

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

燃料丸與護套機械作用 - 氫化鋯效應
**The Hydride Effect on Pellet-Cladding
Mechanical Interaction**

計畫編號：992001INER007

受委託機關(構)：台灣科技大學

計畫主持人：趙振綱

核研所聯絡人員：曾哲聰

聯絡電話：(02)27376465

E-mail address：ckchao@mail.ntust.edu.tw

報告日期：99 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄	I
中文摘要	1
英文摘要	3
壹、計畫緣起與目的	4
貳、研究方法與過程	6
一、研究方法	6
二、研究過程	6
參、主要發現與結論	9
一、主要發現	9
二、結論分析	10
肆、參考文獻	12

中文摘要

核燃料於爐心運轉初期，燃料丸先發生密化現象(Densification)，因此會與護套之間產生最大間距；之後隨著分裂氣體逐漸累積，間距逐漸縮小，最後燃料丸與護套直接接觸。雖然因而可以提供比較好的熱傳導效率，但也直接對護套造成應力。燃料丸在高溫之下，外緣形成裂塊，燃料丸與護套各自不同的熱傳特性、膨脹與潛變機制，造成複雜的燃料丸與護套機械作用(Pellet Cladding Mechanical Interaction, PCMI)，因此很容易在護套內側發現微裂紋。而隨著燃耗不斷提升，氫化鋯析出與方位重排效應(Reorientation)，以及氫化物對護套其它機械性質的影響，對燃料完整性評估增添更多的挑戰。

燃料丸除了正常運轉下的變形，端面製造缺陷也是 2000 年中期前後造成 BWR 燃料的破損機制之一，稱為非典型燃料丸與護套作用(Non-classical PCI)。而在這些破損案例的肇因分析當中，氫化鋯再度扮演關鍵腳色。護套中的氫原子，隨著溫度梯度往低溫區域擴散，並析出成為氫化物，由於與鋯合金母材機械性質的差異，往往成為核燃料破損的起始點或是加劇的主因。除了 PWR 電廠的破損案例，日本對高燃耗燃料的行為研究中，也發現了功率躍升時氫化鋯於護套外側集中，形成初始裂紋緣，然後往內部成長的現象，成為一種不預期的破損機制。

本研究探討高燃耗燃料，護套吸氫量已達一定量的情況下，燃料丸外緣因製造或其它因素造成燃料棒與護套發生局部相對低溫現象，溫度

梯度因而造成氫之擴散與氫化物集中效應。電廠於升載運轉時，將燃料局部溫度梯度、氫分佈、氫化鋁方位重排等效應合併於傳統 PCMI 之分析，可以協助建立電廠功合理之功率運轉策略，也可確保燃料營運績效。

英文摘要

Fuel cladding gap reduction happened during the in-core operation. Although pellet densification at the early stage will induce larger gap, the following pellet thermal expansion and swelling will consume the original gap. The mechanical interaction between pellet and cladding due to thermal expansion of pellet would result in the possible PCMI failure. Recently, study of some failure rods indicates that zirconium hydride remains as an important role of high burnup fuel integrity.

In addition to the classical PCMI, the fabrication defect “Missing Pellet Surface” became an important failure root cause of BWR fuel in the past decade. The failure mechanism is called “Non-Classical PCI”. During the investigations of some failure rods, hydrides are found in front of the incipient crack tip. For some other cases, the local cladding temperature gradient may induce the hydrogen re-distribution, and the precipitated hydride could initiate cladding crack and rod failure. The study of high burnup fuel performed by Japanese also revealed the cladding outside-in crack during power ramp test. It may become another issue of high burnup fuel integrity.

Our study will concentrate on the fuel rod local power variations, hydrogen diffusion, hydride re-distribution and re-orientation due to the temperature gradient. An improved PCMI model combined with hydride effect will be helpful to update the plant power maneuvering strategy and enhance the fuel reliability.

壹、計畫緣起與目的

相關文獻顯示，鋳合金之延遲氫化龜裂機制(Delayed Hydride Cracking, DHC)對護套裂紋成長有很大影響。燃料在爐心運轉期間，護套表面與冷卻水接觸，發生氧化作用同時產生氫： $(Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2)$ ，部份反應產物氫為鋳合金吸收。隨著反應器連續運轉，吸氫現象持續進行，當鋳合金內之氫含量超過溶解度時，析出成為氫化鋳。因具脆性的特質，會影響鋳合金護套整體機械性質，減少韌性，降低材料延性。而氫脆程度與氫化物之形態(Morphology)、分佈以及排列方位有密切關係。吸氫後的鋳合金受到溫度與應力的雙重作用，析出之氫化鋳會發生方位重排現象，不利於母材機械性質。在裂縫前緣析出之氫化鋳，方位逐漸排向有利於裂縫成長的方向，此即所謂延遲氫化龜裂。

核燃料於反應器爐心運轉之後，由於氧化鈾的陶瓷特性，在燃料丸徑向產生極大的溫度梯度，燃料丸因而由外緣發生指向中心的裂紋。在隨後反應器功率不斷的升降載過程中，燃料丸不規則的外緣，遂與燃料棒護套內側發生機械交互作用，並對燃料護套造成局部應力集中效應。燃料燃耗增高之後，分裂產物亦不斷累積，其中碘氣體會對鋳合金造成應力腐蝕，加速護套裂紋穿透速度，過去傳統研究稱之為 Pellet-Cladding Interaction (PCI)。

PCMI 現象以及對燃料造成實際破損，過去比較常發生於 BWR 電廠，PWR 電廠相對較少。而經過多年之研究與努力，PCI 破損案例的

確也不斷下降。不過 2000 年前後，國際主要核燃料業者，陸續發生燃料丸端面缺角(Missing Pellet Surface)的製造議題，以至造成與護套內緣更嚴重的機械作用；依據業者的估算，局部應力集中因子甚至可以達到 1.4。護套處於此種非預期之應力狀況下，部分燃料因此在原屬安全的升載策略下運轉，也發生破損。

業界之改善措施多管齊下，提高燃料丸製造規範、調降反應器功率升載速率，很快為廠家與核電廠採用，情勢似乎也獲得某種程度的改善。但在此同時，氫化鋯對護套破損的可能影響卻又成為關切的議題。相關破損燃料檢驗中，發現護套由外往內未穿透的裂紋前端有氫化物集中現象，析出之方位與裂紋走向平行。而其它破損案例也發現，燃料丸缺陷使得與護套的局部間距加大，由於護套局部之低溫效應，造成氫化物析出與集中現象，為近年來的另一個議題—『由外往內成長之裂紋(Outside-in Crack)』。

而日本近年來所進行的 BWR 高燃耗燃料研究顯示，運轉功率上升時，燃料護套出現了由外側起始的裂紋。而這種裂紋會經由延遲氫化龜裂機制往護套內側成長，若成為穿透裂紋就會造成燃料破損。由於氫化物效應在現今之燃料設計與運轉績效已經有所影響，對未來之燃料燃耗提升可能又會成為關切的議題，因此本研究嘗試以現有運轉經驗為基礎，將氫化物效應納入 PCMI 之模擬分析中，以驗證電廠升載運轉策略是否恰當，並藉以提升核燃料運轉績效與可靠度。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

鋳合金中氫的擴散分布與氫化物析出主要決定因子為護套之溫度梯度，因此本計畫必須先蒐集鋳合金中氫原子之擴散實驗數據，歸納建立氫之分布經驗公式。接著依據運轉經驗，擬定燃料溫度分布與可能之局部梯度變化，評估氫原子處於上述護套溫度下的分布與析出情形。再依據此種氫含量與氫化物分布，結合過去之 PCMI 分析模式，使燃料績效得到更完整的評估。

順利建立氫化鋳效應之 PCMI 分析模式之後，可以延伸相關研究。新的分析方法與過去的分析結果比較，並依據國內 BWR 核電廠既有之功率升載速率，進行燃料爐心行為分析，以評估現行之運轉策略是否符合相關設計？是否存在破損風險？藉以協助提升燃料運轉績效與可靠度。

本研究以模擬分析為主，可能遭遇之困難為氫在鋳合金中的擴散與析出機制，必須設法於公開文獻中尋得相關實驗數值並建立經驗公式。另外，燃料丸外觀、燃料丸與護套間距所造成之局部溫度梯度以公開文獻為主要參考來源，同時尋求其它燃料行為分析程式的支援。

二、研究過程

考量一個鋳-2 合金燃料護套內徑 12.68 mm，厚度 0.9 mm。最

初氫濃度 (Initial hydrogen content, ppm) 從 110 到 150 ppm ,

參考 Maki 所建立模型，並以實驗數值建立經驗公式。

徑向溫度分步

在一個試片中的徑向溫度分布可以列方程式表示

$$T = T_i - \frac{Q}{4\pi k} \left\{ \frac{r^2 - r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} - \frac{2r_i^2}{r_o^2 - r_i^2} \ln \left(\frac{r}{r_i} \right) \right\}, \quad (1)$$

$$Q = \frac{R_e}{\pi(r_o^2 - r_i^2)} I^2, \quad (2)$$

其中 T : 在任意徑向半徑位置 r 的溫度

T_i : 內表面溫度

r : 任意徑向半徑位置

r_i : 護套內徑

r_o : 護套外徑

Q : 線性加熱率

k : 鋁-2 合金熱傳導係數

R_e : 鋁-2 合金電阻係數

I : 電流量

而內表面溫度 T_i 、電流量 I 、護套外徑 r_o 、護套內徑 r_i 可由文獻中實驗時量測得知，而在 300°C 下，鉛-2 合金電阻係數 R_e 可由實驗室中量測為 $149 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，鉛-2 合金熱傳導係數 k 則為 $0.155 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ，表一為初始條件設定。

氫擴散濃度分佈經驗式

在經過一段時間 t 之後的氫擴散濃度 N 可表示為，

$$N = \frac{K^2 D_\alpha^{(0)} N_\alpha^{(0)} (\Delta H + Q_\alpha^*)}{RT^4 r^2} \exp\left(-\frac{\Delta H + Q_\alpha}{RT}\right) \cdot \left[(r^2 - r_i^2)^2 \left(\frac{\Delta H + Q_\alpha}{R} - 2T\right) - \frac{2T^2 r^2}{K} \right] t + N^{(0)}, \quad (3)$$

$$K = \frac{Q}{2\pi k (r_o^2 - r_i^2)}, \quad (4)$$

其中 t ：擴散時間

R ：氣體常數

T ：溫度

ΔH ：混合活化能 (activation energy for mixing)

表 1 為初始條件設定

試片 編號	初始氫濃度 (ppm)	線性加熱率 (W/cm)	擴散時間 (hr)	內表面溫度 ($^\circ\text{C}$)	外表面溫度 ($^\circ\text{C}$)
1	150	377	480	309	285
2	148	370	72	309	286
3	139	423	240	310	283
4	130	354	173	307	285
5	110	344	720	308	286
6	138	368	189	308	285

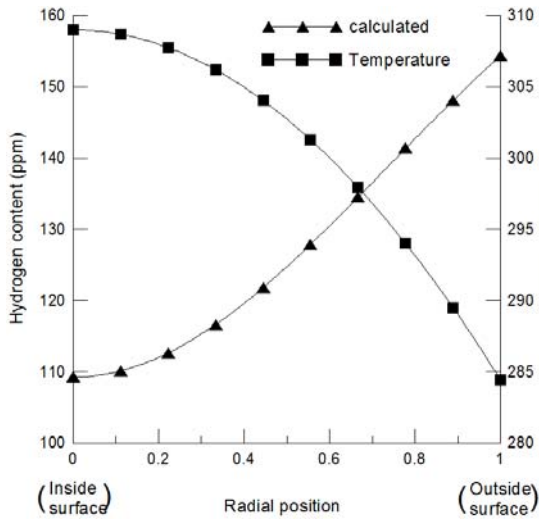
$D_{\alpha}^{(0)}$: 最初擴散係數

Q_{α} : 活化能

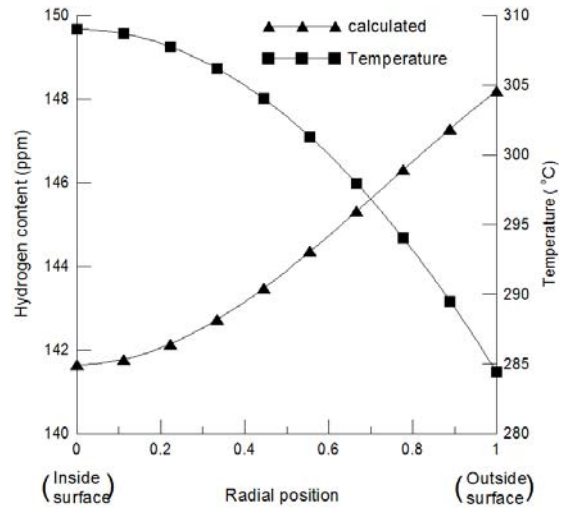
參、主要發現與結論

一、主要發現

表 1 為 6 個試片於不同之線性加熱率下，內表面與外表面溫度實際量測數值，表列擴散時間乃為確保氫之擴散分佈已達到飽和之穩定狀態。公式 (1) 和公式 (2) 經過與實驗數據之驗證，可以計算得知不同線性功率之下，護套由內至外之溫度梯度，與對應之氫濃度徑向分佈，如圖 1。經由此種關係式，在未來之分析中，將可依據不同溫度梯度，建立氫濃度分佈曲線。



(a) 1 號試片



(b) 2 號試片

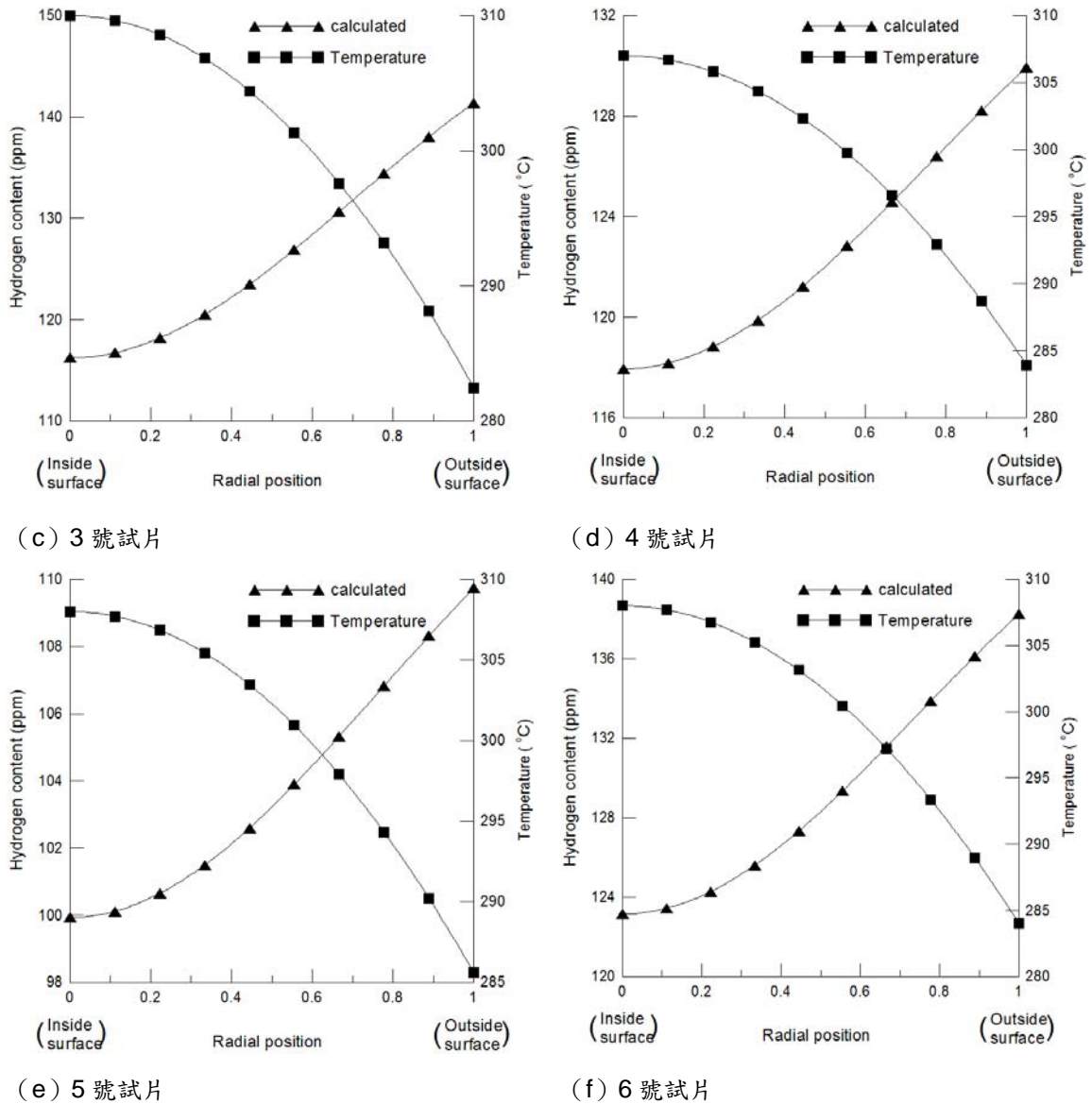


圖 1 不同徑向位置的溫度分佈與氫濃度分佈

二、結論分析

- (一) 文獻實驗結果顯示，氫溶解於鋁合金隨溫度上升而增加，且由護套內側向外側擴散。氫濃度超過特定溫度之固溶極限後，氫化鋁析出並形成環向排列，經熱循環與環向應力作用後，氫化物再度溶解或析出，且部分成徑向排列。
- (二) Sawatzky 提出擴散機制的經驗公式，區分為 α 與 $(\alpha + \delta)$ 兩相來討論，並分別提出滿足各自物理條件的基本假設。
- (三) Maki 則討論 α 與 δ 相下的擴散方程式，並加入試片在徑向的

溫度分佈，探討氫化物析出與溫度的關係並與經驗式做比較驗證。

- (四) 由圖 1 理論計算得出，護套溫度梯度與氫的集中現象呈現反比趨勢，氫化物會往低溫處集中，因此護套外側相對有較多的氫化物析出。若有裂縫存在時，氫化鋯更容易在裂縫前端累積，並形成徑向排列。
- (五) 對於因為製造或是其他因素所造成之燃料丸與護套不正常間距，可以藉由其他分析工具先求取溫度分佈，透過本文驗證之氫濃度分佈關係式，建立局部冷點(Cold Spot)之氫化物析出數值，作為未來 PCMI 氫化鋯效應分析之起始條件。
- (六) 由於溫度模型與氫濃度模型中受限於相關參數，未來若獲得更多實驗數據驗證以改進模型，對於護套由外側往內部成長裂縫的穩定性分析將有更大貢獻。

肆、参考文献

- Domizzi, G., R. A. Enrique, et al. (1996). "Blister growth in zirconium alloys: experimentation and modeling." Journal of Nuclear Materials **229**: 36-47.
- Domizzi, G. and R. Haddad (2008). "Influence of metallurgical variables on delayed hydride cracking in Zr-Nb pressure tubes." Journal of Nuclear Materials **374**: 331+333.
- Douglas, T. B. (1958). "The Zirconium-Hydrogen System: Some Thermodynamic Properties from a Heat Content Study." J. Am. Chem. Soc. **80**(19): 5040-4046.
- Edwards, R. K. and P. Levesque (1955). "Solid Solution Equilibria in the Ternary System Zirconium-Oxygen-Hydrogen." J. Am. Chem. Soc. **77**(5): 1312-1316.
- Edwards, R. K., P. Levesque, et al. (1955). "Solid Solution Equilibria in the Zirconium-Hydrogen System." J. Am. Chem. Soc. **77**(5): 1307-1311.
- Erickson, W. H. and D. Hardie (1964). "The Influence of Alloying Elements on the Terminal Solubility of Hydrogen in α -Zirconium." Journal of Nuclear Materials **13**(2): 254-262.
- Fernandez, G. E. and G. Meyer (2000). "Reaction-diffusion analysis of the hydriding kinetics of zirconium-based alloys." Journal of Nuclear Materials **279**: 167-172.
- Forsberg, K. and A. R. Massih (1990). "Redistribution of hydrogen in Zircaloy." Journal of Nuclear Materials **172**: 130-134.
- Fukada, S., M. Kinoshita, et al. (2005). "Hydrogen diffusion in liquid lithium from 500 °C to 650 °C." Journal of Nuclear Materials **346**: 293-297.
- Hong, H. S., S. J. Kim, et al. (1998). "Thermotransport of hydrogen in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4." Journal of Nuclear Materials **257**: 15-20.
- KEARNS, J. J. (1967). "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4." Journal of Nuclear Materials **22**: 292-303.
- Kearns, J. J. (1968). "Dissolution kinetics of hydride platelets in zircaloy-4." Journal of Nuclear Materials **27**: 64-72.
- Khatamian, D. and F. D. Manchester (1989). "An Ion Beam Study of Hydrogen Diffusion in Oxides of Zr And Zr-Nb (2.5 wt%) I. Diffusion parameters for dense oxide."

- Journal of Nuclear Materials **166**: 300-306.
- KIM, H.-G., Y.-H. JEONG, et al. (2010). "THE EFFECTS OF CREEP AND HYDRIDE ON SPENT FUEL INTEGRITY DURING INTERIM DRY STORAGE." Nuclear Engineering and Technology **42**(3): 249-258.
- Kim, Y. S. (2010). "Comment on 'The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys'." Journal of Nuclear Materials **396**: 144-148.
- KURODA, M., K. YOSHIOKA, et al. (2000). "Influence of Precipitated Hydride on the Fracture Behavior of Zircaloy Fuel Cladding Tube." Journal of Nuclear Science and Technology **37**(8): 670-675.
- Maki, H. (1973). "Effect of Stress on Hydride Precipitation Behavior in Zircaloy-2." Journal of Nuclear Science and Technology **10**(8): 470-477.
- Maki, H. and M. SATO (1975). "Thermal Diffusion of Hydrogen in Zircaloy-2 Containing Hydrogen beyond Terminal Solid Solubility." Journal of Nuclear Science and Technology **12**(10): 637-649.
- Mallett, M. W. and W. M. Albrecht (1957). "Low-Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium." Journal of the Electrochemical Society **104**(3): 142-146.
- Marino, G. P. (1971). "Hydrogen Supercharging in Zircaloy." Materials Science and Engineering **7**: 335-341.
- McRae, G. A., C. E. Coleman, et al. (2010). "The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys." Journal of Nuclear Materials **396**: 130-143.
- MERTEN, U., J. C. BOKROS, et al. (1963). "Thermal migration of hydrogen in zirconium-uranium-hydrogen alloys." Journal of Nuclear Materials **10**(3): 201-208.
- NISHIZAKI, T. and S. YAMANAKA (2002). "Electronic Structures of Zirconium Hydride and Hydrogen Solid Solution." Transactions of the Atomic Energy Society of Japan **1**(4): 328-334.
- OH, J. Y., I. S. KIM, et al. (2000). "A Normalization Method for Relationship between Yield Stress and Delayed Hydride Cracking Velocity in Zr-2.5Nb Alloys." Journal of Nuclear Science and Technology **37**(7): 595-600.
- Oriani, R. A. (1969). "Thermomigration in solid metals." J. Phys. Chem. Solids **30**:

339-351.

- Sawatzky, A. (1960). "Hydrogen in zircaloy-2 Its distribution and heat of transport." Journal of Nuclear Materials **2**(4): 321-328.
- Shimada, S., E. Etoh, et al. (2004). "A metallographic and fractographic study of outside-in cracking caused by power ramp tests." Journal of Nuclear Materials **327**: 97-113.
- Singh, R. N., N. Kuma, et al. (2002). "Delayed hydride cracking in Zr–2.5Nb pressure tube material." Journal of Nuclear Materials **304**: 189-203.
- TAKIGUCHI, H., M. ULLBERG, et al. (2004). "Optimization of Dissolved Hydrogen Concentration for Control of Primary Coolant Radiolysis in Pressurized Water Reactors." Journal of Nuclear Science and Technology **41**(5): 601-609.
- Une, K. and S. Ishimoto (2003). "Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy." Journal of Nuclear Materials **322**: 66-72.
- Varias, A. G. and A. R. Massih (2000). "Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients." Journal of Nuclear Materials **279**: 273-285.
- Wipf, H. and G. Alefeld (1974). "Diffusion coefficient and heat of transport of H and D in niobium below room temperature." Physica Status Solidi (a) **23**: 175-186.
- YAMANAKA, S., M. KURODA, et al. (2002). "Mechanical Properties of Zirconium Hydride and Hydrogen Solid Solution." Transactions of the Atomic Energy Society of Japan **1**(4): 323-327.