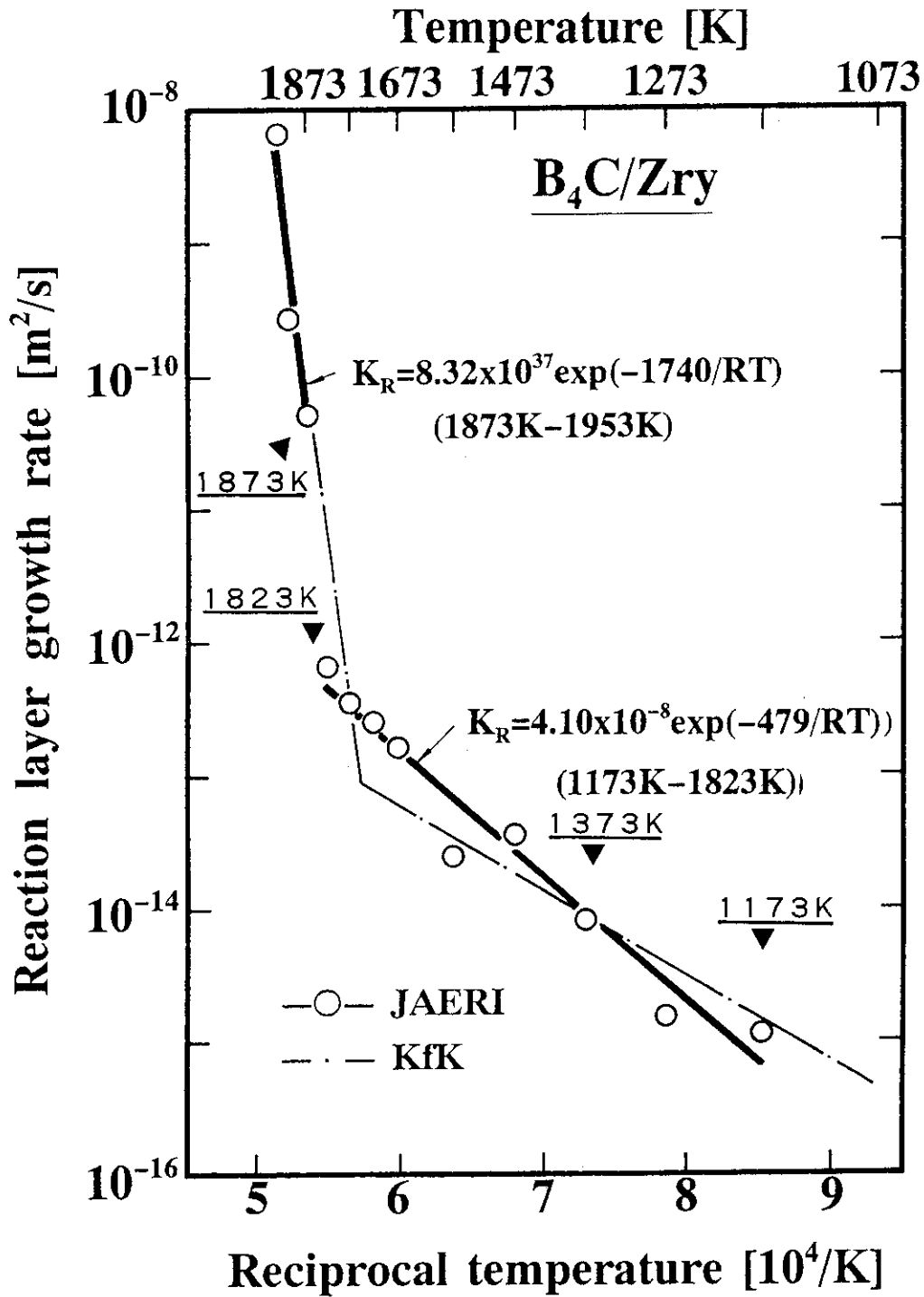


Fig. 16 Temperature dependence of the reaction rate for B₄C/Zircaloy-4 interaction.

$B_4C/Zry-4$

1173K

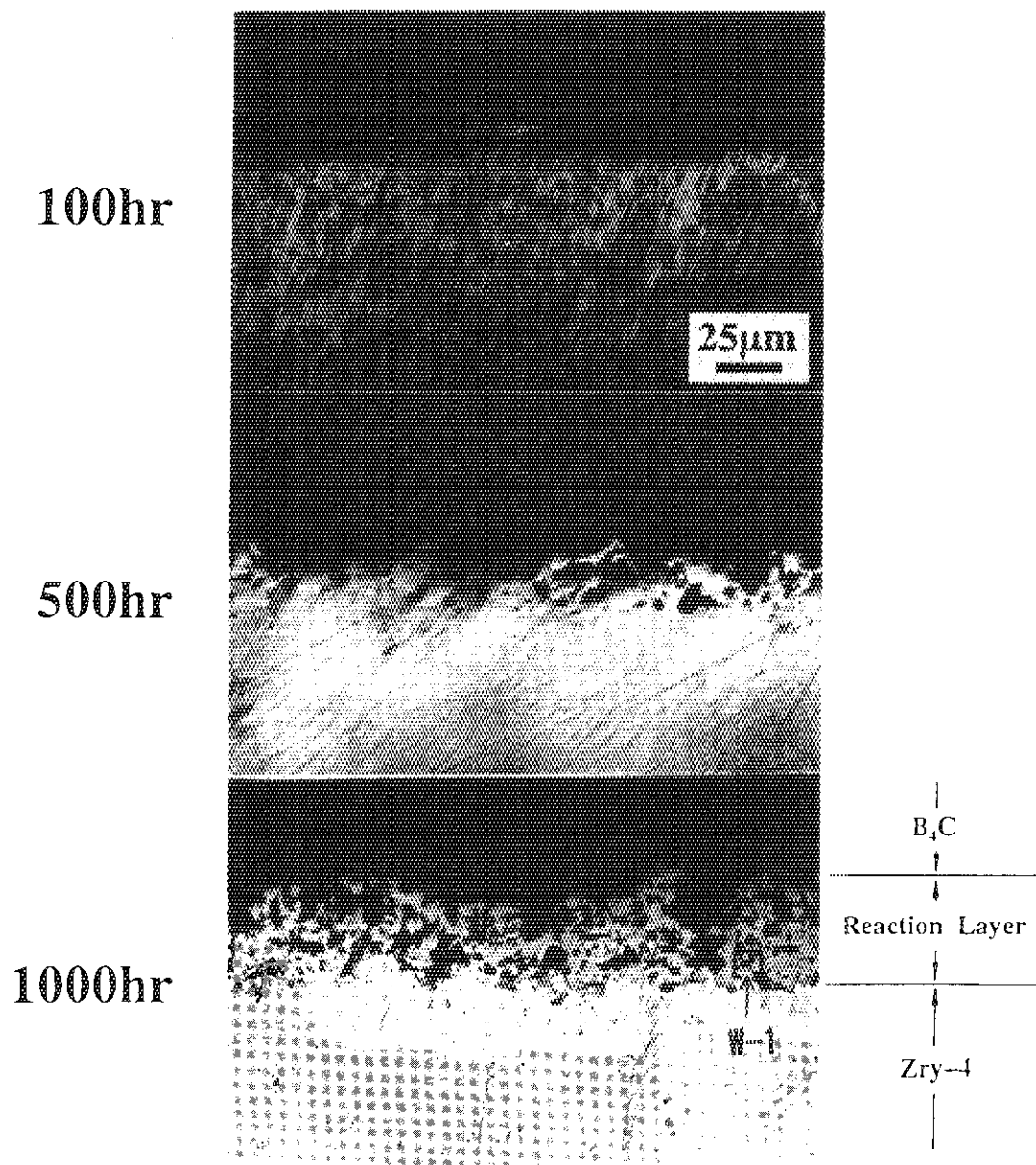


Fig. 17 Microstructure of reaction layer formed at the interface between B_4C and Zircaloy-4 at 1173K.

B₄C/Zry-4

1373K

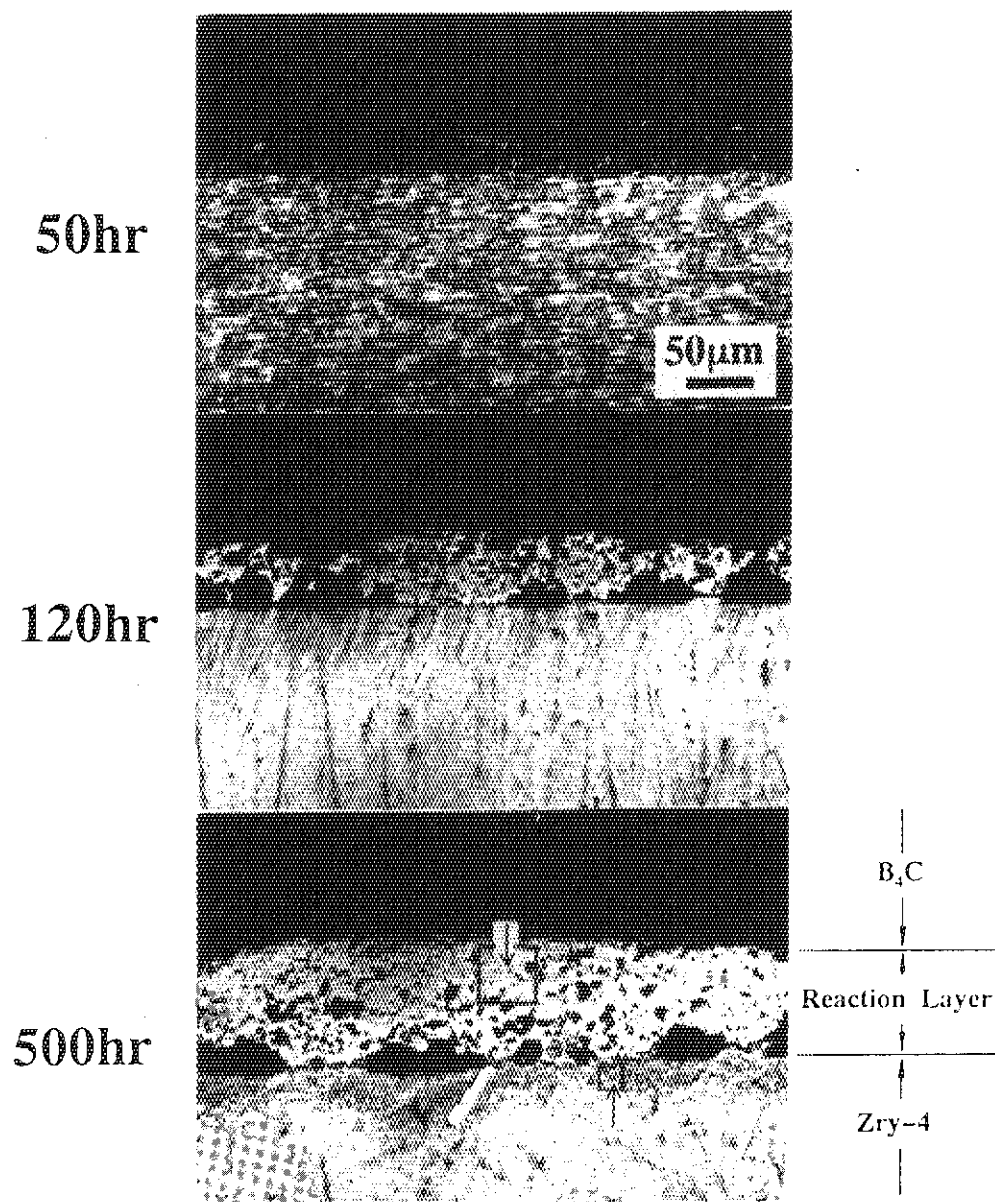


Fig. 18 Microstructure of reaction layer formed at the interface between B₄C and Zircaloy-4 at 1373K.

B₄C/Zry-4
1823K

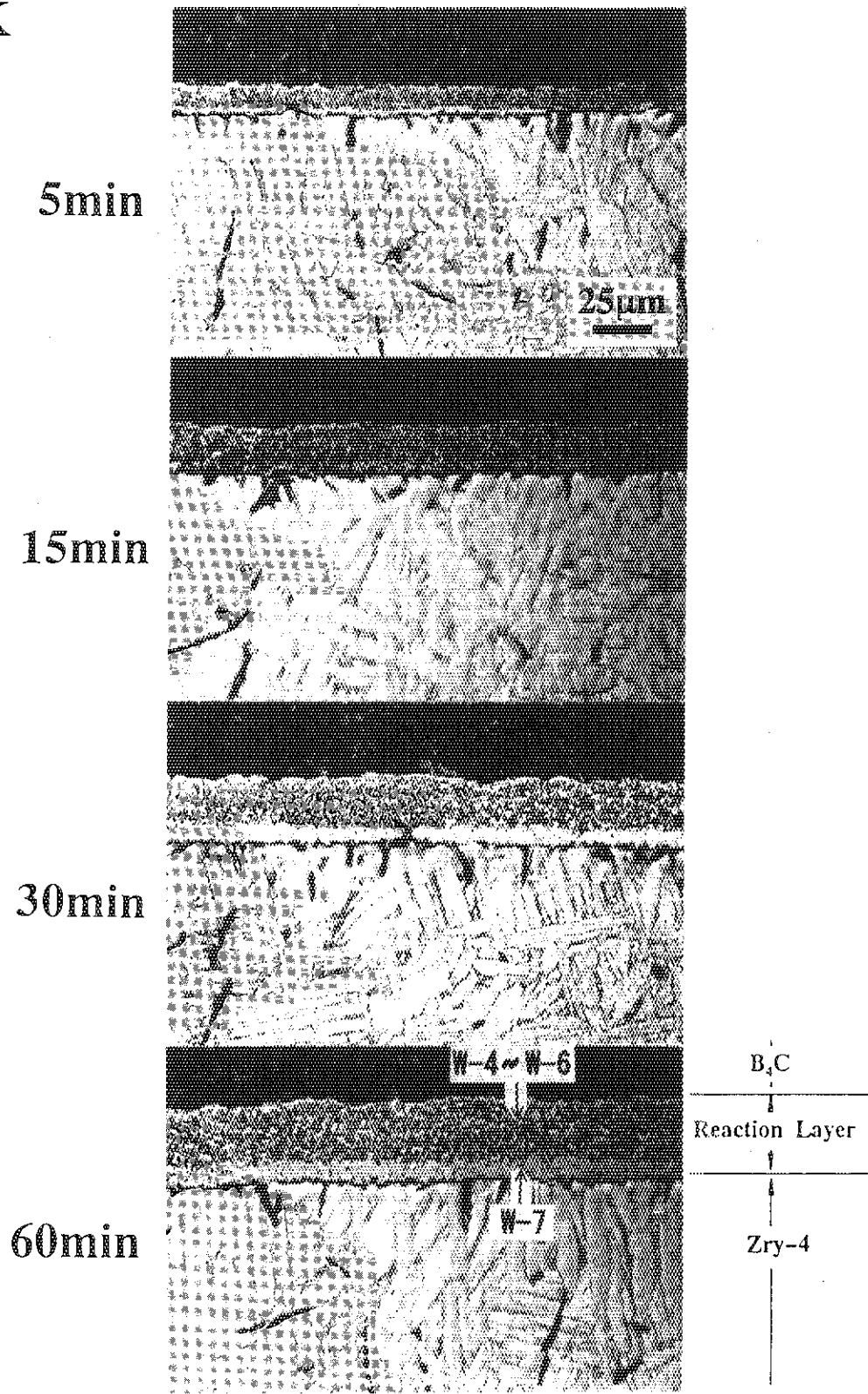


Fig.19 Microstructure of reaction layer formed at the interface between B₄C and Zircaloy-4 at 1823K.

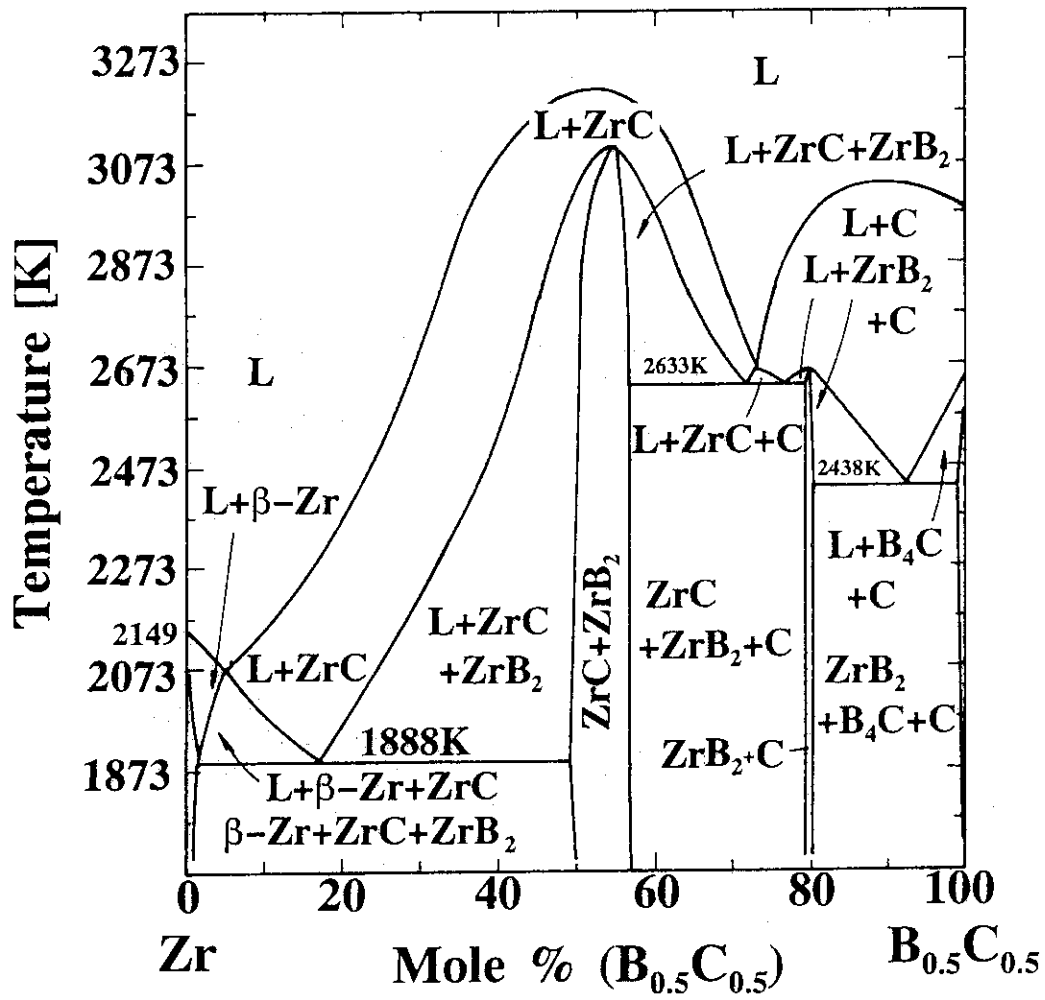


Fig. 20. Quasi-binary phase diagram of Zr-(B_{0.5}C_{0.5}) system.

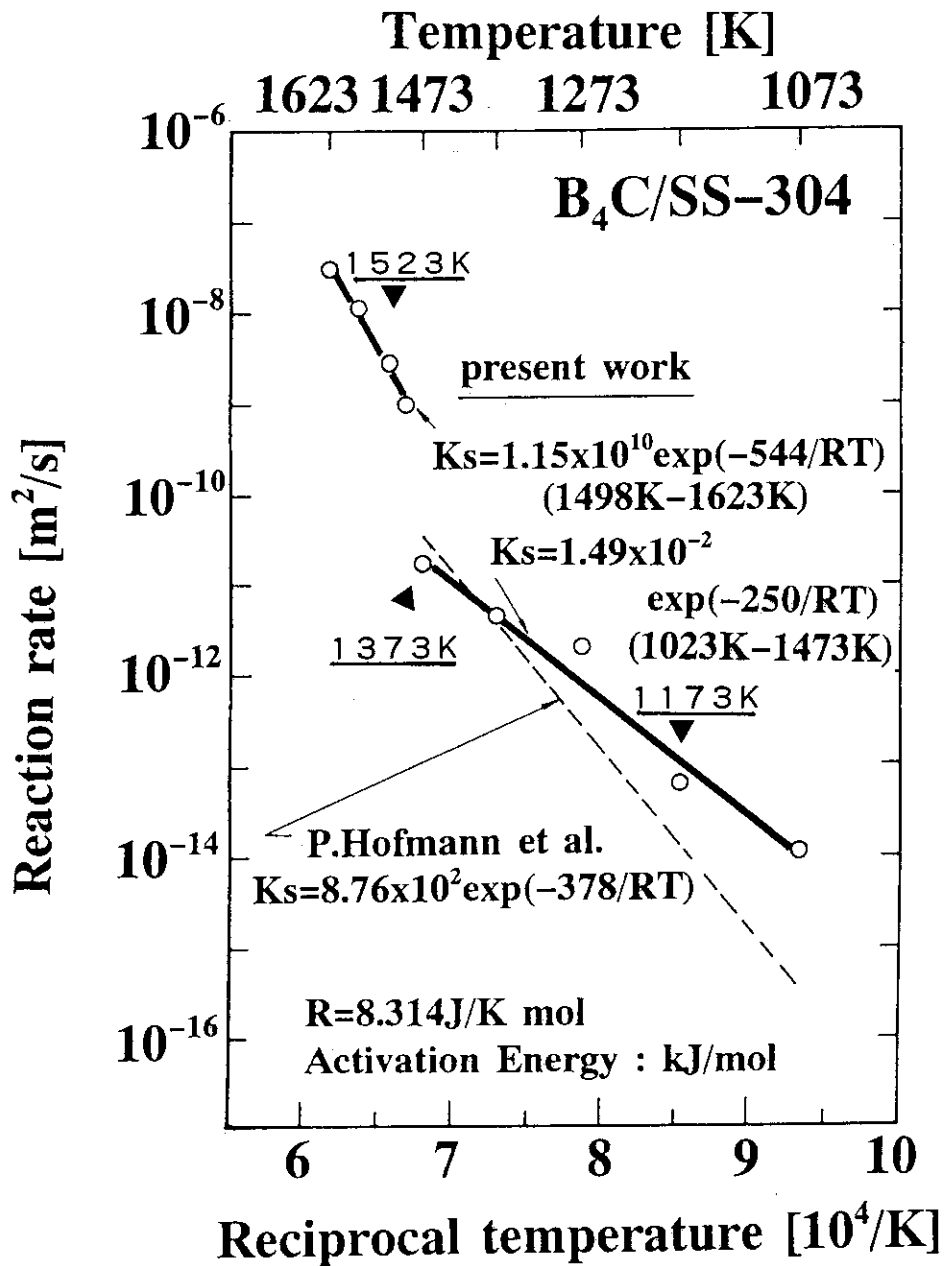


Fig. 21 Temperature dependence of the reaction rate for B₄C/stainless steel-304 interaction

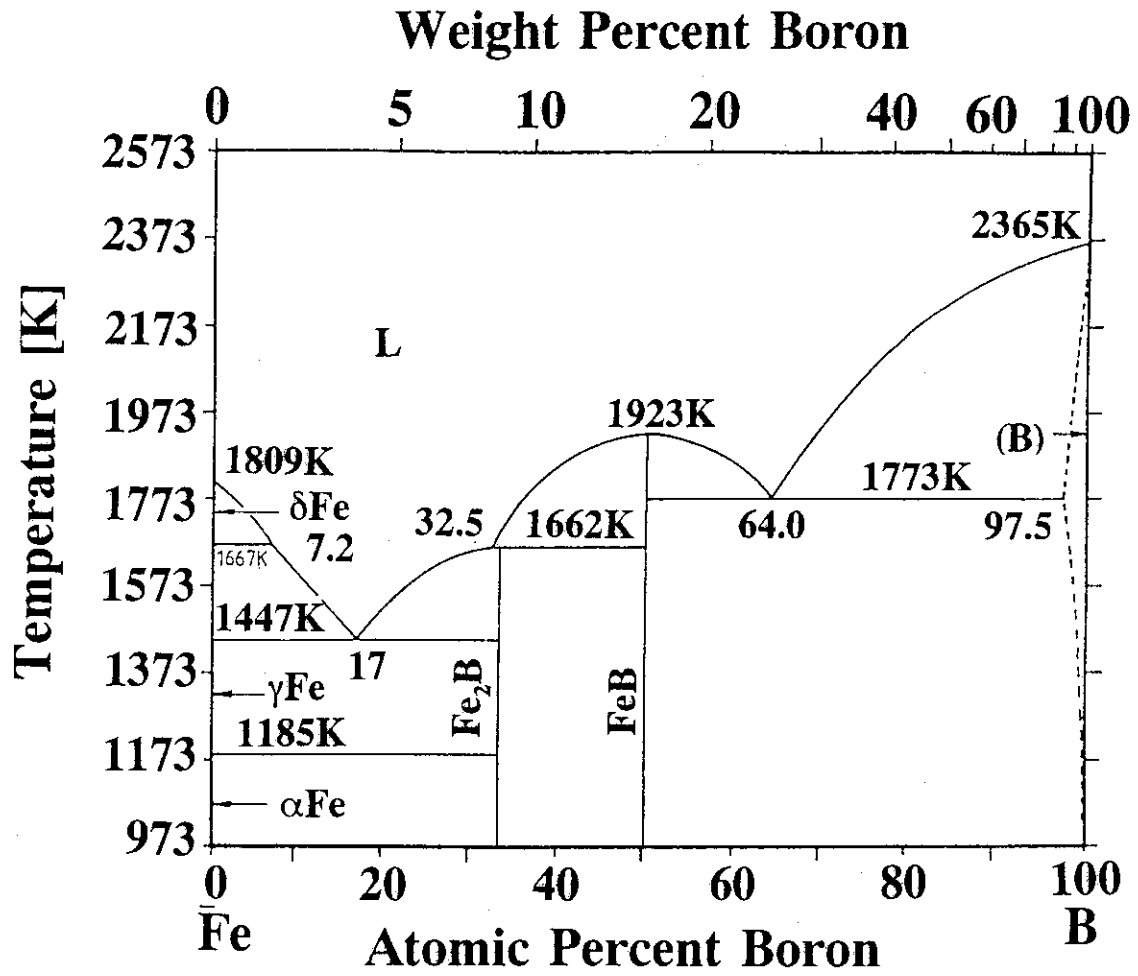
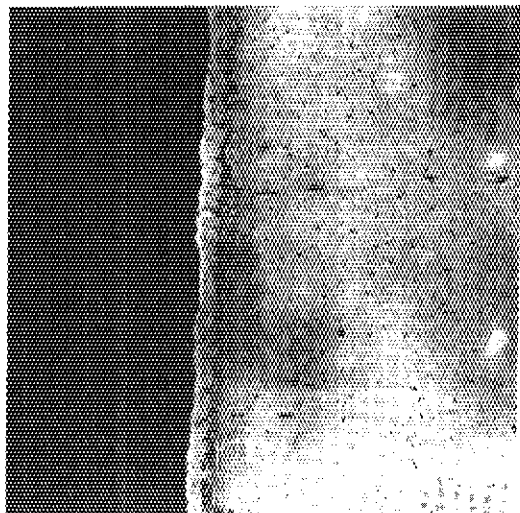


Fig. 22 Binary phase diagram of Fe-B system.

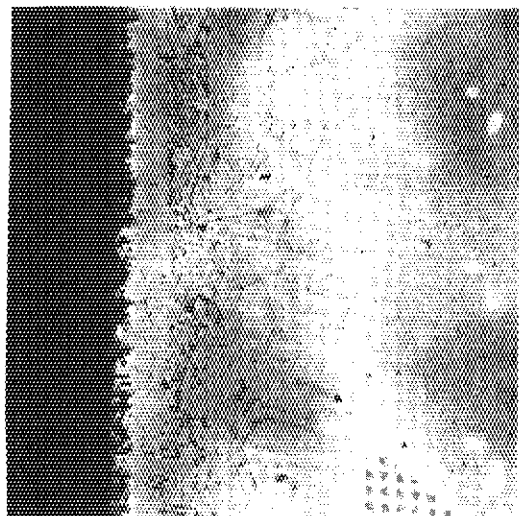
B₄C (Pellet) / SS

1173K

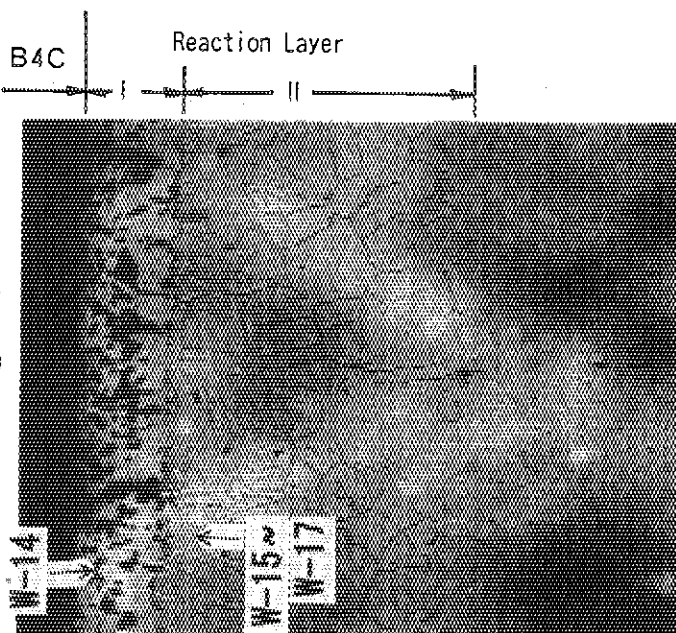
25hr



100hr



336hr



50 μm

Fig. 23 Microstructure of reaction layer formed at the interface between B₄C and stainless steel-304 at 1173K.

1523K

B₄C (Pellet) / SS

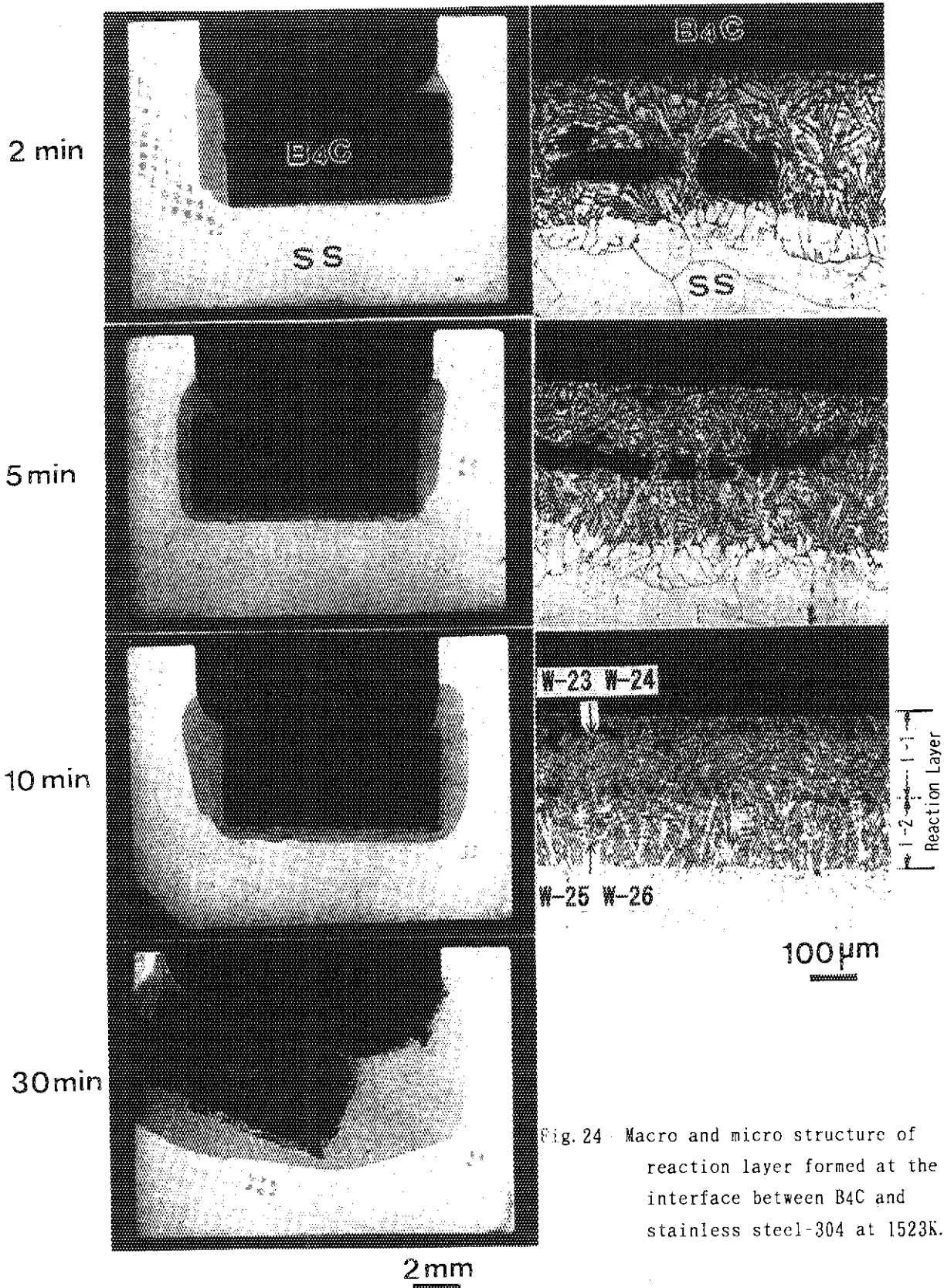


Fig. 24 Macro and micro structure of reaction layer formed at the interface between B₄C and stainless steel-304 at 1523K.