

「よう素—ジルコニウム合金応力腐食割れ」に
関する調査報告

Stress Corrosion Cracking for Iodine-Zirconium Alloys System.

1976年1月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

この資料は、社内における検討、周知を目的
とする社内資料です。

「よう素—ジルコニウム合金応力腐食割れ」に関する調査報告

— 文 献 調 査 —

実施責任者 青木利昌*

報告者 朝日和美*

要 旨

最近、二酸化ウラン・ジルカロイ被覆燃料棒の破損原因として、核分裂生成物であるよう素によるジルカロイ被覆管の応力腐食割れ現象が注目されている。応力腐食割れ現象は、一般に腐食性環境中にある金属に引張り応力が作用している状態で発生し、腐食性物質が関与しない条件下では割れが生じないような応力でも割れが発生する。従って、ジルカロイ被覆燃料棒の安全性を評価する上で、よう素による応力腐食割れは十分に検討しておく必要がある。

以上のような背景を考慮して、現在この応力腐食割れ現象に関して世界各国でどの程度研究が成され、また理解が成されているのかを知るため、本文献調査を実施した。本報告では、主に応力腐食割れに影響すると思われる環境因子、応力因子、金属固有の因子および中性子照射効果などの各因子を個別に取り上げてまとめる。また、炉外における実験方法および、この応力腐食割れの金相上の特徴も合わせて述べる。

目 次

1. ま え が き	1
2. I ₂ -Zr 合金SCC 現象	2
2.1 I ₂ -Zr 合金SCC の関係因子	2
2.2 SCC 破断面の形態	4
3. I ₂ -Zr 合金SCC 炉外実験の方法	6
3.1 マンドレル試験方法	6
3.2 クサビによる応力負荷法	6
3.3 I ₂ -不活性ガス内圧破断法	7
3.4 その他の方法	7
4. I ₂ -Zr 合金SCC 各論	8
4.1 環境因子効果	8
4.2 応力因子効果	13
4.3 歪みの効果	17
4.4 金属固有の因子の効果	17
4.5 金属表面状態の効果	19
4.6 高速中性子照射量の影響	20
5. I ₂ -Zr 合金SCC の機構	22
5.1 炉外SCC 機構	22
5.2 炉内SCC 機構	23
6. あ と が き	25
7. 参 考 文 献	26
8. 図および表	28
9. 付 録	52

1. ま え が き

水炉の商業化とその後の発展，特に軽水炉の大型化に伴って，水炉のために開発された UO_2 燃料-ジルカロイ被覆燃料棒に新たな破損問題が発生してきた。現在では燃料棒破損原因がかなり明らかにされ，部分的に破損対策が講じられ破損率も低減されている。

現在，燃料棒破損対策で特に問題となっているのが燃料と被覆管の相互作用である。とりわけ，燃料ペレットと被覆管の接触による機械的相互作用が重要である。この機械的相互作用により，被覆管は局所的に応力を受ける。この応力集中箇所はペレットとペレットの界面に対応し，ペレットのクラック開口部に対応している。この部分は結果として歪み集中を受ける。リッジ部はこの位置に相当している。

この様な燃料と被覆管の局所的な機械的相互作用に腐食作用が加われば，燃料棒破損が促進されるかも知れない。燃料中で生成されるFPよう素がジルカロイを腐食でき得ることが知られている。従って，燃料中から漏れ出たFPよう素が被覆管の応力集中箇所に十分に蓄積されれば応力腐食が生じる可能性がある。このように，FPよう素による応力腐食も破損対策として十分に考慮する必要がある。特に，燃焼が進んだ段階でこれが重要となるかも知れない。

一般に，応力腐食割れ現象（stress-corrosion cracking，以下S.C.C.と略記する）はその機構まで十分に解明されていない。これは，応力作用と腐食作用が同時に存在するため，多くの影響因子が複雑に関係しているからであろう。このことおよび I_2-Zr 合金系S.C.C.の研究が比較的新しいことなどを考慮して，本調査報告では，S.C.C.に関係すると思われる各因子を個別にまとめ，実験手法も簡単に紹介する。

2. I₂-Zr合金SCC現象

金属材料は引張り応力のもとで、特定の腐食環境におかれるとSCCを起こすことがある。炉内の燃料棒中では、腐食性FPの蓄積に伴って、この腐食性FPが燃料中の急激な温度勾配や燃料クラックの開口によって燃料外に漏れ出て、被覆管内面の特定箇所優先的に蓄積される可能性がある。B. Weidenbaum[1]は、水炉燃料棒上端付近のピンホール破損箇所周囲に局所的にFPよう素が集積していて、このピンホールが被覆管内面から始まっていたこと、およびFPよう素が燃料ペレット界面付近に局所的に集積していたことなどを報告した。H.S. Rosenbaum [2][3]は、彼の報告から、FPよう素が燃料棒破損に関係していると考え、炉外実験に初めて着手した。彼は、引張りフープ応力を負荷したジルコニウム合金管試料に水素源を注意深く除去したよう素蒸気中でクラックが発生するのを確かめ、そのクラックはSCCに違いないと結論を下した。H.S. RosenbaumのSCC研究が契機となり、以後炉外実験でジルコニウム合金管が引張り応力とよう素蒸気が同時に存在する環境で、クラックが発生することが多数報告されている。また、炉外SCC実験結果と炉内燃料棒破損との類似性から、ジルカロイ被覆管はよう素SCCで破損したかも知れないという報告もある。

このように、よう素誘導ジルカロイSCC研究は、照射下に於ける燃料被覆管の健全性を評価する上で重要である。

2.1 I₂-Zr合金SCCの関係因子

応力腐食は、静的応力の存在する材料が化学的腐食を受ける現象を言う。この場合、この材料に割れが生じる現象をSCCと言う。SCCは、応力が律速の場合と腐食が律速の場合があり、材料と腐食環境および負荷応力の組み合わせにより異なる。腐食は腐食性物質の濃度や環境の温度などにより程度の差が生じ、割れも材料の特性などによって異なる。このようにSCCに影響すると思われる因子は多く存在するが、ここでは大きく環境因子、応力因子、金属固有の因子および中性子場に分けてまとめる。

2.1.1 環境因子

腐食性物質の反応性は温度に影響され、温度は材料固有の特性にも影響する。腐食性物質の濃度や化学形態、および腐食性物質を含む雰囲気組成もSCCに影響するかも知れない。

2.1.2 応力因子

一般に、SCCは腐食環境中で引張り応力が負荷された材料に発生する。燃料と被覆管

の機械的相互作用（以下、PCMI と略記する）では、ペレットの熱変形により被覆管内面に多軸引張り応力が負荷される。ペレット界面のクラック開口部に接触する被覆管内面には応力あるいは歪みが集中し、これは被覆管健全性評価に重要となる。炉内での燃料棒被覆管には、PCMI による負荷応力のほかに、FP ガスの蓄積による内圧、管内温度分布による熱応力および冷却水圧力などが負荷され、複雑な応力分布が存在する。

このように、炉内では被覆管に複雑に応力が負荷されるが、SCC に影響すると考えられる応力因子は応力負荷状態と応力の大きさ、または強度に分けられる。

応力状態……………一軸か多軸か、応力の方向（引張りか圧縮か）、内部応力分布
（負荷応力、残留応力、熱応力）

応力の大きさ（マクロ的負荷応力、ミクロ的応力）

応力よりも歪みが問題となる場合は、歪み速度と歪みの程度がSCC に影響すると考えられる。

2.1.3 金属固有の因子

一般に、純金属よりも合金に多くSCCが見られる。このことは、結晶構造や合金組成がSCC感受性（SCC Susceptibility）に影響すると考えられる。ジルコニウム合金はその基であるジルコニウムと同じく稠密六方晶金属であり、常温付近では滑り系が少なく集合組織を形成し易いので塑性異方性を示す。管製造法の違いによっても集合組織の方位が異なる。集合組織は管の強度や靱性にも影響するので、SCCにも影響を及ぼすと考えられる。その他、結晶粒径や不純物などもSCCに影響するかも知れない。

2.1.4 金属表面状態の影響

金属表面の腐食は腐食性物質と金属原子との化学反応によるものであるから、金属表面と腐食環境を分離すれば腐食が遅れるかあるいは完全に保護できると期待できる。この手段としては、金属表面に保護被覆を形成するか保護作用のある物質を塗布する方法が考えられる。一方、SCCの応力効果を低める意味で、金属表面に潤滑剤を塗布する方法も考えられる。ジルカロイ管の表面酸化被膜の形成には、通常オートクレーブ処理が実用されている。従って、SCCに対してオートクレーブ処理をした方が有効か、しない方が有効かと言う議論もできる。一方、酸化被膜や塗布がSCCに対して有効であると仮定しても、これらの被膜層に欠陥があれば、あるいは生じた場合に、その欠陥部が集中的に応力腐食を受け逆にもっと悪い結果になるかも知れない。

2.1.5 高速中性子照射の影響

金属材料に高速中性子を照射すれば、照射欠陥などによって物理的・化学的特性が変化する。また、金属表面の状態も変化するかも知れない。従って、高速中性子照射量によってSCC感受性が変化すると思われる。

2.1.6 その他の影響

炉内でのSCCは、腐食性FPの蓄積と燃料外への漏れおよびPCMIの状態に依存すると考えられる。これらは、便宜的に、燃焼度や出力履歴や運転条件（出力上昇速度、出力上昇幅、最大出力）などで評価できる。

2.2 I₂ - Zr合金SCCの破断面の形態

破損燃料棒の破損箇所から冷却水が流入すれば、被覆管内面にすでに発生していた欠陥部や破損箇所が2次的に冷却水と反応することが知られている。従って、破損原因がよう素によるSCCだとしても、照射後の破断面観察から確かにSCCによる破損であると結論を下すのは困難である。よう素によるSCC破断面の形態を知るには、2次的な反応が発生しなかった試料を選ぶ必要がある。炉外実験に於いて、応力を負荷した試料がよう素蒸気中でクラックを発生するとしたら、そのクラックの形態を知ることが炉内SCC破損を確かめる上で重要である。また、被覆管内面に発生した不完全貫通クラック（破損燃料棒でないこと）も重要な証拠となる。

2.2.1 脆性か延性か

炉外SCC実験でジルコニウム合金管に生じたクラック断面の金相観察から、K.Videm et al. [4] は、よう素SCCの特徴は脆性であると主張している。一方、J.C.Wood [5]、H.S.Rosenbaum [2] およびS.Aas et al. [6] は、管内面のクラック開始部は脆性であるが管外面のクラック終結部は延性であると報告している。すなわち、H.S.Rosenbaumによれば、管外側の延性部分ではくびれ（necking）が生じ、クラックから幾分離れた領域は塑性変形していたと報告している。このように、少なくともよう素SCCと考えられているクラック開始の初期段階は脆性の特徴が見られる。

2.2.2 粒界割れか粒内割れか

J.C.Wood [7] は、ジルコニウム合金のよう素SCCには粒内割れと粒界割れが混在するが、一次モードとしては粒内割れであると主張している。彼 [8] は、更にその後の実験結果を含めた上で、よう素蒸気中のクラックモードは歪み速度によって異なるが、

結局よう素 SCC の特徴は粒内割れであると主張している。A. Garlick [9][10] は、よう素蒸気中での SCC の特徴は優先的に粒内割れであり、炉内破損にもこれと似た破断モードが見られると報告している。J. G. Weinberg [11] も、よう素 SCC の破断モードは優先的に粒内割れであると報告している。一方、H. S. Rosenbaum [2] は、炉外実験結果から、よう素 SCC の破断モードは粒間割れ (intercrystalline cracking) であると報告している。

2.2.3 破断面の金相観察

よう素蒸気中で引張りフープ応力を負荷したジルコニウム合金管に発生するクラックは、管軸方向に代表的な 1 本の大きなクラックとそれに沿った多くの小さなクラックあるいはピットを伴っている [8][9][10]。図 1 に管軸方向に発生したクラックの例を示す。図 2 にクラックのはいった管の横断面を示す。図 3 に管内面に多くの小さなクラックが発生している例を示す。

炉内破損は炉外よう素 SCC 破断とよく似ている場合があるが [2][7][9][12]、炉外よう素 SCC 破断の場合は、マクロ的な塑性変形が存在しない [2][9][10][11]。炉外よう素 SCC では、クラックの近傍に双晶やくびれが見られなかったという報告 [8] と双晶が見られたという報告がある [9][10]。A. Garlick [10] は、よう素 SCC によるクラックには枝分れ (branching) が見られなかったと報告しているが、J. C. Wood [5][7] は、枝分れしたクラックが存在するが、その様子は管材質によって異なると報告している。すなわち、J. C. Wood によれば、よう素 SCC は延性の尖点 (ductile cusp) を伴わず、 β -結晶粒構造は α -結晶粒構造に比べて枝分れしたクラックが少く [5]、照射材のよう素 SCC は枝分れしたクラックが見られるが、非照射材では枝に相当するクラックが大きなクラックとほぼ平行に半径方向よりに並ぶ [7]。クラックの延びる方向は、後で述べるように、集合組織の方位と密接に関係している。

SEM (Scanning Electron Microscopy) 観察では、A. Garlick [9][10] は、よう素 SCC 破断面にはさざ波形状 (dimpled feature; 通常マクロ的延性破壊に関係している) がなく、ステップ状格子構造 (stepped grid-like structure; 図 4a) が見られ、溝領域 (fluted region) が存在すると報告している。ステップ状格子構造は破損燃料棒の破断面に似ている; 図 4b。溝領域は TR 材 (tube-reduced; 圧延加工) にも CD 材 (cold-drawn; 引き抜き加工) にも見られ、CD 材では溝領域と一緒に滑らかな劈開面が見られる; 図 5。

H. S. Rosenbaum [2] は、よう素蒸気中で生じたピットの近傍には冶金学的変化が見られず、クラック近傍にもマイクロ組織変化が認められなかったと報告している。

3. I₂-Zr合金SCC炉外実験の方法

3.1 マンドレル試験方法

これは、通常、ジルコニウム合金管を長さ2cm前後に切断した試料にマンドレルを挿入し、よう素雰囲気ガラス管内で焼鈍し、マンドレルと管試料の熱膨張差を利用して管試料に引張りフープ応力を負荷する方法である。これを図6に示す。炉内に於けるUO₂ペレットの膨張割れやFP漏れなど、出力上昇時に燃料被覆管が受ける歪みを模擬する方法として、管試料とマンドレルの間に円筒状のセラミック(UO₂・Al₂O₃)材を挿入して、クラックのはいったセミラック材を介して管試料に応力を負荷する方法がある。これを図7に示す。

管試料に負荷する応力の調整として次の方法が用いられている。

- 1) 管試料とマンドレルの間隙を焼鈍前に調整する。
- 2) マンドレルを管試料に挿入後軸方向に圧縮する。
- 3) マンドレルを低温(液体ちっ素温度)にして管試料にきつく挿入する。

マンドレル材は負荷応力調整や試験目的によって異なるが、通常SUSやAlが使用されている。

マンドレル試験法の欠点は、1)よう素SCCに必要な負荷応力は単に推定できるだけであり、2)フープ方向と軸方向の応力比がわからない、3)直径歪みが厳しく制限される(<0.5%)、4)マンドレルが焼鈍中に応力緩和するので、短時間試験には良いが長時間試験には適さない、などが挙げられるが、再限性が良く使用する管材も少量で済む、などの利点もある。

3.2 クサビによる応力負荷法

これは、短い管試料に軸方向に1本のスリットを入れ、そのスリットにクサビを押し込み、スリットの反対側の管内面に集中的に引張り応力を負荷する方法である。これを図8に示す(「注」原論文に図が載っていないので、想像して描いた図である)。

マンドレル試験法では管内面に比較的一様なフープ応力を負荷できるが、このクサビ試験法では、管内面に集中的な引張り応力を負荷することができる。また、クサビ挿入時に管内面に負荷される引張り応力を見積もることができるので、負荷応力依存性を評価するのに適している。ただし、SCCの破断時の負荷応力は管試料の応力緩和のため正確には評価できないので、この点をカバーするために、別に管試料の応力緩和を測定しておく必要がある。この場合も、管材は少量で済む利点がある。

3.3 よう素-不活性ガス内圧破断試験法

この方法は、通常の不活性ガスを用いた内圧破裂試験法に似ている。相異点は、不活性ガスによう素蒸気を混合していることである。破断時のよう素蒸気の漏れを抑えるため、あらかじめ管材にステンレス棒などを挿入して管内の自由空間容積を小さくするとか、端栓溶接部が比較的よう素腐食を受け易いので、管材の中央部の肉厚を他の部分よりも薄くしておく〔11〕などの工夫も試みられている。

この方法は、大きな直径歪み（～30%）を作用させるのに適している。また、初期応力比と作用応力が正確にわかる利点があるが、管がふくらむ（bulging）ので、ふくらんだ領域では初期応力比、 $\alpha = 1/2$ 、が未知量になり、球状と仮定した場合の $\alpha = 1$ に近づく。

3.4 その他の方法

3.4.1 Double Cantilever Beam 法（DCB法）〔7〕

3.1～3.3の方法ではクラック伝播速度を測定するのが困難なため、このDCB法は特にクラック伝播速度を測定できるように工夫されたものである。DCB法の概略を図9に示す。管材の一端に軸方向スタータクラックを入れ、スタータクラック側にねじ切り棒を両端からねじ込み、クラック先端に引張り応力を集中的に負荷させてクラックを伝播し易くさせる方法である。管材に付けた目印とクラック先端位置を光学的に読み取って、クラックの伝播速度を求める。

3.4.2 一軸引張り試験

一般に、I₂-Zr合金SCCは多軸引張り応力下で発生すると考えられているが、この点を確認する意味で一軸引張り条件下のSCC試験が実施された。管試料に一軸引張りフープ応力を負荷する方法を図10に示す。線材の一軸引張り応力下のよう素SCC試験も実施された；図11〔2〕〔3〕。

4. I₂-Zr合金SCC各論

4.1 環境因子の効果

4.1.1 よう素濃度の影響

(1) よう素とZr合金の反応性〔2〕

よう素はジルコニウムと200~500°Cで反応して塊状のよう化物(ZrI₂, ZrI₃, ZrI₄)を形成する〔2〕〔3〕。高温ではよう化物が解離する。Zr合金は、よう素蒸気中でこのような一般的腐食反応を受け、マクロ的量の金属が除去される。

H. S. Rosenbaum〔2〕は、I₂-Zr合金反応速度を、温度、よう素蒸気圧、金属表面膜および管材の照射履歴の函数として報告している。

(1-a) 金属光沢をしたジルコニウム箔とよう素の反応

400°Cに於けるジルコニウム箔の重量損失と時間の関係を図12に示す。重量損失が時間に関して直線的に比例することから、反応生成物(ZrI₃)あるいは気体不純物が不動態を形成しなかったことがわかる。図12の潜伏期間および最初の曲線は、反応開始時の系内のよう素圧を反映している(I₂供給源から液体ちっ素トラップを取り除くことにより、反応が開始された)。反応速度のよう素蒸気圧依存性として、次の式が得られた。

$$\frac{dx}{dt} = kp^{0.4} \quad (1)$$

k : ボルツマン定数

p : よう素蒸気圧

dx/dt : 反応速度

反応速度は明らかに温度に依存したが、ジルコニウム箔が早く消失してしまったので関係式が得られなかったと報告している。ジルコニウム箔は一樣に腐食され(孔食や選択的エッチングが見られなかった)、反応完了後、薄い透明な酸化膜がその形を崩さずに残った。J. D. Fast〔13〕によれば、I₂-Zrの化学反応速度は約300°Cで最大となる。しかしながら、この反応速度と温度の関係に関して、種々の報告があり、高温側で一致性が非常に悪い。これらを図41に示す〔26〕。

(1-b) 真空焼鈍した被覆管材とよう素の反応

試料は、あらかじめ真空焼鈍して保護酸化膜を金属内に固溶させたジルカロイ-2である。この管試料とよう素の反応を図13と図14に示す。反応は時間に関して直

線的に比例し、殆んど潜伏期間がなかった。腐食は一様で、孔食や選択的なエッチングが見られなかった。図 15に反応速度とよう素蒸気圧の関係を示す。グラフの勾配から反応速度は次のように求められた。

$$\frac{dx}{dt} = k p^{0.7} \quad (2)$$

反応温度の影響はそれ程明らかではなかった。

(1-c) オートクレーブ処理したジルカロイ-2とよう素の反応

オートクレーブ処理を施したジルカロイ-2の重量損失と時間の関係を図 16に示す。まず、黒色酸化膜はよう素との化学反応に関して有効な障壁となることがわかる。すなわち、よう素はジルカロイ-2と反応するためにこの保護酸化膜を拡散しなければならず、この段階では、長い潜伏期間があり、重量が増加する。オートクレーブ処理材とよう素との反応の特徴は不均一腐食であり、保護膜の欠陥部が集中的に腐食される。また、この材料の場合は孔食も見られた。

(1-d) 照射した被覆管材とよう素の反応

照射材と非照射材のよう素反応に於ける違いを比較するため、全く同じ条件で試験された。両管材とも燃料被覆管に使用されるジルカロイ-2（オートクレーブ処理材）である。図 17にこれらの比較を示す。照射材は非照射材に比べて早く反応したが、反応速度は逆に遅かった。

(2) I_2 -Zr 合金 SCC のよう素濃度の影響

(1)では応力が作用していない場合の一般的よう素腐食について述べた。ここでは、 I_2 -Zr 合金 SCC 感受性のよう素濃度依存性を中心に述べる。

応力を負荷した試料がよう素蒸気中でクラックを生じる最も低い濃度はどの程度か、あるいは、クラック発生を抑制する適当な低濃度範囲はどの程度かについては、J.C. Wood[7]の報告が参考になる。彼は、ジルカロイ-2 (Batch 1材 : 引き抜き加工材, 付録 9.4 の表 I を参照) について、クサビ試験法を用いて 300°C に於けるよう素濃度と破断時間の関係を求めた。初期負荷応力は、 300°C に於ける降伏応力 $\sim 310 \text{ MN/m}^2$ に相当した。この結果を図 18に示す。得られた実験点は2つのバンドに落ちる。バンドの境界は、よう素の初期蒸気圧が 0.1 atm (ジルカロイ 1 cm^2 当たり $3 \times 10^{-8} \text{ gr}$ に相当) 付近である。 I_2 -Zr 合金 SCC 実験は、その報告の殆んどが、 0.1 atm 以上のよう素蒸気中で実施されている。下側バンドの破断時間は、 I_2 -Zr 反応で発生

する紫色の炎が観測できる間の3時間以下であった。低よう素濃度の破断時間は200～1000時間の範囲にあり、よう素濃度が 2×10^{-6} gr/cm²以下では1000時間以内に破断が生じなかった。350時間後に破断した試料は、金相観察の結果、貫通クラックと平行に多くの独立核生成した不貫通クラックが存在した。

一方、A. Garlick[9]の報告によれば、340℃に於けるマンドレル試験では、ジルカロイ-2は初期よう素濃度が 1.2×10^{-4} gr/cc以下では破断しなかった：
表1。

4.1.2 温度の影響

ジルカロイ-2 (Batch 1: 付録9.4の表Iを参照)のクサビ試験法によるSCC破断時間と温度の関係を図19に示す(J. C. Wood[7])。図19には、酸洗(45% HNO₃ - 10% HF - 45% H₂O)材と非酸洗材の結果を合わせて示している。一般的傾向として、破断時間は温度の低下に伴って増加している。彼は、温度が高くなれば応力緩和が生じるので、破断に必要な応力は高くなるかも知れないと述べている。破断の生じた最低温度は、40時間試験で230℃であった。破断の生じる最低温度は、非酸洗材の測定点を包絡する点線の傾向から判断できるかも知れない。一般の金属では、温度が低くなるに伴って脆性の性質が強くなり、機械的なクラックが対応し易くなる。また、I₂-Zr腐食プロセスの温度が低くなるに連れ、化学反応速度が遅くなるのが上記結果に反映されているのかも知れない[7]。

S. Aas et al.[6]は、ジルカロイ-2のよう素-不活性ガス内圧負荷法による破断臨界応力と温度の関係を報告している。この結果を図20に示す。臨界応力は温度が高くなれば低下することがわかる。S. Aasは、J. C. Wood[7]がクサビ試験法で得た破断時間と温度の関係から推定した意見が誤っていると指適している。臨界応力は240℃で管の破裂強度(burst strength)に近づき、普通品質の被覆管材では、240℃以下ではSCCが見られなかったと報告している。K. Videm[4]もS. Aas et al.と同じ結果を得た。

A. Garlick et al.[10]は、ジルカロイ-2 (as-received, 440℃-4hr焼鈍)のマンドレル試験に於いて、比較的高よう素濃度(濃度は不明)の蒸気中では250～510℃の範囲で破断が生じ(510℃では、3個の試料の中で1個が破損した)、550℃と600℃ではそれぞれ3個の試料全部が破断しなかったと報告している。このようにSCCに上限温度が存在する理由として、A. Garlick et al.は、I₂-Zr反応の化学的性質によるものか、あるいは、ジルカロイの降伏応力が510℃でクラックを発生させるのに必要な臨界応力を越えたかのどちらかであろうと述べている。

J. C. Wood [7] は, S C C に関して温度の上下限が存在する理由を前者の立場から次の様に説明している。4.1.1-(1)で簡単に述べたように, I_2-Zr 反応は, $300^\circ C$ で反応速度が最大となり, 高温ではよう化ジルコニウムが解離する。 I_2-Zr 反応に Van Arkel-de Boer サイクル (燃料棒中では最も経済的なよう素の使用法と考えられる) を仮定して, Fast [13] の曲線を補正すれば図 21 のようになる。A. Garlick et al. [10] の報告したよう素蒸気中で S C C が生じる温度範囲を図 21 に斜線で示した。約 $22^\circ C$ と $510^\circ C$ で反応速度は最大値の 70% となり, これら温度限界の外側の温度では, 化学反応速度がクラックを誘導するに必要な値以下に落ちる。

J. C. Wood et al. の最近の報告 [26] によれば, DCB 法によるクラック伝播速度測定実験において, ジルカロイ-2 の板材は室温付近でも S C C が発生する。また, よう素蒸気中で生じるクラックの長さは, 温度が高くなるに連れ減少する。これらの現象を図 42 に示す。この DCB 試験結果と I_2-Zr 反応の反応速度と温度の関係が報告者間で一致性が悪いことなどを考慮して, J. C. Wood et al. は以前の報告で述べた意見を撤回し, I_2-Zr 反応でよう化物を形成することが S C C 核生成に重要な役割を果たすようには思われないと述べている。

4.1.3 その他の環境因子

(1) よう素以外の腐食性 F P 物質

J. G. Weinberg [11] は, ジルカロイ-4 についてマンドレル試験法でよう素, セシウムおよびよう化ジルコニウムの腐食性を比較した。試験温度は $360\sim 400^\circ C$ であった。これらのうち, よう素のみが S C C を発生させる腐食性物質であることを確めた。S. Aas et al. [6] は, よう素のある種の化合物は元素よりも S C C に有効であると述べている。また, K. Videm et al. [4] は, ジルコニウム-, 鉄-, アルミニウム-よう化物も S C C を発生させるが, セシウムよう化物あるいはセシウムよう化物と水分または空気の混合物中では S C C が発生しなかったと報告している。

(2) 水分または水素 (あるいは水素化物) の影響

J. C. Wood [2] は, クサビ試験法を用いて, ジルカロイ-2 の $300^\circ C$ に於ける水素, 水蒸気, 水素とよう素, 水蒸気とよう素の各雰囲気中での水素ピックアップ量を測定した。ジルカロイ-2 の水素ピックアップ量は, 高よう素蒸気圧 ($0.4\sim 0.8$ atm) の混合雰囲気が水素または水蒸気の場合に比べて多かった。よう素とジルカロイが反応した後で水蒸気を持ち込むと, 多量の水素ピックアップがあった (よう化ジルコニウムは吸湿性が高い [2])。このことは, ジルカロイ被覆管がよう素と反応すれば,

その部分で局部水素化が起こり得ることを示している。一方、約 20ppm の水素を含んだジルカロイ-2 管は、通常の管に比べてよう素 S C C に対する感受性が低く、管内面まで延びた水素化物を含む試料は、割れに対して抵抗性を示した。この試料は室温で偏平化すると脆性を示した。

ジルコニウム中の水素固溶度は、引張り応力を負荷すると、次の関係式に従って変化する [14][15]。

$$\frac{C\sigma}{C_0} = \exp \left[\frac{0.12\sigma V_H}{3T} \right] \quad (3)$$

ここで、

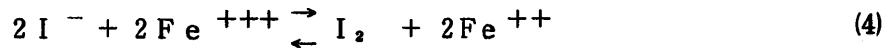
- C_0 : 応力が存在しない時の水素固溶度
- $C\sigma$: 応力 σ が負荷された時の水素固溶度
- V_H : ジルコニウム中の水素のモル体積
- σ : 引張り応力 (MN/m^2)
- T : 絶対温度

水素は高引張り応力領域(クラックの先端など)に移動し、そこで高応力を低下させ、クラックの伝播を阻止したり遅くしたりする。すなわち、核生成中のクラック先端では、水素に基づく歪みが局部的応力を S C C を発生さす臨界応力以下に低める。

このように、ジルカロイ中にあらかじめ水素を含むか水素化物が存在すれば、よう素 S C C 感受性を低減できる。しかし、よう素と水素源が同時に存在する環境でジルカロイに引張り応力を負荷すると、2つの互いに反する効果が期待できる。すなわち、ジルカロイに S C C が生じるか、または、よう素誘導水素ピックアップがある。K. Videm et al. [4] も、水分はよう素 S C C の防止剤として作用すると報告している。一方、H. S. Rosenbaum [2] は、よう素 S C C 実験で注意深く水分を除去した場合(コールドトラップを使用)とそうでない場合(ロータリポンプで排気、真空シールした場合)とでは、S C C には何ら差が生じなかったと報告している。

(3) 割れを促進する触媒

I_2 -Zr 合金 S C C 実験では、割れ促進剤として steel-wool や空気が使用されている。これらは、よう素蒸気中で引張り応力負荷状態にある Zr 合金に孔食よりも割れを発生し易くする触媒作用がある。J. C. Wood [2] は、鉄または空気の触媒としての役割はよう素を再循環することかも知れないと述べている。すなわち、クラック先端に塊状よう化物が形成されれば、これが鉄触媒上で酸化第 2 鉄から第 2 鉄イオンによって酸化され、次の反応に従ってよう素を再循環する。



この反応は水溶液に関しては良く知られているが、よう素蒸気中でのS C C実験の条件下ではよく理解されていない。空気触媒は酸化作用因としての役割を果たす。

4.2 応力因子の効果

S C Cは、作用する応力の状態（引張りか圧縮か、一軸か多軸か、負荷応力分布など）や大きさなどによっても影響を受ける。残留応力もこの意味でS C Cに重要な因子と考えられる。また歪みが問題となる場合は、歪み速度（あるいは変形速度）が重要である。

4.2.1 作用応力状態の影響

一般にS C Cによる割れの伝播は、引張り応力が作用している間は進行し、圧縮応力が作用している間は停止している。

(1) 一軸か多軸か

一般に、S C Cは多軸引張り応力状態にある合金系に多く生じることが知られている。 I_2 -Zr合金系に関して、一軸引張り応力下でS C Cが発生するかどうかを確めた実験例がある。 I_2 -Zr合金系S C Cの実験を最初に手掛けたH. S. Rosenbaum[2][3]は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金（ジルカロイ-2, Zr-1.2wt%Cr）の線材（直径0.23~0.38mm）を使って、よう素蒸気中（300~400℃, ~0.4 torr）でクラックが生じるかどうかを調べた。オートクレーブ処理で酸化被膜を着けた線材に関してもこの実験を行なった。結果は、すべての線材にクラックが生じなかった。ただし、よう素蒸気中に十分に長い時間さらしておくと、酸化被膜の有無に関係なくピットが生じた。一方、管試料を使ってのマンデルル試験では、よう素が存在するときのみクラックが生じた。これらの実験結果から、彼は、 I_2 -Zr合金S C Cには2軸か3軸の引張り応力が必要かも知れないが、材料の冶金学的な違い（結晶粒径、集合組織）が管材と線材の直接比較を防げたと報告している。

A. Garlick[9][10]は、図10に示したように、segmented Niomic formersをジルカロイ管内側に挿入し静的負荷で円周方向に一軸引張りフープ応力を負荷し、340℃のよう素蒸気中（<0.2mmHg）でクラック発生の有無を確めた。結果は、クラックが生じなかった。この実験結果とマンデルル試験結果（S C Cが生じた）から、彼は、一軸引張り応力下での実験をもっと多くする必要があるかも知れないが、S C Cには多軸応力が必要であると思われると報告している。

一軸引張り応力下でS C Cが発生した貴重な例外として、Ti 合金 400°Cでのhot salt cracking [16]がある。

4.2.2 応力の大きさの効果

(1) S C Cが発生する臨界応力

J. C. Wood [7] の報告によれば、ジルカロイ-2 (Batch 1: 引き抜き加工, 付録 9.4 の表 1 参照) 管試料は、クサビ試験法に於いて、300°Cのよう素蒸気中 (2×10^{-2} gr/cm²) で初期応力が217MN/m²以上で破断した。これらの結果を表2に示す。使用した管材の300°Cでの降伏応力は310MN/m²である。彼は、その後の実験結果も考慮して、I₂-Zr合金系でクラックが発生する臨界応力はほぼ降伏応力に相当すると述べている [5][12]。

一方、A. Garlick et al. [9][10][17] は、I₂-Zr合金系でS C Cが生じる臨界応力は0.2%耐力に相当すると述べている。マンドレル試験結果を図22に示す。よう素-不活性ガス内圧破断試験結果を図23に示す。

すでに環境因子効果の中で述べたように、このS C C臨界応力は温度によって変化する (図20)。

(2) クラック伝播の臨界応力

クラック先端に作用する応力は、応力集中に基づいて高いか、クラックが低作用応力領域に伝播していれば低い。従って、クラックが伝播するのに必要な応力は、クラック先端に於ける応力強度因子 (stress intensity factor : 応力拡大係数とも呼ばれている) K_I をパラメータにして評価するのが合理的と思われる。J. C. Wood [7] は、この種の実験を、D.C.B. 法を用いて行なった。幅が2hの試料中に長さaのクラックがある場合、そのクラック先端に於ける応力強度因子 K_I は次の式で表わされる。

$$K_I = \frac{bEh [3h (a+0.6h)^3 + h^3]^{1/2}}{4 [(a+0.6h)^3 + ah^3]}$$

b : crack opening displacement

E : 弾性定数

クラック伝播速度とクラック先端の応力強度の関係を図24に示す。この実験に使用されたジルカロイ-2 (40%冷間加工材) 試料では、クラックが伝播するのに必要な臨界応力強度は、300°Cのよう素蒸気中 (約1atm) で約32MN/m^{3/2}であった。クラックの伝播は約30分後に止まった。このことについて、彼は、クラック先端で多量の反応生成物が形成されることによるself-stressing mechanism が存在しな

かったことを示していると述べている。

4.2.3 残留応力の効果

ジルコニウム合金管の残留応力は、管製造工程や熱処理条件によって影響を受ける。残留応力は、不均一な塑性変形によって生じ、マイクロ応力場の幅に比べ広い範囲に作用する。

極端な例として、幾つかのSCC系では、応力を作用させなくても残留応力だけでクラックが生じる[9]。1969年に、G. Ostberg[8]は、よう素蒸気中でSCCが発生するためには冷間加工が必要であるとのめかしている。この指適は、残留応力がSCCに大きな効果を有することを意味している。一般に、圧縮残留応力はSCCに対して表面で保護をし、引張り残留応力は割れを促進し、特に割れの開始やクラックの成長の初期段階に影響するかも知れない。

従って、残留応力の観点からSCC抑制対策を講じるには、応力緩和を利用して残留応力を除去するか、あるいは管内面に圧縮残留応力を導入するなどの方法が考えられる。

(1) 熱的応力緩和

J. C. Wood[7]は、ジルカロイ-2 (Batch 1 : 引き抜き加工) 管試料の熱処理したものとしなかったものについて、円周方向歪みと残留フープ応力の変化を測定した。残留応力を測定後、よう素蒸気中でクサビ試験を行ない図25に示す結果が得られた。300°Cのよう素蒸気中で降伏応力に相当する応力を負荷した試料のうち、非常に低い残留応力を持つ試料(図25の□で囲んだ点)は50hr試験で割れに対する抵抗を示した。すべての点は、よう素蒸気中で5時間以内に破損した点線よりも上にある(ただし、2.7%歪みの4点のうち1点は240時間後に破損した)。一方、A. Garlick[7]がマンドレル試験法で得た結果 : 図26では、よう素SCC感受性が冷間加工度に強く存在し、残留フープ応力には明確な傾向が見られない。彼は、この点に関して、クサビ試験法との違いが結果に現われているのかも知れないと述べている。更に、彼は、よう素SCCに於ける冷間加工の効果を解析する場合の最も難しい問題の1つは、SCCが通常の耐力(0.2%耐力)に存在していること、熱処理によりマイクロ構造が変化することであると述べている。

(2) 照射誘導応力緩和

J. C. Wood[8]は、ジルカロイ-2 (Batch 1 : 引き抜き加工) 試料が高速中性子照射により応力緩和して、残留応力が開放された結果よう素SCCに対して抵抗性を示すことを確めた。295±10°Cで高速中性子フルエンスが $1.0 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E >$

1 MeV)まで照射した試料をよう素蒸気中(300℃, 3~20mg/cm²)でクサビ試験法(負荷応力=降伏応力~350MN/m²)によりSCC実験をした結果, 10時間以内にクラックが発生しなかった。一方, 同じ管材から切り出した非照射試料(降伏応力~310MN/m²)は, 同じ実験条件で30分以内に破損した。また, 燃料要素被覆管から切り出した試料(高速中性子フルエンス 8×10^{23} n/m²)も割れ感受性を示さなかった。このように, 高速中性子照射量が約 1×10^{24} n/m²までは, 照射硬化を起こすには不十分で逆に残留応力を開放するのに十分であるように思われる。

(3) 機械的に圧縮残留応力を導入した場合

J. C. Wood[5]は, 2通りの方法で機械的に残留応力を変化させてよう素SCC実験を行なった。第1の方法は, 図27に示すように, 管試料をcross-roll pressure-flex machineで延ばす方法である。この方法では, 管壁の外半分に引張り応力が負荷され, 管壁の内半分に圧縮応力が負荷される。その結果, 図28に示すように, 管内の残留応力が変化する。引き延ばし中の残留フープ応力の蓄積は, 図29に示すように, straightenerを通過した回数の増加に伴って増加した。残留応力を測定後, クサビ試験法により, 300℃のよう素蒸気中(20mg/cm²)でSCC試験を実施した結果, 図30に示す破断時間と残留フープ応力の関係が得られた。焼鈍材をstraightenerに通した試料は1000時間後もまったく無傷で, as-received(冷間引き抜き+stress relieved, 高残留応力が存在)材をstraightenerに通した試料は, 破断時間がstraightenerを通過した回数に伴って増加した。

第2の方法は, ショット・ピーニング(shot peening: 硬球を圧搾空気で金属表面に衝突させ加工硬化させる方法)で2軸圧縮残留応力を与える方法である。J. C. Woodは, 直径0.05~0.1mmのガラス製ショットを利用した。クサビ試験法により300℃のよう素蒸気中(20mg/cm²)に於ける破断時間を測定した結果, ショット・ピーニング加工試料は1000時間たっても破損せず, ショット・ピーニング加工をしなかった試料は4個全部が30分以内に破損した。

(4) 酸洗による残留応力の変化

J. C. Wood[7]の実験結果を示す。代表的なジルカロイ管内の残留応力分布は図31のようになっている。各Batchの内容は付録9.4の表Iに示す。Batch 1と2は引き抜き加工したジルカロイ-2管材で, Batch 7は圧延加工(68%)したジルカロイ-4管材である。これらの管試料(肉厚0.04mm)を内外面ともそれぞれ0.01mm酸洗した後の残留応力の変化を表3に示す。引き抜き加工材(cold-drawn)は, 外面を酸洗処理した場合に残留応力が低下し, 内面を酸洗した場合には残留応力が増加して

いる。一方、圧延加工材 (tube-reduced) では引き抜き加工材の逆の結果を示している。酸洗材は非酸洗材よりもS C Cに対して抵抗性を示すように思われる : 図19。

4.3 歪みの効果

一般に、S C C試験では破損開始時の応力を正確に評価するのは難しい(試料の応力緩和)。そこで、破断歪みでS C C感受性を議論した方が便利な場合がある。すでに2.2で述べたようにI₂-Zr合金S C Cの特徴は脆性破断である。このことは、I₂-Zr合金系では低歪みで破断する事を意味している。

K. Videm et al. [4]は、照射に関係なくS C Cが発生しない変形の閾値が存在すると報告している。この変形限界は被覆管が堅い程低くなり、冷間加工材では、この最小歪みが0.8%だった(出力上昇実験から燃料棒に見られた歪みと大体同じ値であった)。また、よう素-不活性ガス内圧破断試験では、破断臨界応力のすぐ上の応力では破断時間が長く破断するまでにクリープ変形し、破断時の均一変形は破断時間の函数として最小値を持つことを報告している(図が原論文印刷までに復画できなかったので雑誌には載っていない)。図32に破断歪みと破断時間の関係を示す(この図だけが載っている)。

S C Cによる破断歪みは温度によっても変化する。図33はマンドレル試験法によって宇根[19]が得た結果を示す。

下平[20]は、S C Cをおこす応力は一般に静的応力であるが、本質的に重要であるのは応力ではなく変形速度であり、変形速度が小さい場合にのみすなわち比変形速度が $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 以下である場合にのみS C Cが起り得ると述べている。J. C. Wood [8]は、Al₂O₃円筒を使用したマンドレル試験法で、ジルカロイ-2被覆管の歪み速度と破断時の円周方向歪みの関係を求めた。試験温度範囲は225~550°Cであり、よう素蒸気圧は0.6atmだった。結果を図34に示す。破断歪みは大きく散らばっている(局所的応力とよう素による)が、破断歪みの最大値は歪み速度の低下に伴って小さくなる傾向にある。また、破断歪みの最小値はすべての歪み速度に於いて低い値である。また、平均フープ歪み速度と温度との間には明確な傾向が見られなかった : 図35(大きな点AとBは破損燃料ピンを示し、小さな点は炉外S C C実験結果を示す)。

4.4 金属固有の因子の効果

4.4.1 ジルコニウム合金組成

I₂-Zr合金S C C試験に使用された代表的な合金の組成を表4に示す。S C Cに関する合金組成の影響については、J. C. Wood [5]のクサビ試験法による系統的な報告がある。結果を表5に示す。試験温度は300°C、よう素濃度は20mg/cm²であった。Zr

-1.15wt %Cr -0.1wt %Fe およびOzhennite-0.5は、1000時間かそれ以上たっても試験中に破損しなかった。一方、Zr-2.5wt %Nb およびジルカロイは、特定のバッチについて割れ感受性を示したが、焼鈍材にはクラックが入らなかった。

A. Garlick[9]の報告では、マンドレル試験法による340~360℃のよう素SCC実験では、ジルカロイ-2、ジルカロイ-4およびZr-2.5wt %Nbの挙動には差がなかった。

4.4.2 集合組織

図36にジルカロイ管に見られる集合組織の模型図を示す。J. R. Mac Ewan et al. [2]は、結晶学的方位がSCC感受性に効果を与えるかも知れないと述べている。S. Aas et al. [6]は、管圧延ミルの中で ρ 値（肉厚減少率/直径減少率：図37を参照）をかなり広い範囲に変化させた場合、よう素SCCに対しては重要となる効果がなかったと報告している。J. C. Wood[7]も、集合組織はよう素SCCに重要な効果を与えないと述べている。J. C. Wood[7]の求めた実験結果を表6に示す。バッチ1材（ $A/C = 1.72$ ）は割れ感受性が高く、バッチ8材（ $A/C = 3.52$ ）は割れに対して強い抵抗を示している。これらの管材の結晶粒径は、バッチ1で8 μ m、バッチ8で7 μ mであり、金属間粒子の分布も非常に似ている。両バッチ間の主な違いは製造工程にある。バッチ1は引き抜き加工材でバッチ8は圧延加工材であって、この製造工程の違いが結果に反映していると考えられた。

管製造工程に依存して集合組織が定まる傾向は一般に良く知られている。たとえば、A. Garlick[7]の報告を参考にすると、圧延加工材は半径方向の $\pm 30^\circ$ 以内にbasal poleの高い強度を示し、引き抜き加工材は接線方向にbasal poleが並ぶ傾向にある。このことから、彼は、同じ引張り強度を持つ管では、接線方向にbasal poleを持つ結晶粒が大部分を占める管に於いては作用フープ応力が低い所でSCCが起ると述べている。その理由として、彼は、その部分では劈開面に垂直方向の引張り応力がこの集合組織条件で最大であるからだと主張している。確かに、彼の実験結果がこのような見解を支持しているようだ。すなわち、完全焼なまし（fully annealed）条件の圧延加工管と引き抜き加工管のよう素SCC実験で、接線方向にbasal poleを持つ管は半径方向にクラックが入り、半径方向にbasal poleを持つ管は半径方向に対して約 45° の方向にクラックが入った。集合組織がクラックの方向を決める傾向にあることをJ. C. Wood[7]も報告していて、A. Garlickの結果と殆んど同じである。ただ違う点は、A. Garlickは半径方向にbasal poleを持つ管は半径方向に約 45° 傾いたクラックが生じ、クラックには滑らかな劈開面が見られて塑性不安定性でクラックが終結していると述べていて、

J. C. Wood は半径方向に45°傾いたクラックに枝分れが見られると述べている事である。

集合組織を重視するA. Garlick は, basal pole を軸方向に並べるように製造工程を調整すれば, 前もって存在するフープ引張り応力下でのSCC感受性を取り除くに違いない, それはフープ歪みがprism plane の滑りによって完全に順応されるからであると主張している。prism plane の滑りに伴って転位分布が変化するので, この転位が多くくのSCC系で重要と考えられる[10]。

J. C. Wood[7] は, 集合組織の違いによってクラック伝播方向が異なることから, A/C の低い値(basal pole が優先的に接線方向に向いていれば A/C の値は1より大きく, basal pole が優先的に半径方向に向いていれば A/C の値は1より小さい)に関しては, 破損時間がクラック経路の長さの増加に伴って増加する傾向にあるかも知れないので, クラック伝播速度が破損時間を支配するならば集合組織の効果も重要であると述べている。

4.4.3 その他の因子

軟鋼, SUSおよびA β 合金など粒内割れが支配的な水溶液中でのSCCでは, SCC感受性が結晶粒径の1/2乗に比例することが知られている[22]。I $_2$ -Zr合金SCC系について, J. C. Wood[5] がクサビ試験法で結晶粒径の効果を調べている。彼は, ジルカロイ-4とZr-2.5wt% Nb について試験したが, 結晶粒が大きくなるに伴ってよう素SCC感受性が増加する明確な傾向がなかったと報告している。

4.5 金属表面状態の効果

4.5.1 表面酸化膜の効果

ジルカロイ管の表面酸化被膜処理は, 通常空気を含む水蒸気中でオートクレーブを利用して行なわれる。このような処理では, 表面酸化膜の厚さは1 μ m前後である。内面をオートクレーブ処理したジルコニウム合金管がよう素SCCに対して有効であったと言う報告は見当たらない。A. Garlick[9] は, マンドレル試験法に於いて, 内面にオートクレーブ処理(酸化膜の厚さ=1 μ m)をしたジルカロイ-4管試料はこの処理をしなかった管試料と同じ挙動を示したと報告している。また, 同様の試験方法に於いて, 内外面をオートクレーブ処理したジルカロイ-2,-4も非オートクレーブ処理材と同様に割れ感受性を示した[10]。一方, J. G. Weinberg [11] は, よう素-不活性ガス内圧破断試験に於いて, ジルカロイ-4(78%冷間加工後stress relieved)の表面酸化膜がSCCに対して抵抗性を示したが, 他の管試料では表面酸化膜がSCC感受性を低める効果を示さなかったと報告している。これらの結果を図38, 39, 40に示す。

空气中で熱処理した場合に形成される酸化膜は合金組成によって異なり、SCC感受性も異なる。J. C. Wood [5] の報告によれば、空气中での熱処理（350℃、5700 hr）で形成されるZr-2.5wt%Nb 管表面の酸化膜は他のジルコニウム合金（ジルカロイ-2、-4、Zr-1.15wt%Cr-0.1wt%FeおよびOzhennite-0.5）管表面に形成される酸化膜と物理的特性が異なっている。Zr-2.5wt%Nb に形成された表面酸化膜は、厚さが10~45μmでbuff colourをしていて、SCCに対して抵抗性を示したが、他のジルコニウム合金に形成された表面酸化膜は、厚さが0.5~2.0μmで黒色をしていて、SCC感受性を示した。

4.5.2 コーティングの効果

J. C. Wood [5][12] は、ジルカロイ管表面にシロキサンを塗布すれば炉外でのよう素SCCに対して保護作用が見られた報告している。更に、彼は、グラファイト塗布もよう素SCCに対して有効（潤滑剤として作用する）かも知れないと述べている。シロキサン（厳密にはsilica-filled poly-dimethyl-siloxane）の腐食抑制効果は、成分中の水素がジルカロイ管中に固溶することにあると述べている。この解釈は、すでに4.1.3(2)で説明したように、ジルカロイ中に固溶した水素あるいは水素化物が存在するとよう素SCC感受性が低下することに関係している。

4.6 中性子照射量の影響

中性子照射量が約 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) 以下では、ジルカロイ管の応力緩和で残留応力が除去される結果、よう素SCC感受性が低くなることを4.2.3(2)で説明した。ここでは、中性子照射量が上記の値以上になった場合について説明する。

J. C. Wood [5][12] は、様々な照射環境で照射したジルコニウム合金管のよう素SCC試験（クサビ試験法）を実施した。これらの結果を表7に示す。UO₂燃料棒に使用したジルカロイ被覆管は、中性子フルエンスが $2.1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) 以上になるとバッチ間の差に関係なくSCC感受性を示した。また、UO₂燃料棒として同様の条件で照射した他の合金管も $5.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) 照射後よう素蒸気中でクラックが発生した。一方、乾燥空气中で照射したものは合金組成によって異なった結果を示した。すなわち、冷間加工後焼鈍したジルカロイおよびZr-1.15wt%Cr-0.1wt%Fe試料は $6.1 \sim 7.2 \times 10^{24}$ および $9.8 \sim 1.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) 照射した後でもよう素蒸気中で割れに対して抵抗を示し、照射前にβ-熱処理した試料は割れ感受性を示した。また、Zr-2.5wt%Nb 試料は、照射前の熱処理に関係なく、空气中で $6.1 \sim 7.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ および $9.8 \sim 1.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) 照射した後でよう素蒸気中で容易にクラックが発

生した（この合金は、非照射条件ではS C Cに対して特別に抵抗性を示し、空气中で形成される酸化膜も他の合金に形成される酸化膜よりもS C Cに対して抵抗性を示した）。

このように、高速中性子照射量が約 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以上になると、ジルコニウム合金のよう素S C C感受性が高くなる。この現象は、中性子照射に伴うジルコニウム合金の機械的性質と表面酸化膜の変化に関係しているかも知れない[5]。

A. Garlick [7] は、 I_2 -Zr合金S C C感受性の高速中性子照射量依存性は照射硬化に関係しているとして、流れ応力 (flow stress) あるいは破断靱性 (fracture toughness) の変化からも予想できると述べている。たとえば、ジルカロイの流れ応力の増加は大部分が 10^{24} n/m^2 (高速) 以前に起こり、その後は $1.4 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ (高速) までは照射によって低下し、その後飽和に達した。

一方、J. C. Wood [5] は、ジルカロイのよう素S C C感受性の照射量依存性が降伏強度の変化に一致していると述べている（ジルカロイ-2の 280°C に於ける降伏強度の変化： $0.5 \sim 2.0 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ で5.5%の増加、 $2.0 \sim 3.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ で17%の増加[23]）。

このように、炉内よう素S C C感受性の増加は、応力因子のみに着目すれば、照射初期段階に発生すると思われる。典型的な水炉では100 full power days 以内にSCCが生じると思われる[17]。

5. I₂-Zr合金SCCの機構

応力腐食が生じる前に、合金内に感受性を有する金属学的構造、持続した応力および（緩やかな）腐食性環境が結びついた何かが必要ならなければならない。

5.1 炉外SCC機構

一般に、I₂-Zr合金系SCCでは、溶液中のSCCに関して考えられている金属の電気化学的反応による溶解説は当てはまらないと考えられている。

J. C. Wood [12]は、延性合金にクラックが発生する場合に、よう素の存在で大きく変化する破断のパラメータは表面エネルギー γ であると述べている。この γ に関して、次の2つの機構が考えられる。

- 1) クラック先端のI₂-Zr反応は、中間に比較的弱いZr-I-Zr結合を形成することにより、Zr-Zr結合を切断するのに必要なエネルギーを低下させる。
- 2) よう素原子がクラック先端付近から局所的に拡散して転位をピン止めし、クラック先方の塑性仕事を防止する。こうして、表面エネルギーが減少する。

また、彼は、クラック伝播速度はクラック先端領域のよう素原子のZr中への拡散速度か、あるいはI₂-Zr反応の反応過程(Kinetics)のどちらかの函数であると述べている。最近の彼の報告[26]によれば、金属表面でよう化物を形成することよりも単によう素元素が金属表面に物理吸着することによりZr-Zr間結合力を弱め、特にクラック先端によう素元素が吸着すれば、クラックの伝播を助けるように働く。彼は更に、クラックの核生成は化学的あるいは機械的作用により表面酸化膜が破れた箇所が発生するのではないかと述べている。

J. G. Weinberg [11]は、I₂-Zr合金SCCに関しては、uhlig et al. [24]の“stress-sorption cracking”モデルがうまく当てはまると述べている。このモデルは表面エネルギー低下説とよく似ていて、金属内部の歪みエネルギーを初期のクラック領域の表面エネルギーと関係づけるクラック発生に関する単純化したGriffith criteriaと関連している。この理論では、溶質の拡散には転位が必要となる。すなわち、転位がクラックの表面に現われると、これらの転位はよう素原子の吸収が起こり得る場所として作用する。従って、応力が高くなれば、元素を吸収する移動可能な表面欠陥密度が高くなり、クラックの始まりと伝播が遅くなる。

A. Garlick [7]は、I₂-Zr合金系のクラックの発生は、最初は機械的性質を持っていて、その過程は金属原子の除去による割れ(fissuring)よりはむしろ真の割れ(true cracking)であると述べている。その理由として、1) クラック発生が作用応力に著しく依存していて、SCCの閾値が0.2%耐力に一致していること、2) 劈開面が現われること、3) stress

relieved 材の破断に溝領域が関係していること、を挙げている。よう素の主要な役割は、クラック先端の劈開中に直接入り込むのではなく、高いせん断応力領域およびクラック先端の重度に変形した領域で高エネルギーのジルコニウム原子が反応することによって、鋭いクラック形状を確保することである。もし、鋭い形状が保たれれば、クラック先端の応力強度は、適当な方向性を有する結晶粒内の劈開に関する条件がせん断応力が最大のクラック先端ではなく最大3軸引張り応力領域 `decohesion nuclave` 中のクラック先方のある距離で満足される場合に相当する。更に、クラック先方に水素が存在して、この水素が decohesion nuclave 中に拡散して表面エネルギーが低下すれば、劈開が更に促進される。彼は、また、腐食の役割は、クラックの成長に対する障害物を取り除いて更に破断を促進させるために発作的に引き金を引くことであるかも知れないと述べている [10]。もちろん彼も、機械的破壊が様相を強く呈する過程に於いても、環境と開口中のクラックとの反応で表面エネルギーが低下して破断に導く可能性も考えなければならぬと述べている。

5.2 炉内 SCC の機構

破損燃料ピンの破断形態や歪み（あるいは歪み速度）が炉外よう素 SCC 実験で得られる結果と似た点があることから、炉内でもよう素 SCC が生じるという報告は幾例かある。よう素は確かに abundant FP であるから、十分に蓄積されれば SCC が発生する可能性がある。

S. Aas et al. [6] は、J. C. Wood [7]、A. Garlick [10] および S. Aas et al. 自らの炉外実験の燃料ピン破損に対する妥当性は不明確であると述べ、1つの困難な点は、炉内で生じたクラックは SCC のように見え、一方、真に SCC が原因となって生じた炉外での破損は SCC のように見えない事であると述べている。この意見は、果たして炉内で SCC が生じるかどうかという問題に対して、この方面の研究の現状を象徴しているように思われる。

以下に、炉内でよう素 SCC 破損が発生するという立場に立って、SCC 機構を説明する。

まず、よう素濃度の観点から見た場合の A. Garlick [9] によるよう素 SCC 破損の説明を紹介する。平均して一定の照射条件下では、 UO_2 からの FP よう素逸出は定常速度で続く。燃料ピン内部によう素蒸気が高濃度に蓄積すれば、よう化セシウムのような安定なよう化物の生成によってよう素の蓄積が抑えられるかも知れない。ただし、大抵の低出力ピン（中心温度 $< 1000^\circ C$ ）内ではよう化セシウム（融点 $1280^\circ C$ ）がよう素源とみなされるが、水炉燃料の大部分は $500^\circ C$ よりも十分高い温度で運転されるので、 UO_2 とよう化セシウムが接触して解離し、よう素のみが漏れ出るかも知れない。この場合は、よう素と希ガスの漏れ率は同じオーダーに違いないと思われる。燃料ピンの出力が定常出力後に上昇すれば FP 逸出

がわずかの間に起こり、漏れの程度は低出力で保持された燃焼度および出力上昇の厳しさに依存する。出力上昇すれば燃料温度が上がり、燃料の熱膨張の結果被覆管にフープ引張り応力が必然的に発生する。この時、燃料ピン自由空間に十分な濃度のよう素蒸気が存在すれば、このような条件が破損に導くと期待される。

A. Garlick [17] は、また、幾つかの S C C 系ではクラックスが見られる歪み速度の臨界範囲が存在し上限を越えれば S C C が延性破断に置き換えられるという R. N. Parkins [25] の報告を適用して、この事が I_2-Zr 合金系に関しても正しいとすれば、この臨界範囲外で運転することによって出力上昇中の S C C 破損を避けることができるのに違いないと述べている。すなわち、燃料と被覆管の接触を取り除くために出力を少し下げ、次に急激に大きな出力上昇を行えば、最高出力に達するまで高歪み速度条件が確保され、その出力ランプに於ける臨界範囲内の歪み速度に於ける照射期間を最小にできる。このとき、破損限界は燃料クラックに対面する被覆管の局所的な肉厚減少に置き換えられる。

以上の観点から、A. Garlick は、S C C の破損限界が次の因子で置き換えられると述べている。

- 1) 速い出力上昇中の燃料ピン内に於けるよう素分圧の蓄積速度
- 2) 遅い出力上昇中に被覆管が 0.2 % 耐力レベルで歪みを受ける全期間

J. C. Wood [8] の報告によれば、ゆっくりと出力上昇させた燃料バンドルの破損燃料ピンは、よう素 S C C に典型的な粒内クラックが見られ、歪み速度も炉外 S C C が発生した $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1} (ks)^{-1}$ に対応した。歪み速度とクラックモードの関係を 図 3.5 に示したが、大きな点 A と B が破損燃料ピンを示している。

J. C. Wood [7] は、出力サイクル後の被覆管の応力緩和速度および燃料から漏れ出るフリーなよう素の量は十分には解っていないとしながらも、過渡状態でない場合によるよう素濃度が非常に高くなった状態に於ける S C C 機構について説明している。応力腐食の目的に適したよう素の経済的な使用法は、Van Arkel-de Boer によって示されたサイクルに似ている。従って、よう素がジルコニウムと反応して ZrI_2 のような塊状よう化物を形成し、それが温度勾配に逆って化学ポテンシャルの低い領域に移動すると仮定する。よう化物は熱的に解離できるし、酸素と反応してよう素を逸出させることもできる。特に、上記サイクルが被覆管クラックの中で起これば、よう素の拡散距離は極端に小さくなり、ジルコニウム酸化物がクラック壁に付着し、クラック壁を受身にしてクラック先端でよう素腐食が集中し表面エネルギーが低下する。図 4.1 に模式図を示す。

6. あとがき

I₂-Zr 合金SCCに関する文献調査を行ない、主に影響因子を中心としてまとめた。炉内SCC破損の実態が今だ十分に理解されていないので、これから炉外実験を始める場合に、本報告が何らかの参考になるものと思う。

炉外実験から以下に述べることが明らかになった。

- 1) SCCが発生するには、ある臨界応力とある範囲のよう素濃度が必要である。
- 2) SCC感受性は、金属の材質や温度によって強く影響される。
- 3) 負荷応力状態や歪み速度もSCC発生に影響を及ぼす。
- 4) 高速中性子照射はSCC感受性に強い影響を及ぼし、炉外での対SCC有効性はなくなるように思われる。

ジルカロイ被覆燃料棒の安全性評価に関して、よう素SCCも重要に思われるが、この方面の研究はもう少し炉内条件を満たす必要があるように思われる。

7. 参 考 文 献

- [1] B. Weidembaum: GEAP-3771-10 (Oct. 15, 1963)
GEAP-3771-12 (Apr. 15, 1964)
- [2] H. S. Rosenbaum, et al. : Interaction of Iodine with Zircaloy-2, GEAP-5100-5 (Jan. 1966).
- [3] H. S. Rosenbaum: The Interaction of Iodine with Zircaloy-2, Electrochemical Technology, 4 (3-4) (1966) 153-156.
- [4] K. Viedem & L. Lunde: Fuel Element Failures Caused by Iodine Stress Corrosion, Trans. ANS, 20, (1975) 231 - 232.
- [5] J. C. Wood: Interactions between Stressed Zirconium Alloys and Iodine at 300°C, Nucl. Tech., 23 (1974) 63 - 79.
- [6] A. Aas, et al. : Fuel Failures by Over Power Ramps, BNES Conf. of Nucl. Fuel Performance, Paper 55 (1975).
- [7] J. C. Wood: Factors Affecting Stress Corrosion Cracking of Zircaloy, J. Nucl. Mat., 45 (1972/73) 105-122.
- [8] J. C. Wood & I. M. London: Effects of Strain Rate on the Iodine-Induced Cracking of Zircaloy under Localized Stress Conditions, Trans. ANS, 20 (1975) 105-106.
- [9] A. Garlick: Stress Corrosion Cracking of Zirconium Alloys in Iodine Vapour, BNES Conf. on Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, Paper 3 (1971).
- [10] A. Garlick & P. D. Woffenden: Fracture of Zirconium Alloys in Iodine Vapour, J. Nucl. Mat., 41 (1971) 274-292.
- [11] J. G. Weinberg: Iodine Stress Corrosion Cracking of Zircaloy-4 Tubing, WAPD-TM-1048 (1974).
- [12] J. C. Wood: Interactions between Stressed Zirconium Alloys and Iodine at 300°C, Trans. ANS, 17 (1973) 197-198.
- [13] J. D. Fast: Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 239 (1938) 145.
- [14] J. C. M. Li, et al. : The Thermodynamics of Stressed Solids, Zeits. für Physik Chemie Neul. Folge, 49 (1966) 271.
- [15] M. R. Louthan, Jr. & C. L. Angerman: Thermodynamical Effects on Hydride Precipitation in Zircaloy-2, Met. Trans., 4 (1973) 1763.
- [16] H. L. Logan et al.: ASTM, STP 397 (Amer. Soc. for Testing Materials, 1965) P.215.
- [17] A. Garlick: Fracture of Zircaloy Cladding under Simulated power Conditions, J. Nucl. Mat., 49 (1973/74) 209-224.
- [18] G. Ostberg: Aktiebolaget Atmenergi Report S-406 (1969).
- [19] 宇根勝己 : 日本原子力学会予稿 (II). (昭和50年秋の分科会) G1, P. 47

- [20] 下平三郎 : 合金の応力腐食割れ, 日本金属学会会報,
第14巻第11号 (1975) 811 - 826
- [21] J. R. MacEwan et al.: Paper 158 to The Fourth Geneva Conference
(1971).
- [22] J. A. Donovan: Metallurgy of Stress Corrosion Cracking, DP-MS-75-36
(1975).
- [23] A. L. Bement, et al.: : Effects of Neutron Irradiation on the Flow
and Fracture Behavior of Zircaloy-2, ASTM-STP380 (1964) P.372.
- [24] H. H. Uhlig: New Perspectives in The Stress-Corrosion Problem, in
Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture, T.N. Rhodin, Ed.,
P.1-28, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
- [25] R. N. Parkins: Metallurgical Reviews, 9 (1964) 240.
- [26] J. C. Wood, et al.: Environmentally Induced Fracture of Zircaloy by
Iodine and Cesium: The Effects of Strain Rate, Localized Stresses
and Temperature, J. Nucl. Mat., 57 (1975) 155-179.

8. 図 お よ び 表

8. 1 図

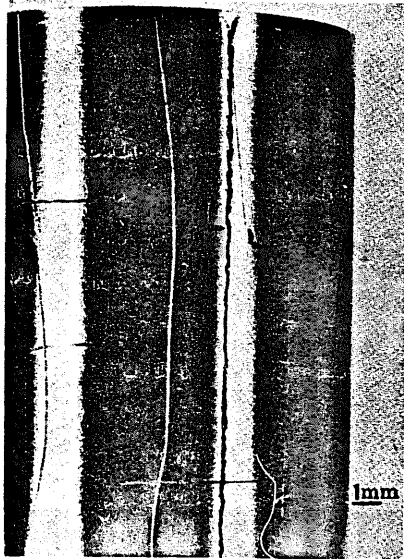


図 1 Zircaloy-2 tube stressed over a mandrel and exposed to 0.4 torr I_2 at 400°C for 3.25 hr. Both brittle and ductile characteristics of the crack can be seen.

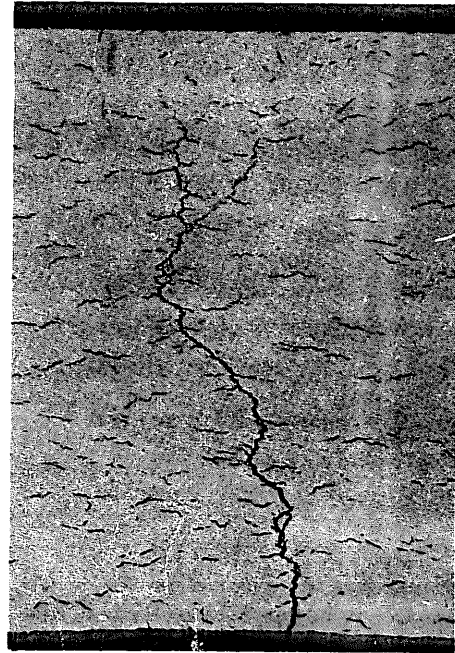


図 2 Transverse section through stress-corrosion crack (X150)

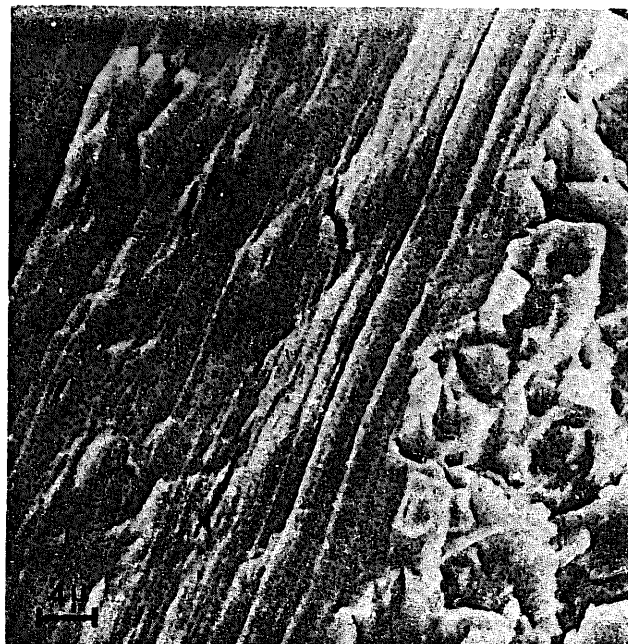


図 3 Fully-annealed Zircaloy tube after rapid failure under iodine-gas pressurisation showing numerous crack initiation sites at bore.

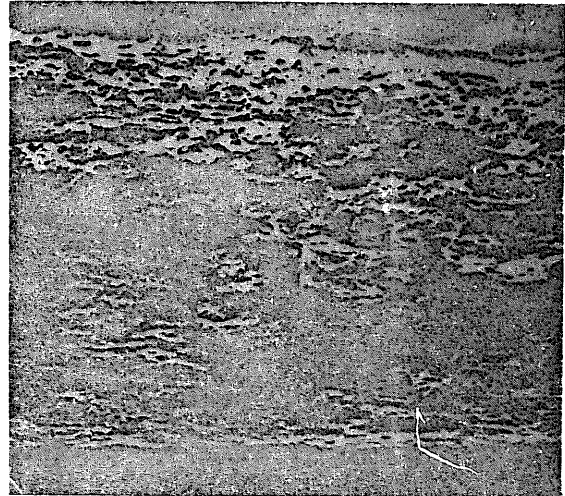
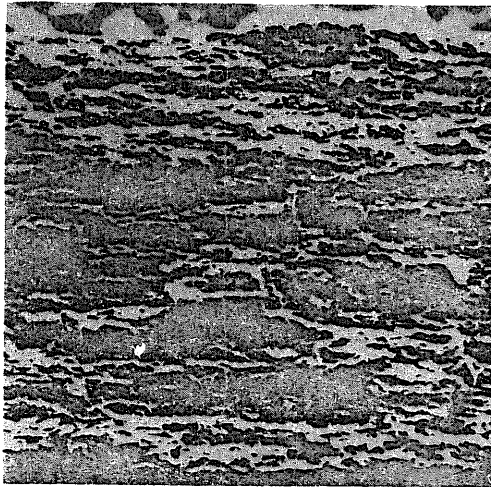
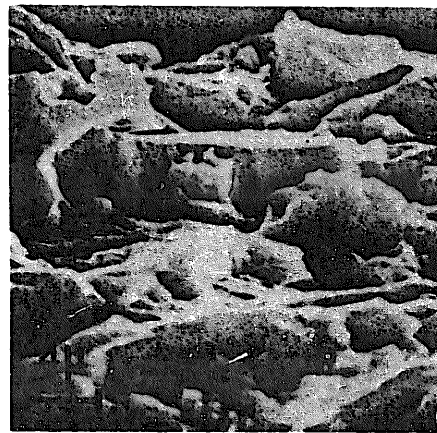
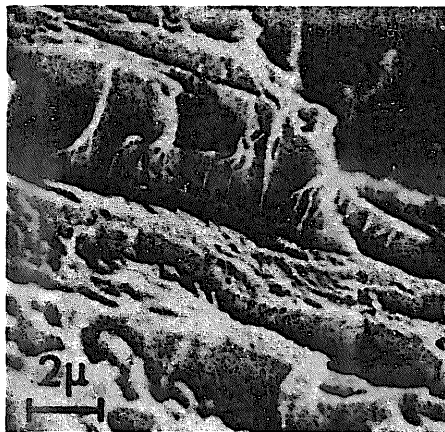


图 4 Fracture surface of Zircaloy
(X100)

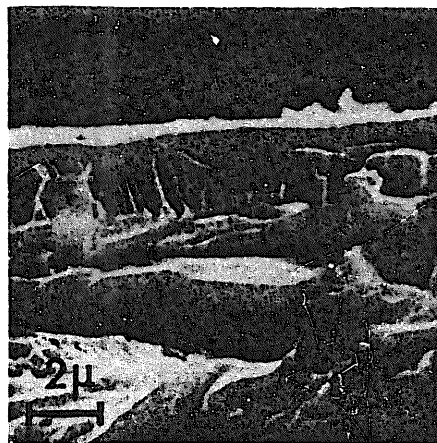
(a) subjected to iodine stress-corrosion test

(b) from a failed fuel pin



(a)

(b)



(c)

图 5 Zircaloy fracture surfaces, (a) From laboratory scc test on tube-reduced cladding, (b) From laboratory scc test on cold-drawn cladding, (c) In-reactor failure of pin with tube-reduced cladding. (All in 440°C, 4h stress-relieved condition.)

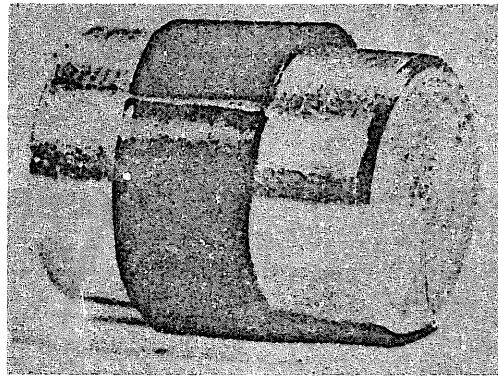
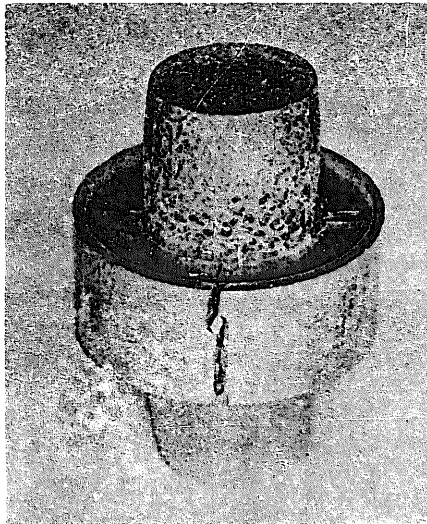
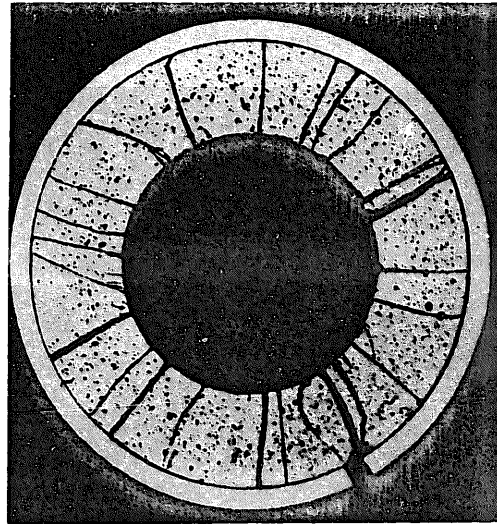


図6 Typical fracture in Zircaloy ring after iodine stress-corrosion test (X3)



(a)



(b)

図7 Fracture of Zr-2 1/2% Nb tube in iodine vapour at 340°C after prestraining at room temperature by compression of a steel plug inside the UO₂ annulus, (a) General view, × 2.7, (b) Section through fracture, × 4.5.

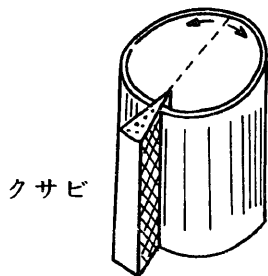


図8 クサビ試験法の模型図

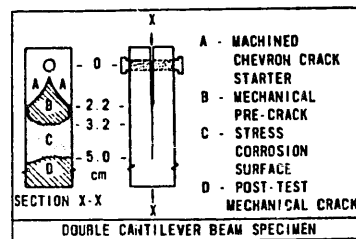


図9 DCB (Double Cantilever Beam)法の模型図

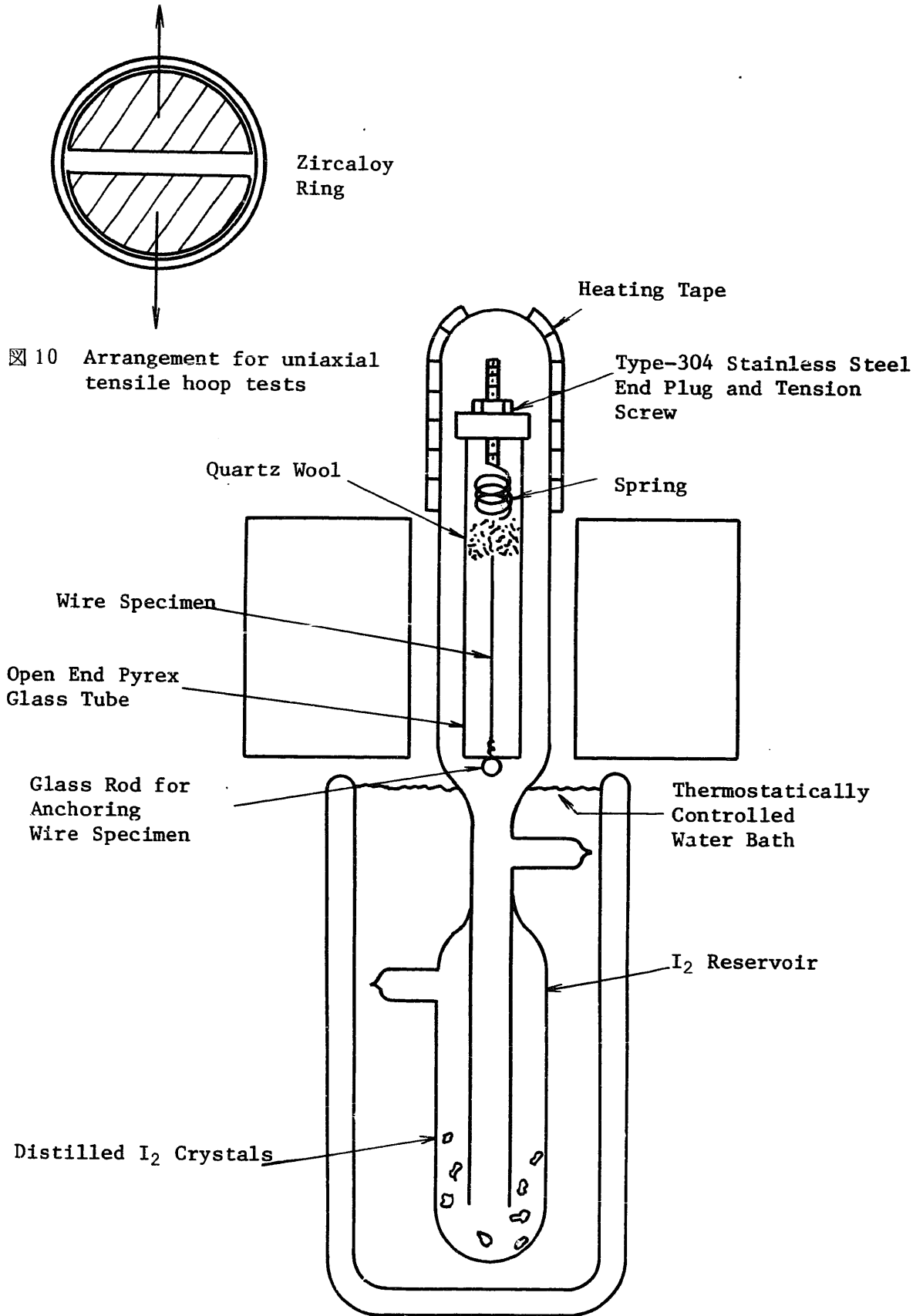
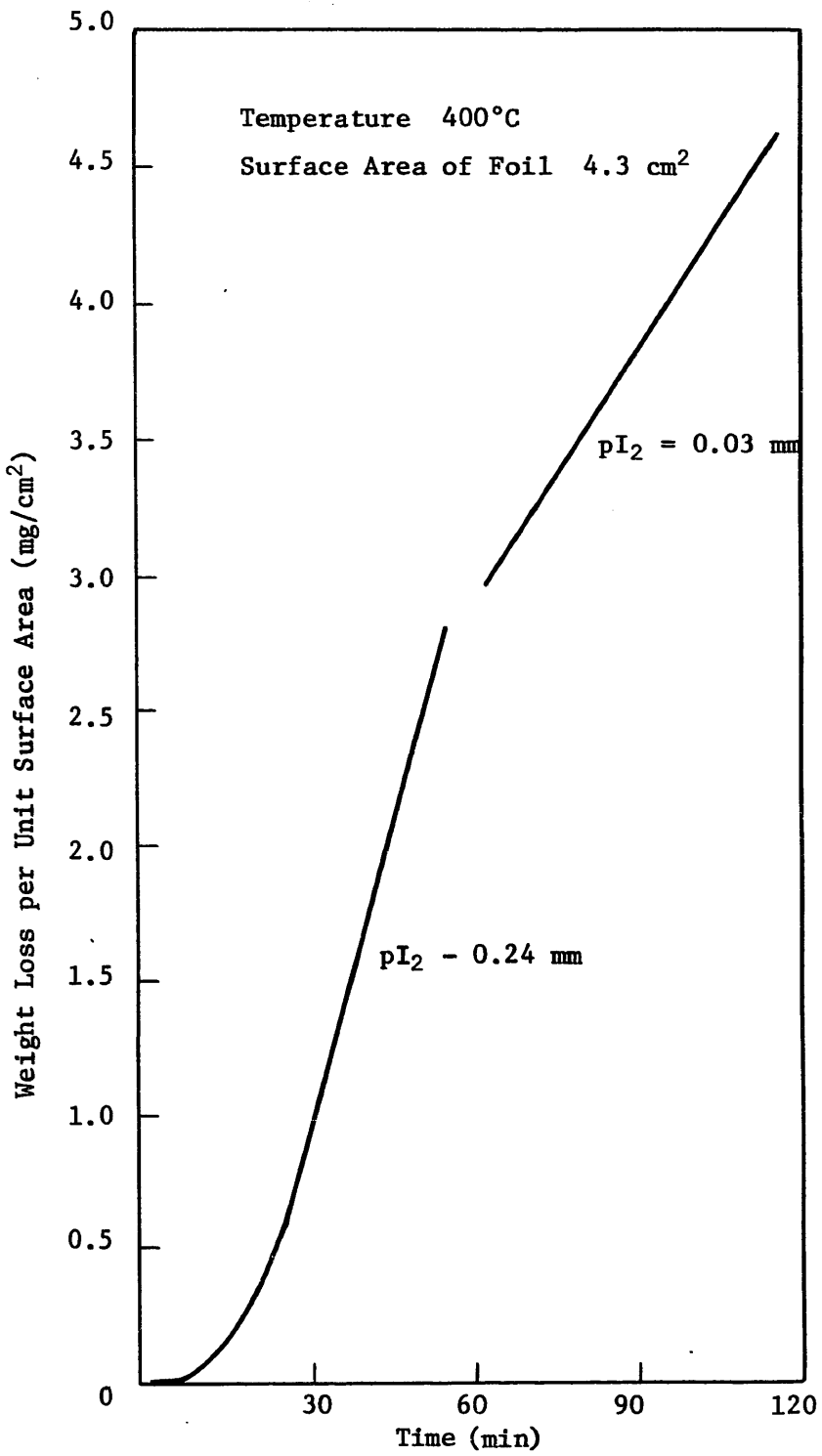
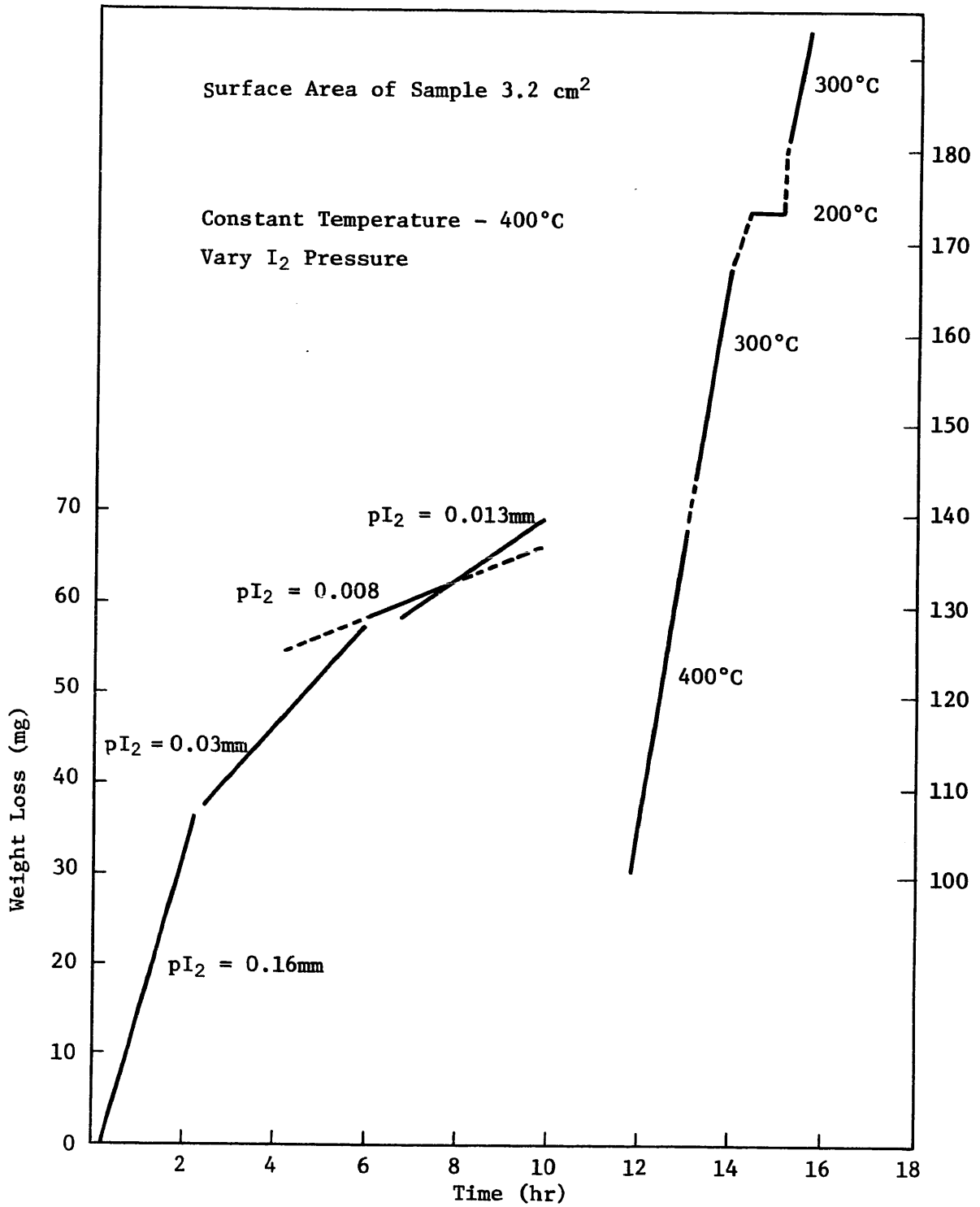


Fig. 10 Arrangement for uniaxial tensile hoop tests

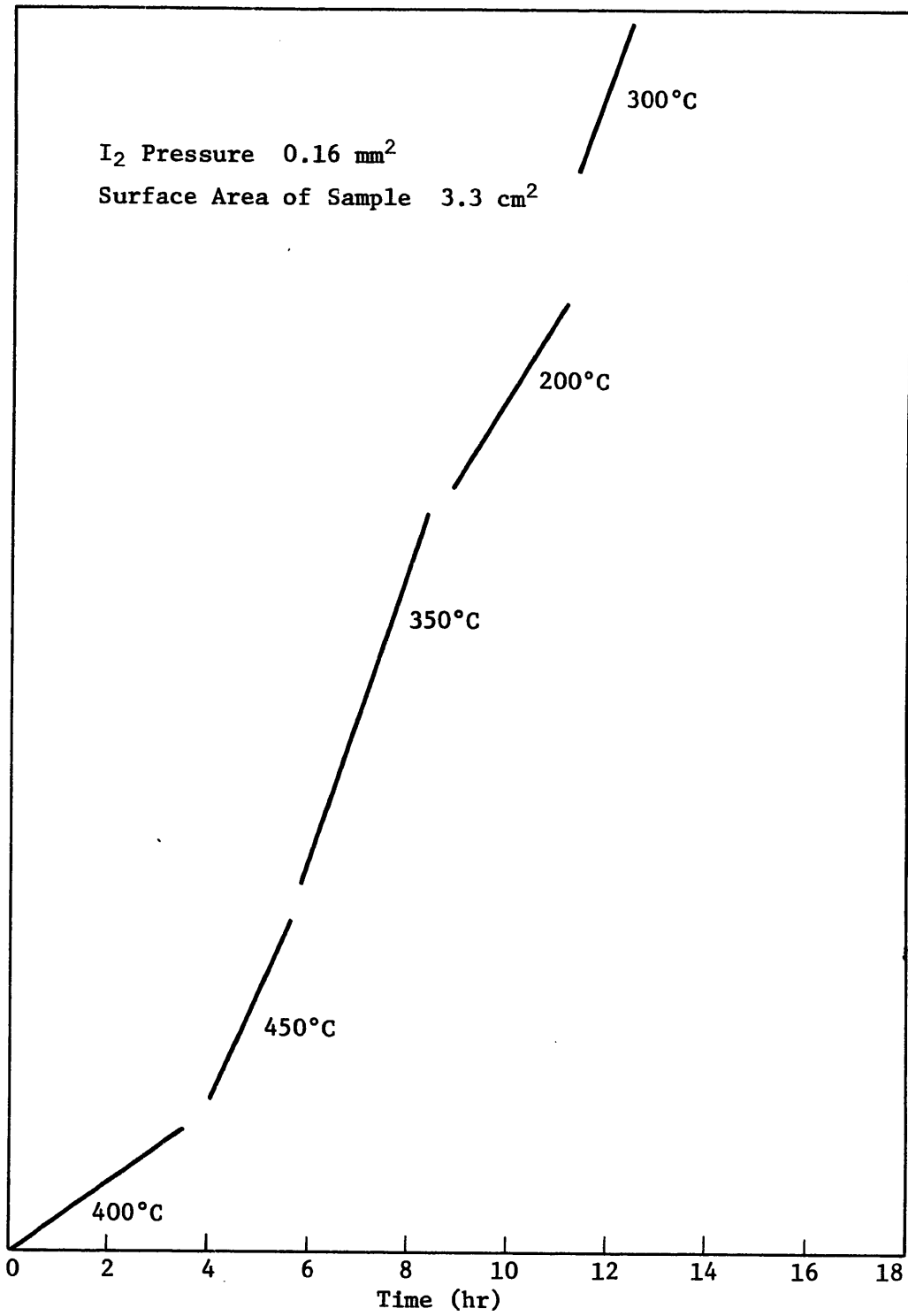
Fig. 11 I₂ Reservoir Held at 60°C Heating Tape was used to Prevent Condensation of I₂; The Reservoir was the Coldest Part of the System



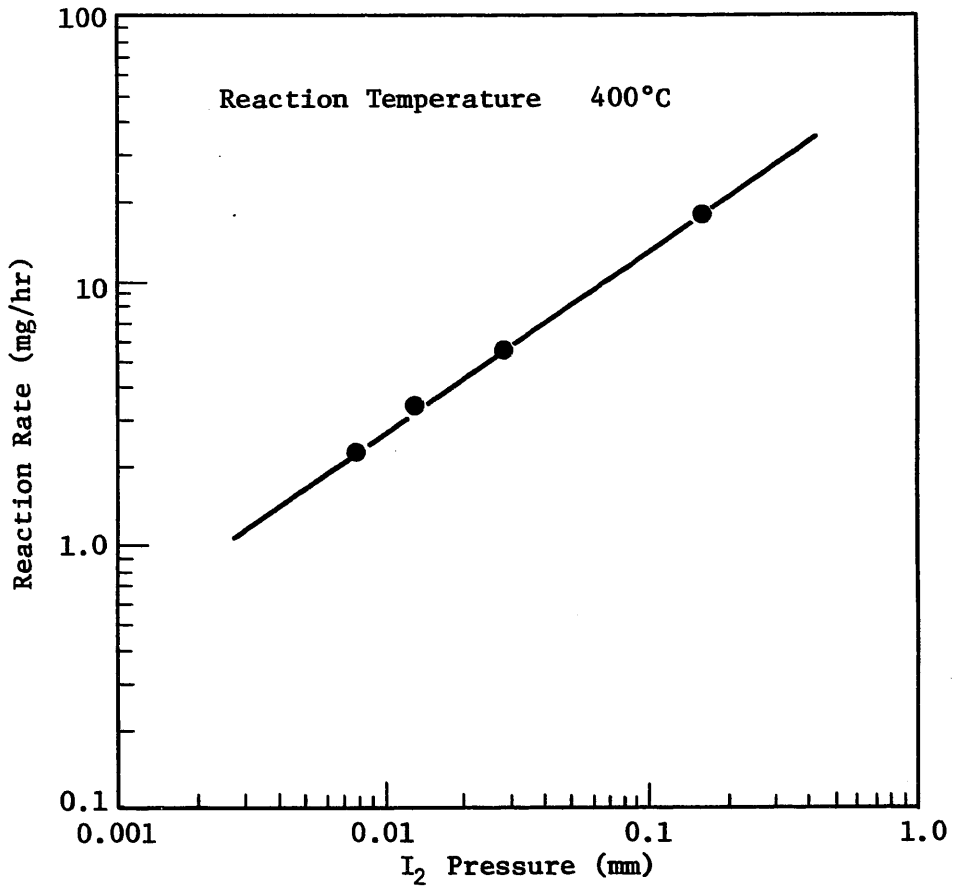
⊠ 12 Reaction of I₂ with Zirconium Foil



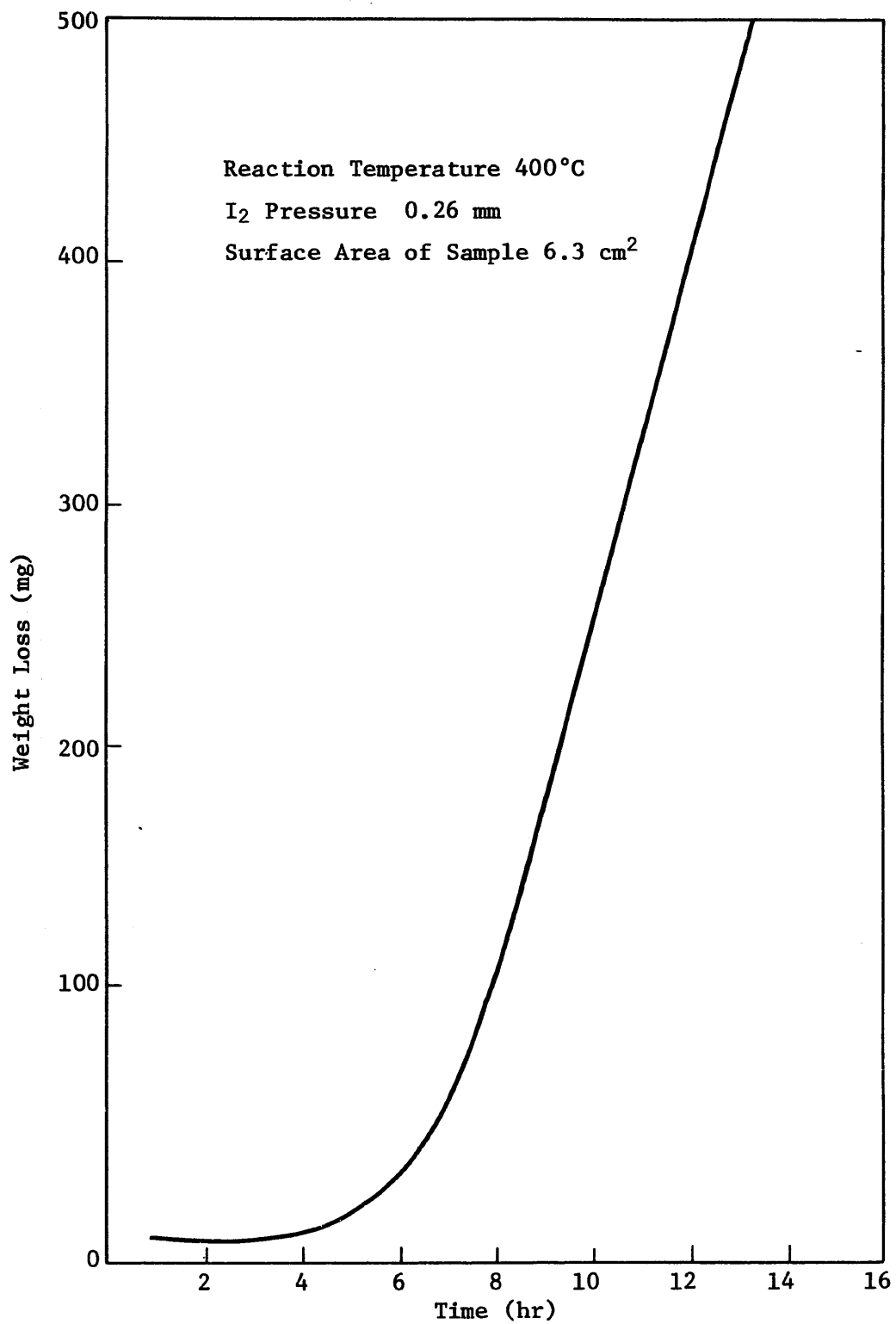
⊠ 13 Reaction of I₂ with Vacuum-Annealed Zircaloy Tubing



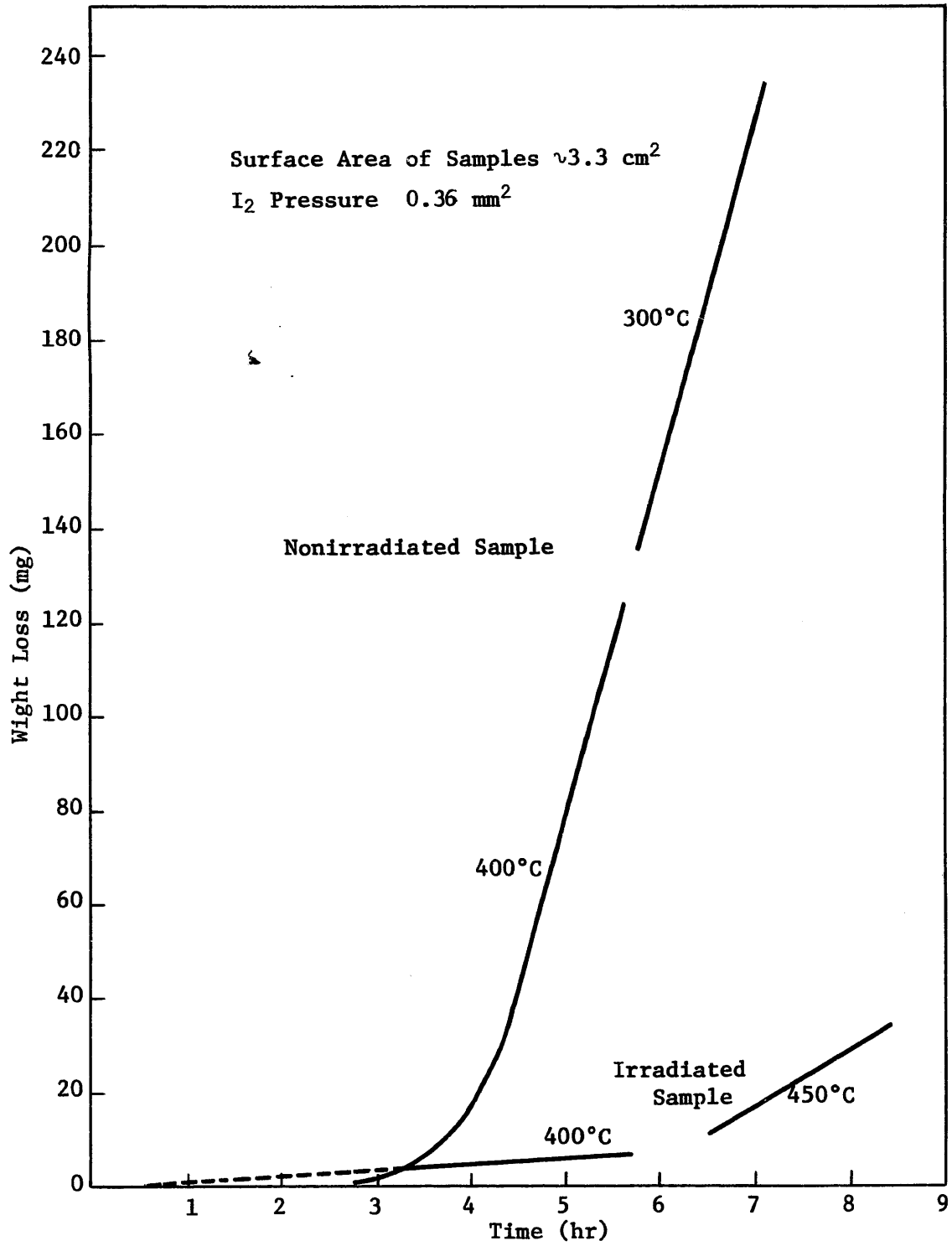
⊠ 14 Reaction of I₂ with vacuum-annealed Zircaloy-2 tubing at 0.16 Torr I₂



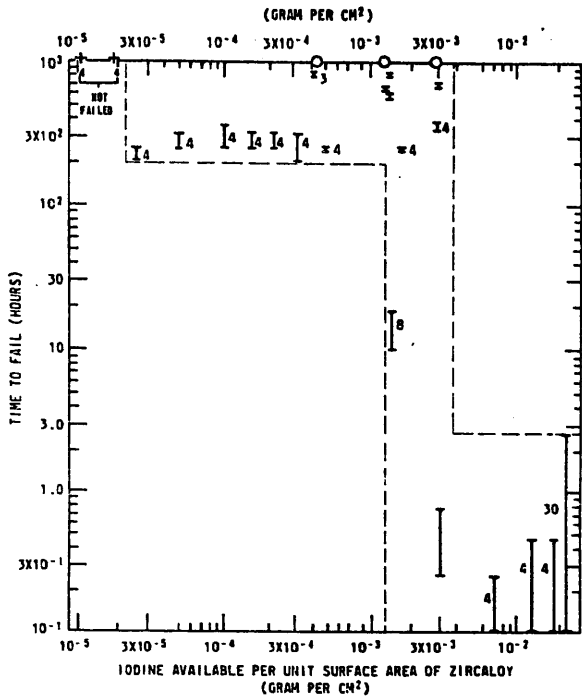
⊠ 15 Reaction rate as a function of I₂ pressure



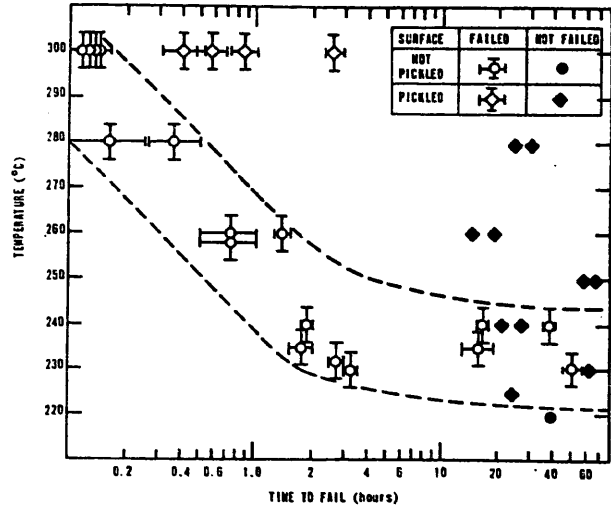
⊠ 16 Reaction of I₂ with Autoclaved Zircaloy-2 Tubing



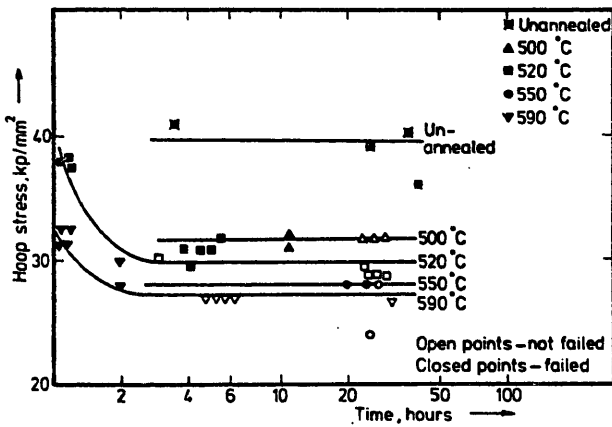
⊠ 17 Comparison of reactions of irradiated zircaloy-2 cladding and unirradiated zircaloy-2 tubing



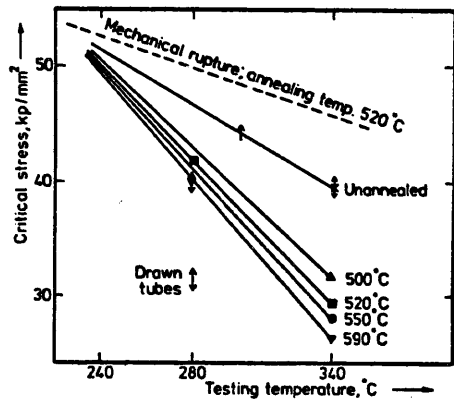
18 Dependence of time to failure on iodine concentration for Butch 1 Zircaloy stressed initially to $310 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2}$.



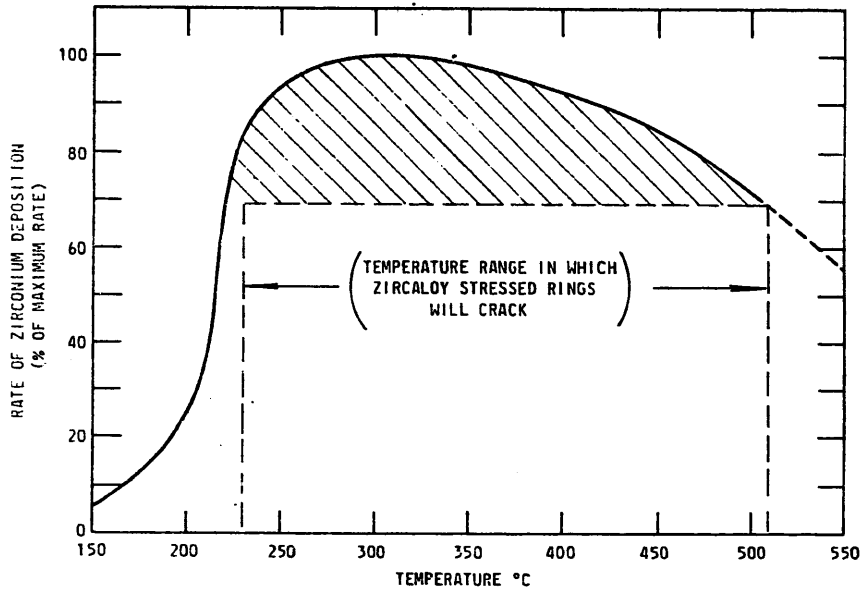
19 Variation of time to fail with temperature of Butch 1 Zircaloy rings. They were stressed to $310 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2}$ with enough iodine for $3 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ Zircaloy surface.



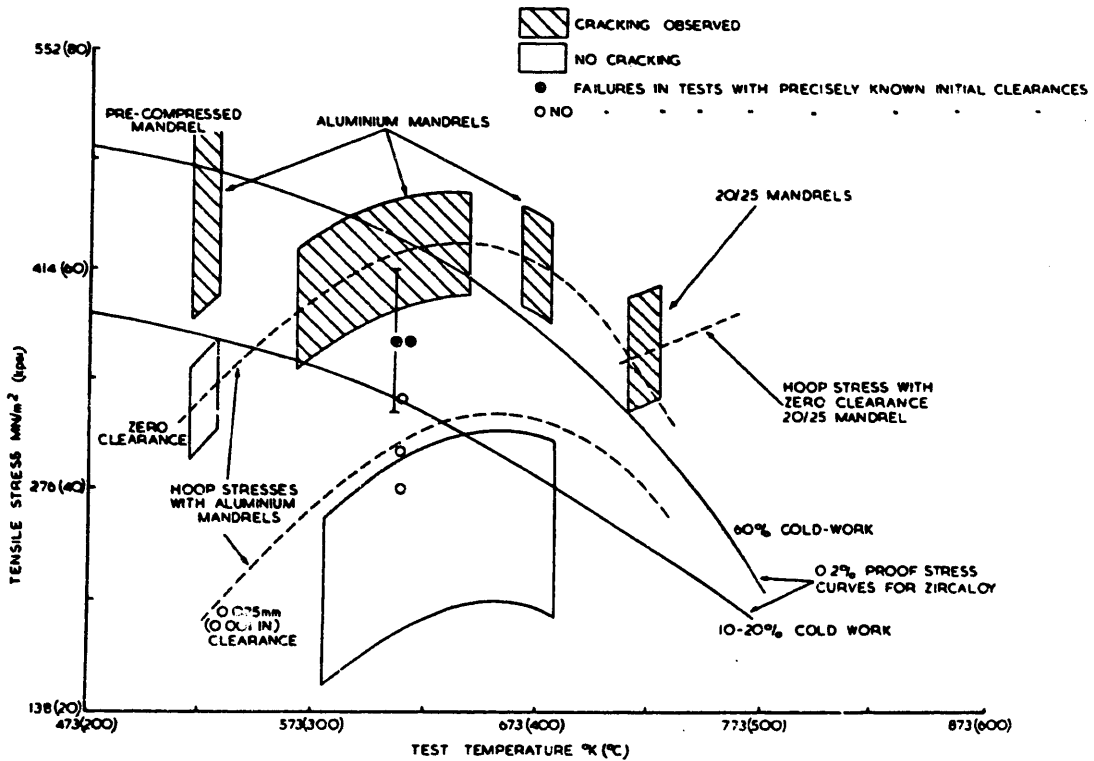
20 (a) Time to failure as function of stress



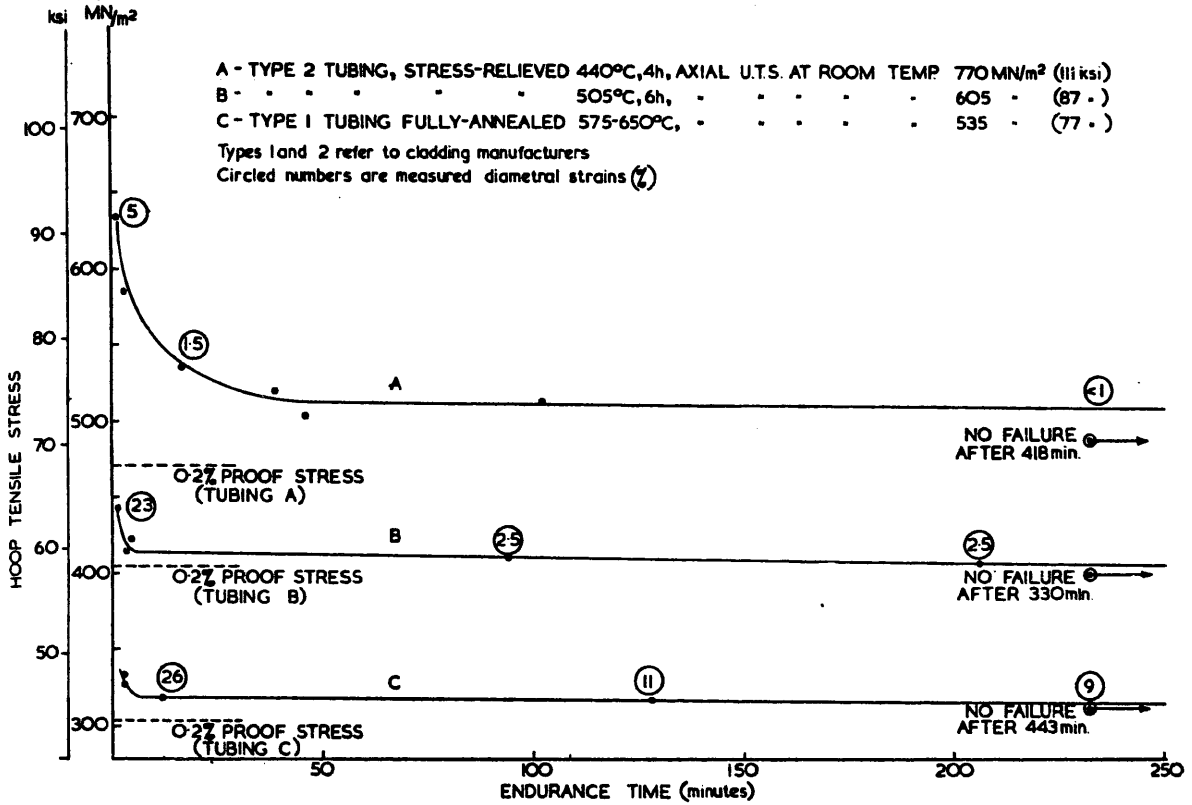
(b) Critical stress as function of temperature



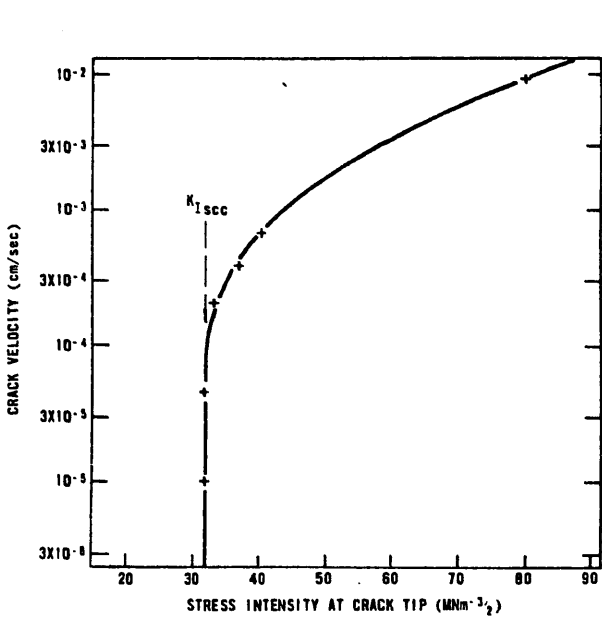
21 Rate of zirconium deposition versus the temperature of the crude zirconium - in refining by the Van Arkel process (after Fast).



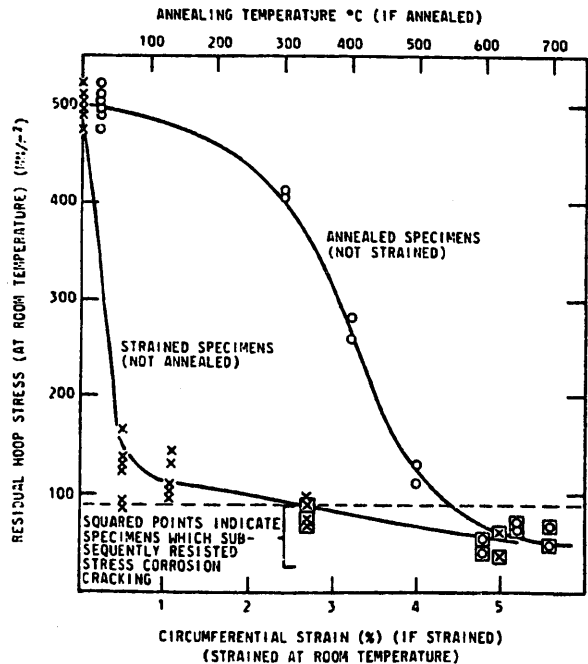
22 Calculated hoop stresses at which stress-corrosion cracking was observed in Zircaloy (713K (440°C) 5h stress-relieved condition)



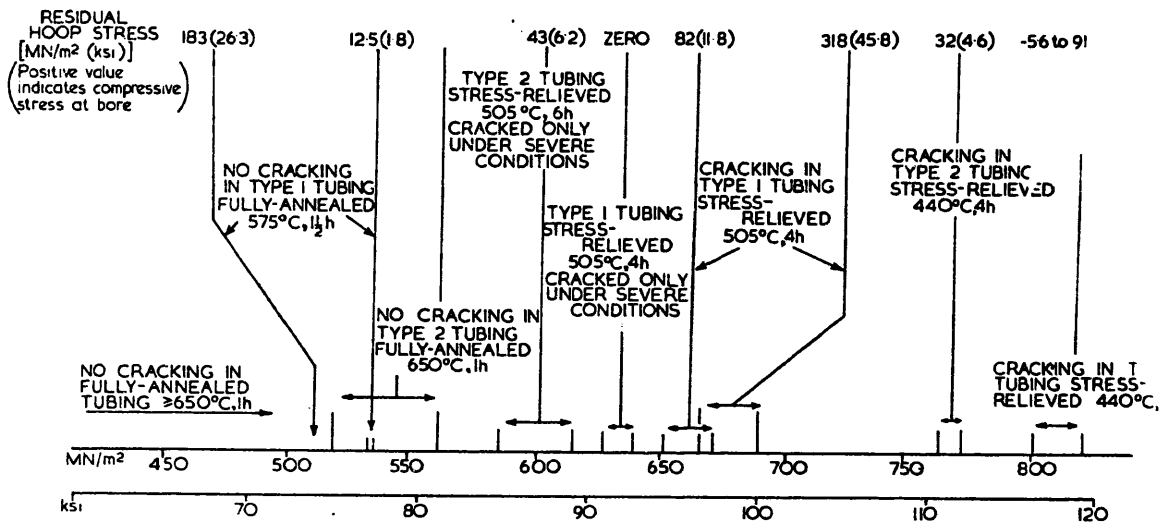
23 Endurance curves for unirradiated Zircaloy tubing internally pressurised with iodine at 330°C.



24 Stress dependence of stress corrosion crack velocity in a double cantilever beam specimen exposed to iodine vapour at 300°C. (I₂ vapor pressure originally 1.0 atm).

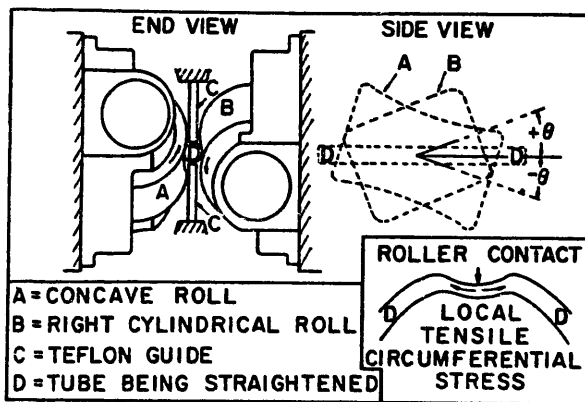


25 Showing that removal of residual stress increases the stress corrosion resistance of Batch 1 Zircaloy rings.



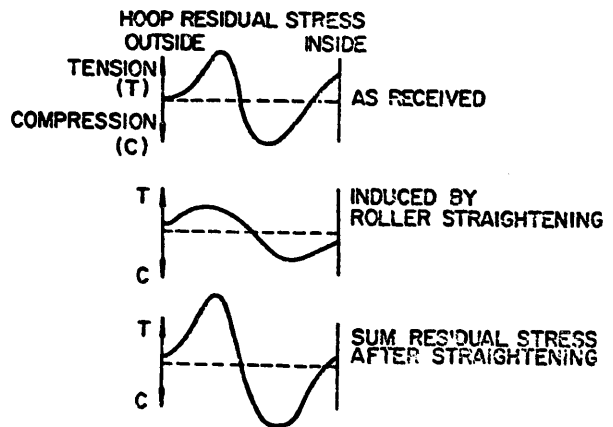
⊠ 26

Stress-corrosion cracking susceptibility versus strength and residual hoop stress for unirradiated Zircaloy made by tube reduction (types 1 and 2 refer to cladding manufacturers).



⊠ 27

Principle of tube straightening machine. (Inset explains how tube diameters increase during straightening)



⊠ 28

Residual hoop stresses in Batch 1 cold drawn tubing before and after roller straightening. The tensile residual stress at the inside surface is reduced and the net residual hoop stress (bending moment) is increased.

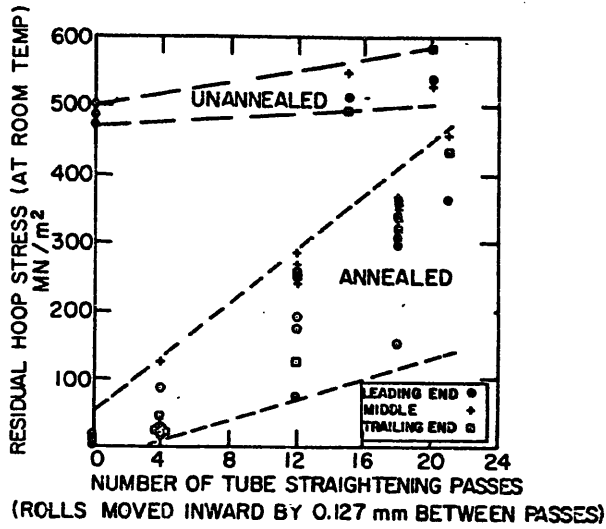


Figure 29

Buildup of residual hoop stresses during straightening.

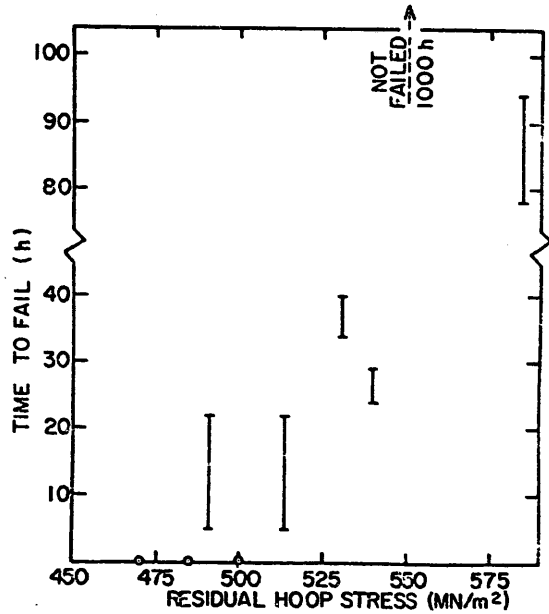


Figure 30

Increase of time to failure of unannealed tubes with residual stresses induced by roller straightening. Batch 1 cold drawn tubing was stressed to yield point and exposed to 20 mg I₂/cm² Zr at 300°C. The points close to the lower abscissa represent rings from nonstraightened tubes that failed within 0.5 h.

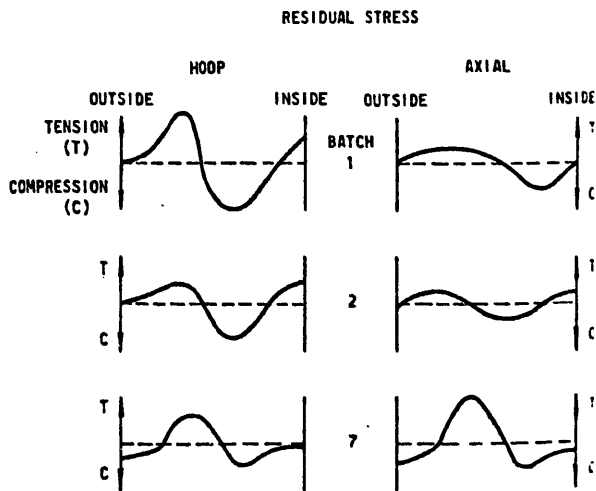


Figure 31

Sketches of residual stress configurations in Zircaloy tubes.

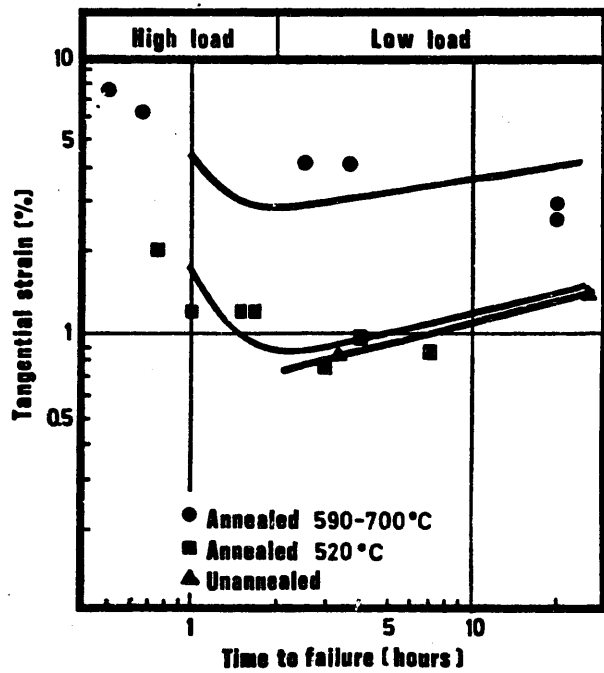


Figure 32

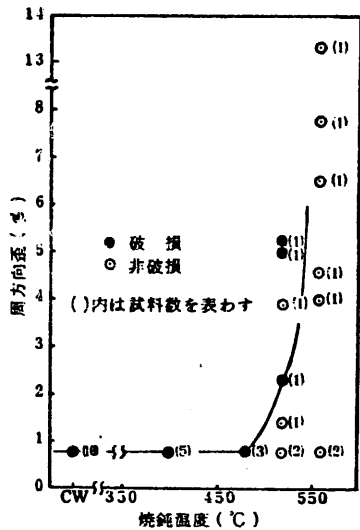


図 33 破断歪に対する焼鈍温度の影響

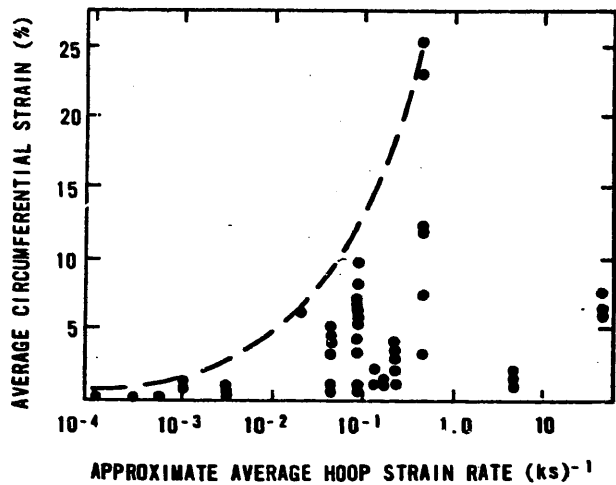


図 34 The wide range of strains to failure of Zircaloy tubes, and a decreasing trend of the maxima, with decreasing strain rate, that occurred due to localized stresses and iodine vapor.

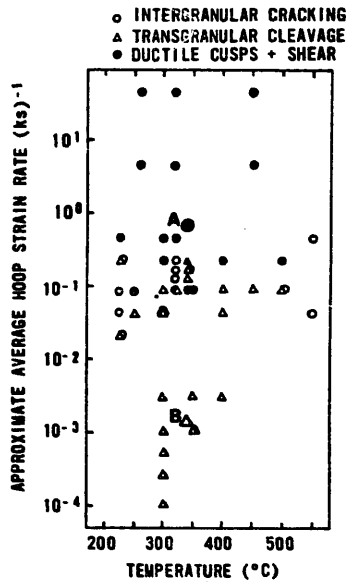


図 35

Results of scanning electron microscopy showing the strain rate dependence of the principal modes of fracture of Zircaloy under the effects of iodine and stress. (Small points represent laboratory tests, large points A, B represent fuel-element sheath fractures.) Point a represents fracture of an element (burnup 3100 MWd/MT) moved at 7.8×10^{-1} kW/(ft sec) from 6.2 to 18.0 kW/ft. Point B represents fracture of an element (burnup 500 MWd/MT) moved at 9.4×10^{-4} kW/(ft sec) from 13.2 to 17.2 kW/ft. Corresponding strain rates were deduced from measured sheath strains and times taken for the power increases.

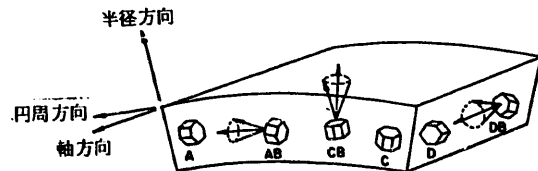
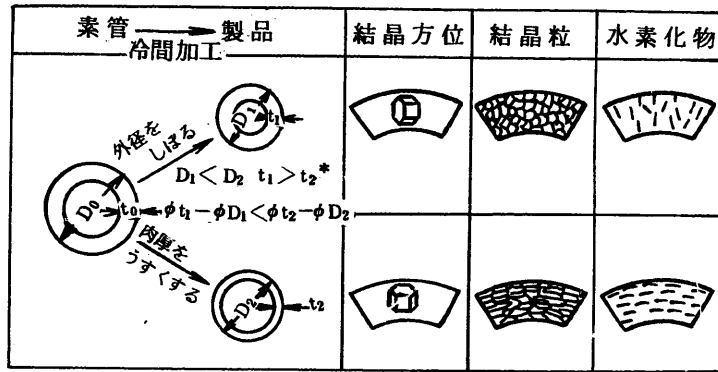


図 36 ジルカロイ管に見られる集合組織の模型図



$$* \phi t_1 = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100, \phi D_1 = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \times 100, \phi t_2 = \frac{t_0 - t_2}{t_0} \times 100, \phi D_2 = \frac{D_0 - D_2}{D_0} \times 100$$

図 37 ジルカロイ管の加工モードと結晶方位の関係

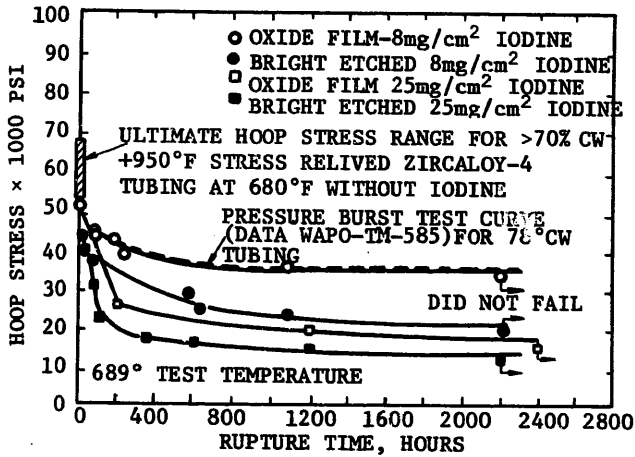


図 38

Iodine Stress Corrosion Failure Curves for Zircaloy-4 Tubing 78 Percent Cold Worked and Stress Relieved at 950°F 10 Hours

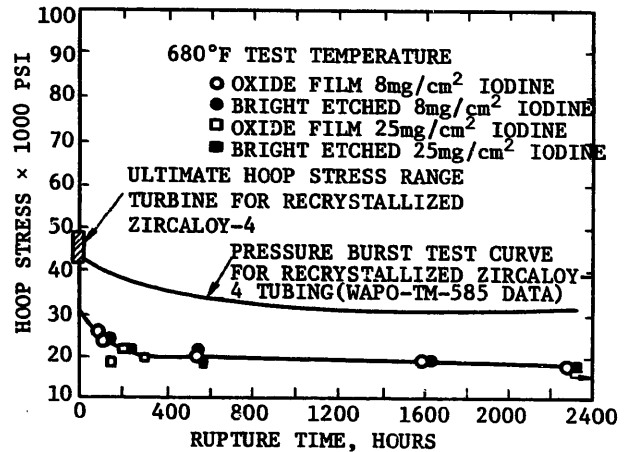
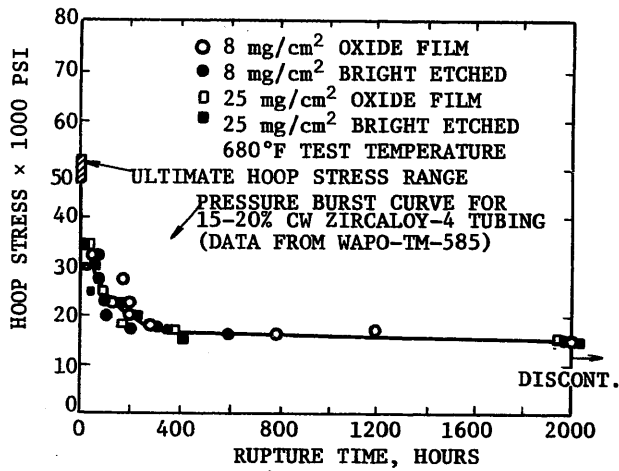


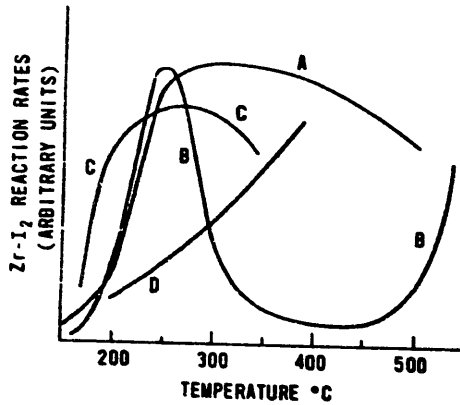
図 39

Iodine Stress Corrosion Failure Curve for Zircaloy-4 Tubing Recrystallized at 1200°F for 4 Hours



⊠ 40

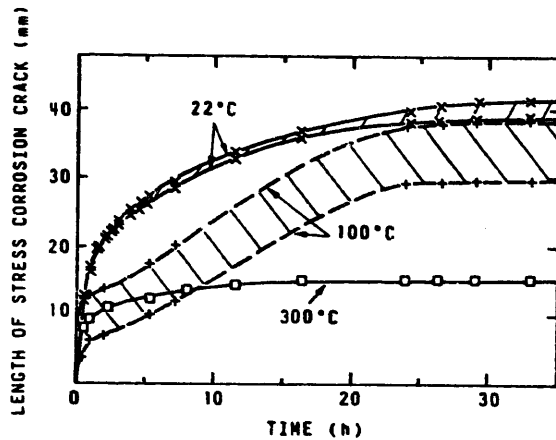
Iodine Stress Corrosion Failure Curve for Zircaloy04 Tubing 15 to 20 Percent Cold Worked



A = J.D. FAST (1930)
 B = H. DÖRING AND K. NOLIÈRE (1952)
 C = Z.M. SHAPIRO (1952)
 D = L.N. SHELEST (1973)

⊠ 41

The results of four studies of the chemical-reaction rate between zirconium and iodine vapour. A,B, and C represent studies in which a hot filament was included to decompose the iodides, whereas in D the zirconium iodide was condensed onto a cold surface.



⊠ 42

Growth of cracks in Zircaloy-2 double cantilever beam specimens in iodine vapour at three temperatures. Static stress applied.

8.2 表

表 1

Results of stress-corrosion cracking tests on 0.45 mm wall, Zircaloy at 340°C with various initial weights of iodine in the capsule

Initial weight of iodine in a 20 cm ³ capsule (mg)	Initial iodine pressure (torr)	Result of test
24.0	179	Failed within 5 h
12.4	93	Failed within 5 h
11.0	82	Failed within 5 h
7.0	52	Failed within 5 h
6.0	45	Failed within 5 h
5.4	40	Failed between 5 h and 24 h
5.0	37	Failed between 5 h and 24 h
4.4	33	Failed between 5 h and 24 h
2.4	18	Not failed
1.6	11	Not failed

表 2

Stress corrosion cracking of Batch 1 material in I₂ vapour^{a)} as a function of initial hoop stress at 300 °C.

Initial stress (MN·m ⁻²)	Time to failure (h)	Number of specimens tested
49	>100 (not failed)	1
73	>100 (not failed)	1
97	>1-0 (not failed)	1
145	>100 (not failed)	3
180	>100 (not failed)	2
217	>3 (failed)	1
217	>100 (not failed)	1
232	0.1-0.5 (failed)	1
250	0.1-0.5 (failed)	3
266	0.1-0.5 (failed)	1
290	0.1-0.5 (failed)	14

- a) Quantity of iodine was 4×10^{-3} g·cm⁻³ originally which gives 2×10^{-2} g of I₂ per cm of Zircaloy surface.

表 3

Residual stresses in Zircaloy tubes measured at room temperature

Production route	Batch Number	Condition	Number of specimens	Mean Residual hoop stress (MN·m ⁻²)	Scatter on hoop stress (MN·m ⁻²)	Residual axial stress (MN·m ⁻²)
Cold drawn	1	As received	84	548	+27 -33	89
		Outside pickled	5	490	+50 -39	55
		Inside pickled	6	634	+61 -28	17
Cold drawn and stress relieved	2	As received	8	396	+28 -39	22
		Outside pickled	5	385	+50 -50	0
		Inside pickled	5	504	+50 -50	24
Tube reduced	7	As received	7	105	+17 - 6	84
		Outside pickled	5	217	+209 -105	165
		Inside pickled	6	81	+17 -17	33

表 4

Chemical composition of zirconium alloy tubing (wt ppm)

Element	Zircaloy-2	Zircaloy-2 (cold-drawn)	Zircaloy-4	Zr-2 1/2 % Nb	Ozhennite	Zr,Cr,Fe
Sn	15,000	14,700	14,700	<10	1,900	<40
Fe	1,400	1,080	2,100	800	1,200	1,000
Cr	1,100	1,020	1,000	100	<100	11,500
Ni	600	500	<40	40	1,000	10
Nb	-	-	-	25,000	1,200	<100
C	114	20	<95	130	60	
O	1,110	1,190	1,580	1,100	750	
N	29	50	36	30	50	
H	31	21	18	10	10	

All materials fabricated by tube-reduction except where otherwise stated.

表 5

Comparison of scc Susceptibilities of Tube-Reduced Tubes of Zirconium Alloys
(Unirradiated tubes tested at yield stress in iodine* at 300°C)

Alloy	Batch Identification	Condition	Estimated ^a 300°C 0.2% Offset Yield Strength		Number Tested	Number Failed	
			MN/m	kpsi			
Zr-2.5 wt% Nb	A	TR and SR	410 to 450	60 to 65	4	4	0.2 to 0.8
Zr-2.5 wt% Nb	B	TR 40 to 60%	500 to 550	72 to 80	4	0	
	B	TR 40 to 60%, AGV	510 to 560	74 to 81	2	0	
	B	AN 8 h at 500°C, AGV	370 to 410	54 to 60	2	0	
	B	AN 8 h at 550°C, AGV	380 to 420	55 to 70	2	0	NF 1000
	B	AN 2.5 h at 650°C, AGV	332 to 368	48 to 53	2	0	
	B	AN 4 h at 600°C, AGV	213 to 235	31 to 34	2	0	
Zr- 1.15 wt% Cr- 0.1 wt% Fe	C	TR 31% and SR 4 h at 466°C	330 to 350	48 to 51	6	0	NF 1000
	D ^b	TR and SR	NM	NM	6	0	NF 1440
	C	BAZ	210 to 230	30 to 33	2	0	NF 2180
Ozhennite-0.5		TR 60%, AN 2 h at 450 to 550°C	270 to 320	39 to 47	6	0	NF 1000
Zircaloy-4 ^c and Zircaloy-2 ^c	3	TR and SR	350 to 370	51 to 54	8	0	NF 94
	4	TR then CD 20 to 25%	300 to 340	43 to 49	1	0	NF 290
	5	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	10	0	NF 290
	5	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	2	2 embrittled	170
	6	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	2	2	3 to 6
	6	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	2	2	10 to 15
	6	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	1	1	30 to 96
	6	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	1	1	286 to 310
	6	TR 60% and SR	350 to 370	51 to 54	1	0	NF 1000
	7	TR 68%	360 to 410	51 to 59	2	2 embrittled	170
	7	TR 68%	350 to 410	51 to 59	4	0	NF 170
7	TR 68% and AN 2 h at 650°C	170 to 200	25 to 29	2	0	NF 170	
8	TR 62% and SR	350 to 370	51 to 54	6	0	NF 290	

Abbreviations used:

TR = tube reduced, SR = stress relieved, AN - annealed,
AGV = aged in vacuum 1430 h at 300°C, BAZ = braze affected zone,
CD = cold drawn, NF = not failed, NM = not measured.

* Iodine concentration was 20 mg/cm² Zr; iron present in capsule.

^a Yield strengths were estimated from ring-tensile and longitudinal tensile tests.⁷⁻¹¹

^b Tube kindly supplied by the Atomic Energy Authority, United Kingdom.

^c Batches 3 to 8 Zircaloy fully described in Ref. 3.

表 6

Lack of influence of tube material texture on susceptibility
to stress corrosion cracking in iodine vapour

Batch identification A/C	Texture coeff. ratio A/C	No. of specimens tested	Initial stress (MN·m ⁻²)	Time to failure (h)
8	3.52	6	310	>290 (not failed)
	1.72	12	310	0.08-0.25
	1.72	14	223	3
	1.72	1	223	between 30 and 96
2	1.12	2	200	>94 (not failed)
	1.12	5	230	>94 (not failed)
	1.12	3	230	0.25-0.5
3	0.70	8	220	>94 (not failed)
4	0.59	1	230	>290 (not failed)
	0.59	1	195	>290 (not failed)
5	0.48	2	315	170 (embrittled) ^{a)}
	0.48	10	315	>290 (not failed)
6	0.23	1	230	between 30 and 96
	0.23	1	195	>290 (not failed)
7	0.17	2	316	170 (embrittled) ^{a)}
	0.17	4	315	>170 (not failed)

a) Failed subsequent ductility test at room temperature.

b) Partly cracked in 8 nitrate-iodine bath prior to testing then re-stressed for this test.

表 7

Comparison of scc Susceptibilities of Tube-Reduced Tubes of Zirconium Alloys
(Irradiated tubes—tested at yield stress in iocine* at 300°C)

Alloy	Identifi- fication	Preirradiation Treatment	Fast Neutron Fluence (E > 1 MeV) 10 ²⁴ n/m ²	Environment During Irradiation	Estimated ^a 300°C Postirradiation 0.2% Offset Yield Strength		Number Tested	Number Railed	Time to Fail (h)
					MN/m ²	kpsi			
Zr-2.5 wt% Nb	B	TR 40 to 60%	1.0	rings packed in graphite powder and irradiated at 295 ± 10°C	600 to 690	87 to 100	3	3	0 to 0.5
	B	TR 40 to 60%			600 to 690	87 to 100	1	0	NF(10)
	B	AN 8 h at 500°C					2	2	0 to 0.5
	B	AN 8 h at 550°C					2	2	0 to 0.5
	B	AN 4 h at 600°C					2	2	0 to 0.5
	B	AN 2.5 h at 650°C					1	1	0.5 to 1.0
	B	AN 2.5 h at 650°C					1	1	1.0 to 3.0
	A	TR and SR ^b	5.2	UO ₂	>700	>102	1	1	0 to 0.5
	A	BAZ			620 to 670	90 to 97	1	1	0 to 0.5
	B	AN 4 h at 660°C	6.1 to 7.2	flowing dry air	>700	>102	1	1	0 to 0.5
	B	WJ from 880°C and AN 6 h at 550°C			>650	>94	1	1	0 to 0.5
	B	BAZ 30 sec to 1050°C held 20 sec, PC			>600	>87	1	1	0 to 0.5
	B	AN 3 h at 500°C	9.8 to 11.6	flowing dry air	>700	>102	1	1	0 to 0.5
	B	AN 1 h at 800°C			>650	>94	1	1	0 to 0.5
Zr-1.15 wt% Cr- 0.1 wt% Fe	same	An 2 h at 700°C	1.0	Graphite powder, 295°C	330 to 350	48 to 51	4	0	NF(10)
		TR 31% and AN 4 h at 466°C	5.2	UO ₂	unknown		2	2	0 to 0.5
		BAZ			unknown		6	6	0 to 0.5
		AN 4 h at 550°C	6.1 to 7.2	flowing dry air	unknown		1	0	NF(28)
		BAZ 30 sec to 1050°C held 20 sec, PC			unknown		1	1	15 to 28
		TR 31% and AN 4h at 466°C	9.8 to 11.6	flowing dry air	unknown		1	0	NF(10)
TR 31% and AN 4h at 700°C	unknown				1	0	NF(10)		
Ozhennite-0.5	same	TR and SR	5.2	UO ₂	unknown		1	1	0 to 0.5
		BAZ			unknown		3	3	0 to 0.5

(Continued)

Zircaloy-2 and Zircaloy-4	22	TR and SR	0.77	UO ₂	380 to 410	55 to 59	4	0	NF(10)		
	22	TR and SR	0.79	UO ₂			4	0	NF(10)		
	9,16,17, 20	TR and SR	2.1 to 2.99	UO ₂	440 to 525	64 to 76	20	18	0 to 5.0		
	9	TR and SR	2.4	H ₂ O			2	2	1.0 to 5.0		
	16,18,19	TR and SR	3.0 to 3.99	UO ₂			25	22	0 to 10.0		
	9	TR and SR	3.8	H ₂ O			1	1	5.0 to 6.0		
	10,11,17,19	TR and SR	4.0 to 4.99	UO ₂			15	15	0 to 6.0		
	12,13,21	TR and SR	5.0 to 5.99	UO ₂	>500	>72	6	6	0 to 5.0		
	13,21	BAZ	5.2 to 5.3	UO ₂	300 to 400	44 to 58	10	10	0 to 0.5		
	13,14,19	TR and SR	6.0 to 6.99	UO ₂	>500	>72	21	18	0 to 5.0		
	13,14,19	TR and SR	6.0 to 6.99	UO ₂						1 embrittled	0 to 10.0
	7	TR 68% and AN 4 h at 500°C	6.1 to 7.2	flowing dry air	400 to 500	58 to 72	1	0	NF(28)		
	7	TR 68% and AN 4 h at 525°C					1	1	0.5 to 1.0		
	7	TR 68% and AN 4 h at 575°C					1	0	NF(28)		
	7	TR 68% and AN 4 h at 625°C					350 to 450	51 to 65	1	0	NF(28)
	7	TR 68% and AN 4 h at 675°C							1	0	NF(28)
	7	TR 68% and AN 1 h at 800°C					300 to 350	44 to 51	1	1	0 to 0.5
	7	BAZ 30 sec to 1050°C held 20 sec, WQ					300 to 380	48 to 55	2	2	0 to 0.5
	7	BAZ 30 sec to 1050°C held 20 sec, AC					6.1 to 7.2	flowing dry air	300 to 350	44 to 51	1
	7	BAZ 30 sec to 1050°C held 20 sec, FC	300 to 350	44 to 51	1	1					0.5 to 1.0
	13,15	TR and SR	7.0 to 7.1	UO ₂	>500	>72	6	6	0 to 1.0		
	7	TR 68% and AN 4 h at 550°C	9.8 to 11.6	flowing dry air	400 to 500	58 to 72	6	0	NF(10)		
	23	TR and SR	7.2 to 9.2	UO ₂	>500	>72	2	2	0 to 0.5		
	23	TR and SR	9.4 to 11.4				2	2	0 to 0.5		
23	TR and SR	12.0 to 14.0	2				2	0 to 0.5			
24	TR and SR	14.6 to 16.6	2				2	0 to 0.5			
24	TR and SR	17.0 to 19.0				2	2	0 to 0.5			

Abbreviations used: TR = tube reduced, AN = annealed, SR = stress relieved, BAZ = braze affected zone, WQ = water quenched, PC = air cooled, AC = argon cooled, FC = furnace cooled, NF = not failed.

* Iodine concentration was 3 to 20 mg I₂/cm² Zr; air was present in the capsule.

a Yield strengths were estimated from ring-tensile and longitudinal-tensile tests.⁷⁻¹¹

b The term "TR and SR" is unspecific because the manufacturers of such tubing do not supply details of their production route.

9. 付 録

9.1 フープ応力の評価法

9.1.1 クサビ試験法

クサビを挿入したスリットの対面に負荷される初期最大引張り応力 : σ , は次の式から求められる (Oding et al.)。

$$\sigma \approx \frac{Et(w-b)}{3\pi R^2} \quad (a)$$

E : 弾性定数

t : 管肉厚

R : 管半径

w : クサビ幅

b : 変形されなかったスロット幅

9.1.2 マンドレル試験法

管試料とマンドレルが弾性挙動をすると仮定すれば、次式から管試料に負荷される最大フープ引張り応力 : σ_s , が見積もられる。

$$\sigma_s = \frac{[(\alpha_m - \alpha_s)(T - T_0) - d/D]E_s}{1 + (h_s E_s / r_m E_m)} \quad (b)$$

α_m, α_s : マンドレルと管試料の熱膨張係数

T_0, T : 最初と最後の温度

D : 管試料の内径

d : 管試料とマンドレルの初期間隙

E_m, E_s : 試験温度に於けるマンドレルと管試料の弾性定数

r_m : マンドレルの半径

h_s : 管試料の肉厚

9.2 残留応力の評価法

残留フープ応力 : σ_r , は式 (a) を使って, $w = 0$, $b = \pi(D - D_0)$ と置き換えて求められる。D および D_0 は, それぞれスリットを入れた後と入れる前の管直径である (図A (i))。

あるいは、次式 (Crampton の公式) から σ_r が求められる。

$$\sigma_r = \frac{Et}{1-\nu^2} \left(\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D} \right)$$

ν : ポアソン比

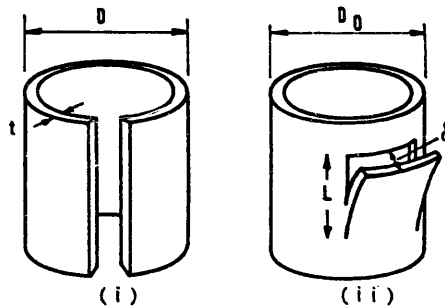
これら σ_r の計算では、応力最大値の内面と外面との間は応力が直線的に変化すると仮定している。

軸方向残留応力 : σ_L , は spark-machining longitudinal tongues を使って測定される : 図A (ii), (長さ $L = 1\text{cm}$, 幅 = 0.25cm)。 σ_L は Anderson の公式を使って次式から計算される。

$$\sigma_L = \frac{Et}{1-\nu^2} \cdot \frac{\delta}{L^2}$$

L : 舌片の長さ

δ : 舌片のそり返り幅



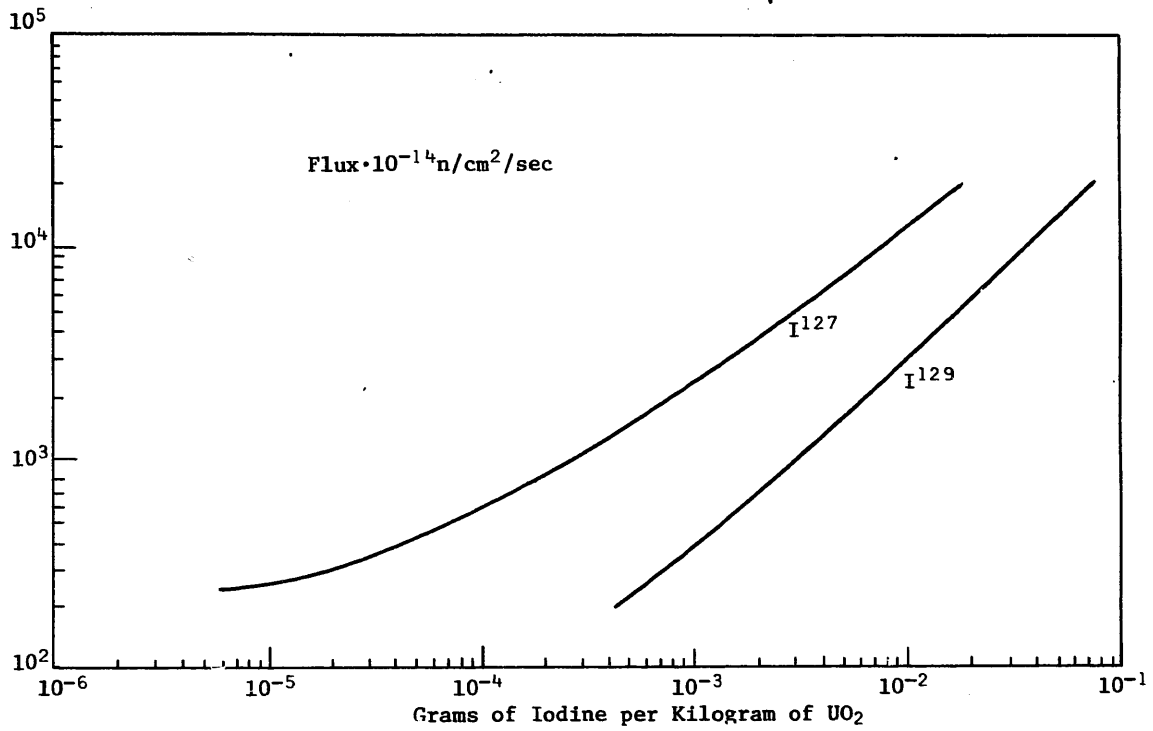
図A Test pieces for measuring residual stress
(i) Hoop stress, (ii) Longitudinal stress.

9.3 FP よう素の蓄積量

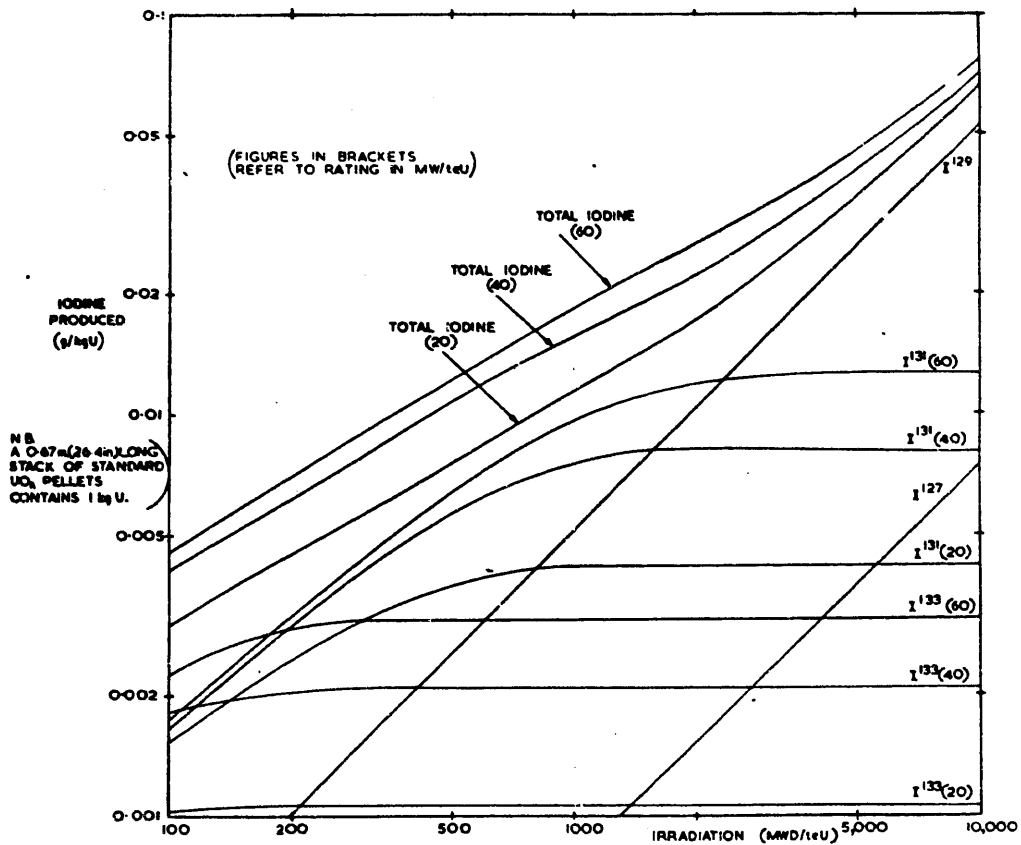
典型的な軽水炉用燃料ピン内に蓄積される長寿命FP よう素量を図Bに示す[2]。また、I-127, I-129, I-131 およびI-133 の核分裂収率をそれぞれ0.13, 0.9, 3.1 および6.9%, またI-131 とI-133 の半減期をそれぞれ8.0日, 20時間とした場合のよう素蓄積量を図Cに示す。I-132, I-134 および高次同位元素は全よう素蓄積量に寄与しないと期待される。

9.4 SCC 試験に使用された試料

本文中で引用が多かったJ.C. Wood のSCC実験試料を表Iに示す。



⊠ B Formation of stable isotopes of iodine in irradiated UO_2 as a function of burnup



⊠ C Fission product iodine generation vs irradiation exposure.

表 I J. C. Wood が使用した実験試料

Batch identification no.	1	2	3	4	5	6	7	8
Fabrication route	Cold drawn, 16 passes + interim anneals	Cold drawn + annealed	Tube reduced and stress relieved	Tube reduced, then cold drawn, 20 - 25% no stress relief	Tube reduced 60% stress relieved	Tube reduced 60% & stress relieved	Tube Reduced 68% no stress relief	Tube reduced 62% & stress relieved
Alloy	Ni-free Zircaloy-2	Ni-free Zircaloy-2	Zircaloy-4	Ni-free Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zircaloy-2
Texture Coefficients								
A	4.1	3.9	3.5	2.5	3.7	1.0	1.1	8.1
AB	2.5	1.5	0.5	1.5	1.5	0.5	2.0	2.4
CB	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.3
C	2.5	3.5	5.0	4.2	7.6	4.4	6.4	2.3
D	0	0	0	0.2	0	0	0	0.3
Analysis								
Sn wt%	1.45	1.40	1.20-1.70	1.39	1.20-1.70	1.50	1.59	1.20-1.70
Fe wt%	0.15	0.14	0.18-0.24	0.14	0.18-0.24	0.17	0.21	0.07-0.20
Cr wt%	0.08	0.09	0.07-0.13	0.09	0.07-0.13	0.095	0.12	0.05-0.15
Ni ppm	25	16	< 70	16	< 70	590	25	0.03-0.08
O ppm	1170	1120	<1500	1120	<1500	1280	1250	<1500
H ppm	11	26	< 25	16	< 25	10	4	< 25
N ppm	28	40	< 80	29	< 80	47	42	< 80
C ppm	105	120	<270	120	<270	194	170	<270
Room temp. axial tensile 0.2% offset yield strength MN·m ⁻²	522	538	>414	497	562	547	>600	580

Texture coefficient notation after B.A. Cheadle, (AECL Report 2627, 1966)