

JAERI-M

8187

NSRR実験におけるジルカロイ被覆管の  
酸化量に関する評価

1979年3月

塩沢 周策・柳原 敏・斎藤 伸三

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

NSRR実験におけるジルカロイ被覆管の酸化量に関する評価

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

塩沢 周策・柳原 敏・斎藤 伸三

(1979年2月27日受理)

NSRR実験で照射した燃料の中、被覆管の過度挙動や到達最高温度の異なる種々の燃料棒を熱電対取付部で切断し、ジルカロイと水蒸気の反応により形成された被覆管表面の酸化膜厚さを光学顕微鏡により測定した。その結果、測定した酸化膜厚さは、熱電対により測定した被覆管表面の最高温度に対応しており、被覆管の最高温度が1300°Cに達したものでは酸化膜厚さは約4μm、最高温度1600°Cのものでは約30μmであった。

一方、熱電対により測定された被覆管表面温度履歴を用い計算により酸化膜厚さを求めた。反応定数については、炉外実験により求められた値の中、1800 K以下については川崎等の値、1800 K以上についてはKlepferの値を使用した。この結果、NSRR実験において被覆管表面に形成される酸化膜厚さの約90%は被覆管が最高温度近傍100°Cの温度範囲にある極く僅かな時間に生じたものであることが知れた。また、測定値と比較した結果、被覆管表面最高温度が約1400°C以下では良く一致した。しかし、それ以上では、測定値の方が大きく、その原因としては、熱伝導率が極端に悪い酸化膜がある程度厚くなると被覆管表面と内面に有意な温度差が生じるため表面温度を用いて酸化膜量を評価することに問題があること、およびPt/Pt-13%Rhの熱電対がジルカロイと共に反応を起こすため高温での測定結果の信頼性に問題があること等が考えられ、これらについても考察を行なった。

Evaluation on Oxidation of Zry-4 Cladding  
during Rapid Transient in NSRR Experiments

Shusaku SHIOZAWA, Satoshi YANAGIHARA and Shinzo SAITO

Division of Reactor Safety  
Tokai Research Establishment, JAERI  
(Received February 27, 1979)

Oxide layer thickness at the external surface of Zircaloy cladding was measured metallurgically at the position of a thermocouple for the fuel rods irradiated to different energy depositions in NSRR experiments.

The oxide layer thickness was related principally with the maximum cladding surface temperature, and it was approximately 4  $\mu\text{m}$  and 30  $\mu\text{m}$  in the claddings attained 1300 °C and 1600 °C at maximum, respectively.

On the other hand, oxide layer thickness was calculated on the basis of the temperature histories measured with thermocouples. Kawasaki et al.'s out-of-pile experimental equation was used for the temperature range below 1577 °C and Klepfer's for the temperature range above 1577 °C. Results showed that 90 % of the total oxide layer forms during the period when the cladding surface temperature is around its maximum, not much less than 100°C.

The measured oxide layer thickness agrees well with the calculated value for the temperatures below 1400 °C, but for the temperatures above 1400 °C the measured value is much larger than the calculated. This discrepancy is possibly due to the large temperature difference between cladding surface and cladding interior because of the increase of  $\text{ZrO}_2$  layer with extremely low thermal conductivity and also to the lower temperature indication of the thermocouple because of the eutectic reaction between zirconium and thermocouple platinum.

Keywords : Reactivity Initiated Accident, NSRR Reactor, Zircaloy, Zirconium Oxides, Zircaloy-Steam Reaction, Reaction Kinetics, Parabolic Rate Law Constant, Cladding Surface Temperature, Eutectic Reaction, Thermocouple, Oxide Layer Thickness.

## 目 次

1. 緒 言.....	1
2. 実験方法.....	1
2.1 試 料.....	1
2.2 試料の調整.....	2
2.3 顕微鏡観察および酸化膜厚さの測定法.....	2
3. 結 果.....	2
4. 考 察.....	5
4.1 測定した酸化膜厚さと計算結果の比較.....	5
4.2 酸化膜厚さより推定した酸化膜の最高温度.....	7
5. 結 論.....	8
謝 辞.....	8
参考文献.....	8

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Method.....	1
2.1 Specimens for optical microscopic observation .....	1
2.2 Preparation of specimens .....	2
2.3 Measuring method of oxide layer thickness.....	2
3. Experimental results .....	2
4. Discussion.....	5
4.1 Comparison between measured oxide layer thickness and calculated value .....	5
4.2 Maximum cladding temperature estimated by oxide layer thickness .....	7
5. Conclusion .....	8
Acknowledgements .....	8
References .....	8

## 1. 緒 言

反応度事故時の燃料挙動を実験的に究明しているNSRR実験においては、ジルカロイ被覆管表面の熱伝達が膜沸騰熱伝達になると、ジルカロイと水蒸気の反応により被覆管表面に酸化膜が形成される。ジルカロイ-水蒸気反応による被覆管の酸化は、被覆管の脆化をもたらすことから、燃料を破損に至らしめる主因であり、反応度事故時の燃料挙動を解明する上で重要な現象である。<sup>1), 2), 3)</sup>

NSRR実験における被覆管の酸化現象については、照射試験中に測定している被覆管表面温度と対応して考えることができる。すなわち、標準燃料試験においては、発熱量が約180 cal/g・UO<sub>2</sub>のエネルギーを投入すると、被覆管表面温度は1000°C以上に達し、被覆管の発熱領域全体に酸化膜が形成される。発熱量をさらに増大すると、被覆管表面温度は高くなり、また酸化量も多くなることが認められている。そして、発熱量が約260 cal/g・UO<sub>2</sub>にまでなると被覆管表面温度はジルカロイの融点(1850°C)近くに達し、また酸化量も被覆管肉厚の約20%になり、燃料は脆性破損する。このように、ジルカロイ被覆管の酸化量は、その温度に大きく依存している。一方、炉外実験の結果に基づいて、ジルカロイ被覆管の酸化量と温度の関係が、<sup>4)</sup>各国において求められている。

そこで、本研究ではNSRR実験について、炉外実験に基づいて得られている実験式を適用して測定温度から求めた被覆管表面の酸化膜厚さと、実測値との関係を検討した。なお、NSRR実験では、被覆管表面の温度を熱電対(Pt/Pt-13%Rh)により数点測定しているが、熱電対が必ずしも被覆管表面の代表的な温度を示しているとは限らない。従って、本実験の結果は、熱電対の取り付け部における酸化膜の厚さと、熱電対による測定温度から計算した酸化膜厚さとを比較したものである。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 試 料

NSRR実験で照射された燃料棒のうち代表的なものについて、熱電対取付部を切断し、金相試料として顕微鏡観察した。観察試料の一覧表をTable 1に示す。なお、表中には、取付熱電対の位置、素線径などの熱電対に関する情報についても記してある。(取付熱電対の位置をFig. 1に示す)

熱電対の取付方法はFig. 2に示すように、熱電対素線を約1mmの間隔で、約1mmの長さで被覆管表面に裸線のままスポット溶接したものである。スポット溶接した状態の横断面金相写真をFig. 3に示す。本図より、熱電対取付部分はスポット溶接した時の衝撃でやや凹んだ状態になり、さらに溶接部はジルカロイと白金(あるいはロジウム)が反応したためと思われる

## 1. 緒 言

反応度事故時の燃料挙動を実験的に究明しているNSRR実験においては、ジルカロイ被覆管表面の熱伝達が膜沸騰熱伝達になると、ジルカロイと水蒸気の反応により被覆管表面に酸化膜が形成される。ジルカロイ-水蒸気反応による被覆管の酸化は、被覆管の脆化をもたらすことから、燃料を破損に至らしめる主因であり、反応度事故時の燃料挙動を解明する上で重要な現象である。<sup>1), 2), 3)</sup>

NSRR実験における被覆管の酸化現象については、照射試験中に測定している被覆管表面温度と対応して考えることができる。すなわち、標準燃料試験においては、発熱量が約  $180 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$  のエネルギーを投入すると、被覆管表面温度は  $1000^\circ\text{C}$  以上に達し、被覆管の発熱領域全体に酸化膜が形成される。発熱量をさらに増大すると、被覆管表面温度は高くなり、また酸化量も多くなることが認められている。そして、発熱量が約  $260 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$  にまでなると被覆管表面温度はジルカロイの融点( $1850^\circ\text{C}$ )近くに達し、また酸化量も被覆管肉厚の約 20% になり、燃料は脆性破損する。このように、ジルカロイ被覆管の酸化量は、その温度に大きく依存している。一方、炉外実験の結果に基づいて、ジルカロイ被覆管の酸化量と温度の関係が、<sup>4)</sup> 各国において求められている。

そこで、本研究ではNSRR実験について、炉外実験に基づいて得られている実験式を適用して測定温度から求めた被覆管表面の酸化膜厚さと、実測値との関係を検討した。なお、NSRR実験では、被覆管表面の温度を熱電対(Pt/Pt-13%Rh)により数点測定しているが、熱電対が必ずしも被覆管表面の代表的な温度を示しているとは限らない。従って、本実験の結果は、熱電対の取り付け部における酸化膜の厚さと、熱電対による測定温度から計算した酸化膜厚さとを比較したものである。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 試 料

NSRR実験で照射された燃料棒のうち代表的なものについて、熱電対取付部を切断し、金相試料として顕微鏡観察した。観察試料の一覧表をTable 1に示す。なお、表中には、取付熱電対の位置、素線径などの熱電対に関する情報についても記してある。(取付熱電対の位置をFig. 1に示す)

熱電対の取付方法はFig. 2に示すように、熱電対素線を約  $1 \text{ mm}$  の間隔で、約  $1 \text{ mm}$  の長さで被覆管表面に裸線のままスポット溶接したものである。スポット溶接した状態の横断面金相写真をFig. 3に示す。本図より、熱電対取付部分はスポット溶接した時の衝撃でやや凹んだ状態になり、さらに溶接部はジルカロイと白金(あるいはロジウム)が反応したためと思われる

第二相が存在していることが確認できる。本図に関する限り、溶接の影響部は、管肉厚の約40%の大きさである。影響部の大きさについては多少の差はあるが、観察した照射前の試料では全てこのようなジルカロイとは異なった相が確認されており溶接の影響が被覆材によよんでいることが分る。また、使用した熱電対の素線径は0.3mmと0.2mmであり、NSRR 実験条件に<sup>3)</sup>関する限り、応答性（応答周波数～200Hz）上は何ら問題がないことが分っている。

## 2.2 試料の調整

NSRR実験において照射後、試験燃料をダイアモンド・カッターで軸方向および半径方向に切断し、直径約3cm、高さ約3cmの円筒形樹脂に埋め込んだ後、研磨したものを試料として用いた。研磨方法としては、まず試料の観察面をエメリーペーパーで表面が光沢をもち、ほとんど傷等のなくなるまで機械研磨し、さらにダイアモンド・ペーストを用いて最終的にバフ研磨を行った。なお、最終研磨を終えた時、熱電対取付部が正に観察面になるように、最初の切断箇所を設定すると共に、機械研磨によっても研磨量を調節した。バフ研磨の後、試料を水洗い・乾燥して顕微鏡観察を行った。

## 2.3 顕微鏡観察および酸化膜厚の測定法

観察にはオリンパス製倒立型光学顕微鏡を用い、通常の場合400倍で膜厚の測定を行った。測定法は、顕微鏡に付属しているスクリーン上に像を映し、この像の酸化膜厚をノギス(1/20mmバーニア付)を用いて実測した。酸化膜の外表面部分は、ピントが合わせにくくこともあってはっきりしないこともあるが、内側部分はoxygen - stabilized  $\alpha$ 相と接しており、その境界部分は明確である。膜厚測定上の誤差は倍率が400倍の場合、最悪の条件の時でも0.2mm以下であり、絶対値に直して0.5μm以下と見積れる。

熱電対取付位置での酸化膜厚としては、通常の場合Fig.4に示すように、2つの熱電対間の酸化膜厚の平均値を採用した。但し、熱電対取付部に接した部分は一般に極端に膜厚が小さくなっているので、この部分は平均値を算出する際に除外してある。ほとんど全ての場合、2つの素線間での酸化膜厚のばらつきは小さい。

なお、NSRR実験において、しばしば酸化膜の剥離(oxide flake)が見られるが<sup>2)</sup>、剥離したものは正確な酸化膜厚が求められないので、観察試料の対象から外してある。

## 3. 結 果

各測定位置(熱電対取付位置)における酸化膜厚の実測値をTable 2に示す。本表には、測定位置における熱電対により実測された被覆管表面最高温度と、同じく実測された過渡温度挙動より計算によって求めた酸化膜厚も示した。ここで計算による酸化膜厚は以下のようにして算出した。

第二相が存在していることが確認できる。本図に関する限り、溶接の影響部は、管肉厚の約40%の大きさである。影響部の大きさについては多少の差はあるが、観察した照射前の試料では全てこのようなジルカロイとは異なった相が確認されており溶接の影響が被覆材によよんでいることが分る。また、使用した熱電対の素線径は0.3 mmと0.2 mmであり、NSRR 実験条件に<sup>3)</sup>関する限り、応答性（応答周波数～200 Hz）上は何ら問題がないことが分っている。

## 2.2 試料の調整

NSRR実験において照射後、試験燃料をダイアモンド・カッターで軸方向および半径方向に切断し、直径約3 cm、高さ約3 cmの円筒形樹脂に埋め込んだ後、研磨したものを試料として用いた。研磨方法としては、まず試料の観察面をエメリーペーパーで表面が光沢をもち、ほとんど傷等のなくなるまで機械研磨し、さらにダイアモンド・ペーストを用いて最終的にバフ研磨を行った。なお、最終研磨を終えた時、熱電対取付部が正に観察面になるように、最初の切断箇所を設定すると共に、機械研磨によっても研磨量を調節した。バフ研磨の後、試料を水洗い・乾燥して顕微鏡観察を行った。

## 2.3 顕微鏡観察および酸化膜厚の測定法

観察にはオリンパス製倒立型光学顕微鏡を用い、通常の場合400倍で膜厚の測定を行った。測定法は、顕微鏡に付属しているスクリーン上に像を映し、この像の酸化膜厚をノギス(1/20 mmバーニア付)を用いて実測した。酸化膜の外表面部分は、ピントが合わせにくくこともあってはっきりしないこともあるが、内側部分はoxygen-stabilized  $\alpha$ 相と接しており、その境界部分は明確である。膜厚測定上の誤差は倍率が400倍の場合、最悪の条件の時でも0.2 mm以下であり、絶対値に直して0.5  $\mu\text{m}$ 以下と見積れる。

熱電対取付位置での酸化膜厚としては、通常の場合Fig. 4に示すように、2つの熱電対間の酸化膜厚の平均値を採用した。但し、熱電対取付部に接した部分は一般に極端に膜厚が小さくなっているので、この部分は平均値を算出する際に除外してある。ほとんど全ての場合、2つの素線間での酸化膜厚のばらつきは小さい。

なお、NSRR実験において、しばしば酸化膜の剥離(oxide flake)が見られるが<sup>2)</sup>、剥離したものは正確な酸化膜厚が求められないので、観察試料の対象から外してある。

## 3. 結 果

各測定位置(熱電対取付位置)における酸化膜厚の実測値をTable 2に示す。本表には、測定位置における熱電対により実測された被覆管表面最高温度と、同じく実測された過渡温度挙動より計算によって求めた酸化膜厚も示した。ここで計算による酸化膜厚は以下のようにして算出した。

一般に反応時間を  $t$  とすると、形成される酸化膜厚  $y$  は放物線則にしたがい

$$y = \sqrt{ct} \quad (1)$$

の式で表わされる<sup>4)</sup>。ここで、 $c$  は反応速度定数で時間  $t$  には依存しない量であり、炉外実験の結果より

$$c = C_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

の式で表わすことができる。但し、 $T$  は反応温度 (K),  $R$  はガス定数,  $C_0, Q$  は実験によって求め得る定数である。(1)式より時間と共に温度が変化する過渡状態については(1)式の差分式を用いて近似解を求めた。すなわち、(1)式の差分式は、

時刻  $t_{i+1} = t_i + \Delta t_i$  において、

$$y_{i+1} = y_i + \frac{C_i}{2y_i} \Delta t_i \quad (3)$$

であり、初期条件として

$$y_1 = \sqrt{C_1 \Delta t}, \quad (4)$$

とした。実測された温度履歴は、時間  $\Delta t_i$  の間は温度  $T_i$  は一定として、階段状の温度履歴とした。また、 $\Delta t_i$  は温度変化が激しい場合はより小さくとり一般には 0.1 sec ~ 1 sec とした。 $C_0$  および  $Q$  の値としては、炉外での等温酸化実験に基づく実験値を用いた。本研究においては、<sup>5)</sup>  $C_1$  の値として、 $T_i < 1,850$  K の時、JAERI で求められている。

$$C_1 = 2.15 \times 10^6 \exp(-35,860/RT_i) (\mu\text{m}^2/\text{sec}) \quad (5)$$

および、 $T_i \geq 1,850$  K では GE で採用している<sup>6)</sup>。

$$C_1 = 1.6 \times 10^{11} \exp(-79,800/RT_i) (\mu\text{m}^2/\text{sec}) \quad (6)$$

の値を採用した。ここで(5)式は、厳密には 1000 ~ 1330 °C の範囲で求められた実験式であるが、1,000 °C 以下では形成される酸化膜厚が相対的に無視できるほど小さいこと、1,330 °C ~ 1,577 °C の範囲での実験は行っていないが、1,500 °C まで行っている ORNL の結果<sup>7)</sup> と比べて、それ程大きく違わないことの理由から便宜的に(5)式が  $T_i < 1850$  K でも成り立つとして外挿した。

また、1577 °C 以上については炉外実験でのデータは極端に少なくなるが、ここでは、Kleper et al. が行った実験に基づく実験式(GE で用いている式)が最も信頼できる値として採用した。但し、実験式は酸化膜厚ではなく重量増加として表わされているので以下のようないずれも補正を行って(6)式を求めた。すなわち、重量増加として寄与する吸収された酸素は、酸化物相および酸素によって安定化された  $\alpha$  相(oxygen - stabilized  $\alpha$  phase 以下単に  $\alpha$  相と呼ぶ) 中に全て平衡濃度として存在すると仮定し、酸化物相中の吸収酸素量を求め、全ての酸素が  $ZrO_2$  の形態になっているものとして酸化膜厚の算出を行った。平衡酸素濃度としては、

\* その他、 $\beta$  相中にも含まれるが、酸化物相および  $\alpha$  相中の酸素量と比べて無視できるほど少ない。

$$C_{\alpha/\text{ox}} = 0.454 \text{ g/cm}^3 \quad (8), (9)$$

$$C_{\alpha/\beta} = 0.234 \text{ g/cm}^3 \quad (10) \quad (\text{但し, } T=2,000 \text{ K} \text{とした})$$

$$C_{\text{ox/gas}} = 1.511 \text{ g/cm}^3 \quad (10)$$

$$C_{\text{ox}/\alpha} = 1.367 \text{ g/cm}^3 \quad (10) \quad (\text{但し, } T=2,000 \text{ K} \text{とした})$$

を用いた。ただし、

$C_{\alpha/\text{ox}}$  は、 $\alpha$ 相の $\alpha$ -Oxide相境界濃度

$C_{\alpha/\beta}$  は、 $\alpha$ 相の $\alpha$ - $\beta$ 相境界濃度

$C_{\text{ox/gas}}$  は、酸化物の酸化性雰囲気（本研究の場合は水蒸気）と接している側での酸素濃度

$C_{\text{ox}/\alpha}$  は、酸化物の $\alpha$ 相と接している側での酸素濃度

である。

そして、分布状態としては両境界での濃度で直線近似し各相の平均濃度は、 $\alpha$ 相中で $0.344 \text{ g/cm}^3$ 、酸化相中で $1.439 \text{ g/cm}^3$ とした。金相観察の結果、被覆管最高温度が $1,600^\circ\text{C}$ 以上の時、酸化相の厚さと $\alpha$ 相の厚さはほぼ同じであるので、結果として酸素濃度に比例した量の酸素が酸化相および $\alpha$ 相中に含まれることになる。したがって、吸収された酸素量の80%が酸化膜の形成に寄与することになり、この酸素が全て $\text{ZrO}_2$ の形態になると仮定して最終的に酸化膜厚に関する(6)式を算出した。(5)式および(6)式から求めた膜厚を比較すると、融点近傍ではともかく、 $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲では両者はほど同一の値となる。

次に、Table 2 に示した実測値と計算値を比較してみると、最高温度が約 $1400^\circ\text{C}$ 以下の時は両者は良く一致するが、それ以上では計算値の方が低く、温度が高くなるにつれて、その差が大きくなることが分かる。また、実測した最高温度と酸化膜厚の関係を図示すると、Fig. 5 のようになる。Fig. 5 の黒丸は計算によって求めた膜厚と最高温度の関係を図示したものであるが、本図より、最高温度と酸化膜厚は $\pm 100^\circ\text{C}$ の範囲ではほど一対一の関係があることが明らかであり、これは膜沸騰継続時間および温度履歴が各実験および各熱電対位置によって種々雑多であるにも拘らず、NSRR実験における通常の試験条件<sup>\*</sup>では、酸化膜厚はほど最高温度で決ってしまうということを意味している。事実、最高温度および最高温度から $100^\circ\text{C}$ 低い温度範囲で形成される膜厚は全体の膜厚のほど 90%以上となっている。また、Fig. 5 の白丸は最高温度と実測した膜厚の関係を図示したものである。本図からも、最高温度が約 $1400^\circ\text{C}$ になると実測した膜厚値と計算した膜厚値とがズレはじめ、より高温になるにつれてその差が大きくなることが分かる。

\* 具体的には、冷却条件が通常の標準燃料実験と等しい条件

## 4. 考 察

### 4.1 測定した酸化膜厚さと計算結果の比較

実測した最高温度が約1400°C以下の場合、膜厚の実測値と炉外実験に基づく計算式を用いて求めた値が一致するという事実は、実測された温度履歴はほぼ真値に近い値を示しているということと、NSRR実験のように非常に速い過渡挙動の場合でも炉外実験から得られた酸化実験式がそのまま適用できるということの両方を意味しているものと思われる。Table 2 および Fig. 5 に示した程度のバラつきは、実測値の誤差、反応速度定数の不確かさおよび近似計算のゆえに生じる誤差等を考慮すれば、かなり良く一致したといえよう。但し、注意を要することは、酸化膜厚測定は熱電対近傍で行っているので、温度の実測値が真値に近いといつても、熱電対近傍ではの条件が常に付くことである。したがって、この結果から直ちに実測の温度が、燃料棒表面の代表値（平均値）を示しているとはいえない。周方向の分布を見ると、むしろ否定的で熱電対部の温度は周囲の温度に比べてかなり低いといえる。<sup>11)</sup>

次に、約1,400°C以上で実測値と計算値が異ってくる理由について考察する。理由としては、大きく分けて次の2つが考えられる。第一に、炉外での実験式が炉内の場合には適用できず、別な反応式になるのではないか、第二に、実測している温度は真値を示していないのではないかということである。以下、これらの理由について述べる。

#### (1) 炉外実験に基づく実験式を適用する可否について

炉外実験に基づく酸化反応の計算式において、反応時間  $t$  について考える。(1)式の反応時間  $t$  は、炉外実験の結果では全ての計算式において放物線則により表わされている。NSRR 実験については、炉内実験であっても酸化反応に変わりなく、放物線則に従わなくなるという理由はない。また、短い過渡挙動であるがために特殊現象が起こるのではないかと考えてみても、約1400°C以下で放物線則に従うものが、より高温では従わなくなるという理由は何もない。さらに、温度が高くなると放物線則に従わなくなるという報告も見当たらない。ゆえに、反応時間  $t$  については、炉内実験であろうと、放物線則に従うと考える方が妥当である。

次に、反応速度定数  $C$  (2)式)に関しては、炉外実験に基づく結果でも、その値は導出した研究者により異なっている。これについては、ORNL, KFK, JAERIの値は良く一致しており、現在この3つの実験値は最も信頼されている。よって、本研究において使用したJAERIの式についての信頼性は良いと考えられる。しかし、1500°C以上の酸化現象については、求められている反応速度定数  $C$  の数も少なく、その信頼性は定かではない。よって、被覆管表面温度が1500°Cから融点にまで達する条件では、必ずしも(6)式による結果を正しいと確信するには問題がある。そのため、この問題については次のように考えた。すなわち、本研究の結果では計算値の方が低い酸化膜厚値を示しているので、炉外実験として報告されている中で最も高い値となる実験式を提示しているBaker-Justの式<sup>12)</sup>で計算してみる。本式も重量増加に対する反応速度定数を示しているが、ここでは全ての吸収酸素が酸化物相に存在していると仮定する。したがって、

得られる膜厚は、炉外実験で考えられる最大の酸化膜厚である。例としては、Test No.216-4におけるSpecimen No. 23(最高温度1,630°C)とTest No.216-3におけるSpecimen No. 19(最高温度1,560°C)の2つの場合の結果について示すと、前者は21μm、後者は14 μmとなり、それぞれ実測値の30.25 μmおよび30.38 μmにはとても及ばない。その他の場合についても大同小異で全て実測値と比べるとかなり小さい値でしかない。したがって、実験値と計算値が一致しないのは、反応速度定数Cの違いによるとは考えられない。

第三に、炉外実験と炉内実験の試験条件の相違について考える。炉外実験においては、一般に定常状態の温度条件の下で酸化実験が行なわれており、被覆管内のUO<sub>2</sub>ペレットより熱量を与えられ、急激に温度が変化するNSRR実験とは、被覆管の加熱(および冷却)条件が異なる。すなわち、炉外実験では、被覆管の肉厚方向に温度差はほとんど存在しないのに対して、本実験では、この方向に温度差が生じており、このため、熱電対により測定している表面温度と酸化が進んでいる被覆管内面の温度が異なっている可能性が考えられる。特に、酸化ジルコニウムの熱伝導率はジルカロイのそれよりも一桁少ないため、酸化膜の内側は被覆管表面に比べて温度が高くなっていることが考えられる。例えば、簡単のために、被覆管の内・外面に200°Cの温度勾配が生じていたと仮定すると、酸化膜の厚さが20μmあれば、被覆管表面と酸化膜の内面との温度差は約60°Cになり、酸化膜の厚さが50μmあれば、その温度は約110°Cになる。一概に、酸化膜の内面の温度で酸化量が決まると考えることはできないが、この温度差は酸化量に影響を及ぼしうる値である。また、ジルコニウムの酸化は発熱反応であるため、ジルカロイ被覆管の温度上昇をもたらし、熱伝導率の悪い酸化膜の外表面にはその影響がなかなか現われず、被覆管表面と酸化膜の内面では一層温度差が生じることも考えられる。

以上の点については、計算等により、酸化膜内側と被覆管表面でどの程度の温度差が出来るのか詳細に検討する必要があるが、本研究において、1400°C以上では、酸化膜が厚くなることから、上記した影響が現われ、測定した酸化膜厚さと計算値とが一致しなくなることも考えられる。

## (2) 热電対による測定温度の信頼性について

次に第二の理由、すなわち実測した温度は真値を示していないとする考え方について検討する。先ず、実験事実として次の点を強調しなければならない。照射後の熱電対部の金相観察によると約1400°C以上では、Fig. 6に示すように、照射中にジルコニウム-白金反応を生じたためと思われる第2相の拡散が大きくなり、極端な場合には、Fig. 7のように大きな空隙(ポイド)が生じる。このジルコニウム-白金反応は、二元系の状態図から推定して共晶反応であり、

\*1 MAT PROによると1400°Cにおける熱伝導率は

ジルカロイ : 0.35 W/cm·°C

酸化ジルコニウム : 0.024 W/cm·°C

\*2 計算によると、被覆管表面が最高温度(約1400°Cの場合)に達した時点では、被覆管の内外面に約80°Cの温度差が生じる。しかし、酸化ジルコニウムが形成されると、200°C近い温度差が生じることは十分に考えられる。

共晶点は約1200°Cである<sup>13)</sup>。したがって、一般的には時間が短いという因子を無視すれば、温度が上昇するにつれてジルコニウムおよび白金の相互拡散が進み、約1,200°Cに迄達すると、ジルコニウムと白金の比率によっては約1,200°Cで熱電対取付部が溶融することになる。事実、NSRRにおける炉外での高温顕微鏡を用いてのジルコニウム一白金反応の昇温連続観察の結果、約1,000°Cにおいて自己拡散が盛んになり、約1,200°Cで、熱電対取付部が溶融して川のようになって流れしていくのが認められ、場合によっては冷却後大きなボイドを残した。NSRR実験においては時間が短いといつても1 sec.程度の時間、約1,400°Cという共晶点より200°Cも高い状況が持続すれば、上記した反応がNSRR実験において生じても何ら不自然ではない。さらに、NSRR実験において、他の部分が健全であるにも拘らず「熱電対部における貫通孔による燃料破損」が、しばしば認められる事実も、その原因がジルコニウム一白金反応によるものと考えれば十分理解できる。以上のことより、最高温度の実測値が約1,400°C以上では、ジルコニウム一白金の共晶反応により、熱電対部が融け、大きなボイドを残すものと考えられる。そこで、熱電対の信頼性についての検討に議論を戻すと、熱電対取付部で共晶反応を生じるような状況下での熱電対からのデータの信頼性はどうかということになる。熱電対が溶融する（しかも合金化して）ような場合の熱起電力は、健全な場合と比べて同じであるかという問題については残念ながらデータはないが、一般に熱起電力が自由電子の動きによって左右されることから考えて、溶融点およびその近傍では（しかも合金化のため熱電対素線の組成も変わることになる）、健全な場合と比較して熱起電力が異ってくると考えることもできる。また、合金化した金属はジルカロイとは異なる比熱や熱伝導率を持つ可能性があり、合金化した部分で温度が異なってくることは十分に考えられる現象である。それゆえ、本実験において約1,400°C以上で、実測した酸化膜厚値と計算で求めたそれが一致しない原因の一つには熱電対側に問題がある可能性がある。なお、実測した酸化膜厚が計算とは合わないものは、Fig. 5に見る限りにおいて、実測した最大温度とある一定の関係をもつの、上述した反応が生じても熱起電力と温度の関係においてある一定の関係（当然、健全な場合とは異なるが）が成り立つためではないかと考えられる。

#### 4.2 酸化膜厚さより推定した酸化膜の最高温度

前節において、温度の実測値が約1400°C以上の場合に、測定した酸化膜厚さと計算値が一致しないのは、測定温度が酸化膜形成部分の温度を示していないこと、あるいは、熱電対による温度指示値に問題があることを述べた。それでは、指示温度と酸化膜形成部の温度が何°C程度違っているのかについて考察する。方法としては、前出した(3)~(6)式を用いて、実測した酸化膜厚さから温度を逆算する方法を用いた。ここで補正すべき温度履歴としては、簡単のために実測温度をT<sub>mea.</sub>とし、T<sub>mea.</sub>が1200°C以上の場合は真の温度をT<sub>cor.</sub>とした時

$$T_{cor.} = T_{mea.} + \alpha \quad (7)$$

で表わされるものと仮定して行った。全ての温度範囲において、一様に補正温度 $\alpha$ を加えるのが適切な方法であるかは分らないが、酸化膜厚さはほとんど最高温度で決ってしまうことを考慮すれば(7)式は最高温度を見積る上では適当な方法といえる。Table 3に結果を示す。本表よ

り、測定値と補正值の間には約100°C以上の相違があり、酸化膜厚さが大きい程その差は大きく、最大の場合約300°Cにも達していることが分る。但し、高温側では一般に反応速度定数のばらつきが大きいことや、(7)式を算出する際の誤差も全く無視は出来ないので、本表の補正值は概略的な値と考えるべきである。

なお、今後これらの結果に基づいて、反応度事故時のような急激な温度変化の現象が存在する場合に、被覆管の内外面温度差の存在する条件で酸化量の評価をより厳密に行なうと共に、熱電対による測定温度のより正確な補正がなされるべきであろうと思われる。

## 5. 結 論

NSRRで照射したジルカロイ被覆管の酸化膜厚さを測定した結果、熱電対で測定した被覆管の最高温度が約1400°C以下の時には、測定温度を用いて計算した厚さとよく一致したが、それ以上の温度では、計算値に比べて測定値の方が厚くなることが分った。そして、これは被覆管温度に起因していると考えられ、酸化膜厚さから逆に酸化部の被覆管最高温度を推定すると、熱電対による測定温度との間には大きい場合には約300°Cもの差が生じていた。この原因としては、被覆管の温度が高くなり、酸化膜が形成されると被覆管の半径方向に温度勾配が生じるため、酸化部分の温度が測定値とは異なること、および、ジルコニウム-白金反応のため、熱電対の温度指示値が低くなることによる可能性が考えられる。

以上の点に基づいて、約1400°C以上の被覆管表面温度における、酸化量の計算方法の検討、また、測定温度の較正が必要であると思われる。

## 謝 辞

本研究をまとめるに当り、反応度安全研究室、石川迪夫室長には、総合的な御指導を賜りました。また、安全工学部、森島淳好次長、燃料安全工学第3研究室、川崎了室長および鈴木元衛氏にはジルカロイの酸化反応全般について、有益な御助言を賜りました。ここで、皆様に衷心より謝意を表します。また、本報告書は、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御努力、御協力により出来たものであり、感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 塩沢周策、" NSRR実験における標準燃料の振舞いに関する一考察 "、JAERI-M 7267  
(1977年) 9月
- 2) 星薫雄他、原子力誌 20 651 (1978)
- 3) NSRR実験プログレス・レポート・1、JAERI-M 6635 (1976年) 7月

り、測定値と補正值の間には約100°C以上の相違があり、酸化膜厚さが大きい程その差は大きく、最大の場合約300°Cにも達していることが分る。但し、高温側では一般に反応速度定数のばらつきが大きいことや、(7)式を算出する際の誤差も全く無視は出来ないので、本表の補正值は概略的な値と考えるべきである。

なお、今後これらの結果に基づいて、反応度事故時のような急激な温度変化の現象が存在する場合に、被覆管の内外面温度差の存在する条件で酸化量の評価をより厳密に行なうと共に、熱電対による測定温度のより正確な補正がなされるべきであろうと思われる。

## 5. 結論

NSRRで照射したジルカロイ被覆管の酸化膜厚さを測定した結果、熱電対で測定した被覆管の最高温度が約1400°C以下の時には、測定温度を用いて計算した厚さとよく一致したが、それ以上の温度では、計算値に比べて測定値の方が厚くなることが分った。そして、これは被覆管温度に起因していると考えられ、酸化膜厚さから逆に酸化部の被覆管最高温度を推定すると、熱電対による測定温度との間には大きい場合には約300°Cもの差が生じていた。この原因としては、被覆管の温度が高くなり、酸化膜が形成されると被覆管の半径方向に温度勾配が生じるため、酸化部分の温度が測定値とは異なること、および、ジルコニウムー白金反応のため、熱電対の温度指示値が低くなることによる可能性が考えられる。

以上の点に基づいて、約1400°C以上の被覆管表面温度における、酸化量の計算方法の検討、また、測定温度の較正が必要であると思われる。

## 謝辞

本研究をまとめるに当り、反応度安全研究室、石川迪夫室長には、総合的な御指導を賜りました。また、安全工学部、森島淳好次長、燃料安全工学第3研究室、川崎了室長および鈴木元衛氏にはジルカロイの酸化反応全般について、有益な御助言を賜りました。ここで、皆様に衷心より謝意を表します。また、本報告書は、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御努力、御協力により出来たものであり、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 塩沢周策、" NSRR実験における標準燃料の振舞いに関する一考察 "、JAERI-M 7267  
(1977年) 9月
- 2) 星薫雄他、原子力誌 20 651 (1978)
- 3) NSRR実験プログレス・レポート・1、JAERI-M 6635 (1976年) 7月

り、測定値と補正值の間には約100°C以上の相違があり、酸化膜厚さが大きい程その差は大きく、最大の場合約300°Cにも達していることが分る。但し、高温側では一般に反応速度定数のばらつきが大きいことや、(7)式を算出する際の誤差も全く無視は出来ないので、本表の補正值は概略的な値と考えるべきである。

なお、今後これらの結果に基づいて、反応度事故時のような急激な温度変化の現象が存在する場合に、被覆管の内外面温度差の存在する条件で酸化量の評価をより厳密に行なうと共に、熱電対による測定温度のより正確な補正がなされるべきであろうと思われる。

## 5. 結論

NSRRで照射したジルカロイ被覆管の酸化膜厚さを測定した結果、熱電対で測定した被覆管の最高温度が約1400°C以下の時には、測定温度を用いて計算した厚さとよく一致したが、それ以上の温度では、計算値に比べて測定値の方が厚くなることが分った。そして、これは被覆管温度に起因していると考えられ、酸化膜厚さから逆に酸化部の被覆管最高温度を推定すると、熱電対による測定温度との間には大きい場合には約300°Cもの差が生じていた。この原因としては、被覆管の温度が高くなり、酸化膜が形成されると被覆管の半径方向に温度勾配が生じるため、酸化部分の温度が測定値とは異なること、および、ジルコニウム-白金反応のため、熱電対の温度指示値が低くなることによる可能性が考えられる。

以上の点に基づいて、約1400°C以上の被覆管表面温度における、酸化量の計算方法の検討、また、測定温度の較正が必要であると思われる。

## 謝辞

本研究をまとめるに当り、反応度安全研究室、石川迪夫室長には、総合的な御指導を賜りました。また、安全工学部、森島淳好次長、燃料安全工学第3研究室、川崎了室長および鈴木元衛氏にはジルカロイの酸化反応全般について、有益な御助言を賜りました。ここで、皆様に衷心より謝意を表します。また、本報告書は、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御努力、御協力により出来たものであり、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 塩沢周策、" NSRR実験における標準燃料の振舞いに関する一考察 " , JAERI-M 7267  
(1977年) 9月
- 2) 星薫雄他、原子力誌 20: 651 (1978)
- 3) NSRR実験プログレス・レポート・1, JAERI-M 6635 (1976年) 7月

り、測定値と補正值の間には約100°C以上の相違があり、酸化膜厚さが大きい程その差は大きく、最大の場合約300°Cにも達していることが分る。但し、高温側では一般に反応速度定数のばらつきが大きいことや、(7)式を算出する際の誤差も全く無視は出来ないので、本表の補正值は概略的な値と考えるべきである。

なお、今後これらの結果に基づいて、反応度事故時のような急激な温度変化の現象が存在する場合に、被覆管の内外面温度差の存在する条件で酸化量の評価をより厳密に行なうと共に、熱電対による測定温度のより正確な補正がなされるべきであろうと思われる。

## 5. 結論

NSRRで照射したジルカロイ被覆管の酸化膜厚さを測定した結果、熱電対で測定した被覆管の最高温度が約1400°C以下の時には、測定温度を用いて計算した厚さとよく一致したが、それ以上の温度では、計算値に比べて測定値の方が厚くなることが分った。そして、これは被覆管温度に起因していると考えられ、酸化膜厚さから逆に酸化部の被覆管最高温度を推定すると、熱電対による測定温度との間には大きい場合には約300°Cもの差が生じていた。この原因としては、被覆管の温度が高くなり、酸化膜が形成されると被覆管の半径方向に温度勾配が生じるため、酸化部分の温度が測定値とは異なること、および、ジルコニウムー白金反応のため、熱電対の温度指示値が低くなることによる可能性が考えられる。

以上の点に基づいて、約1400°C以上の被覆管表面温度における、酸化量の計算方法の検討、また、測定温度の較正が必要であると思われる。

## 謝辞

本研究をまとめるに当り、反応度安全研究室、石川迪夫室長には、総合的な御指導を賜りました。また、安全工学部、森島淳好次長、燃料安全工学第3研究室、川崎了室長および鈴木元衛氏にはジルカロイの酸化反応全般について、有益な御助言を賜りました。ここで、皆様に衷心より謝意を表します。また、本報告書は、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御努力、御協力により出来たものであり、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 塩沢周策、" NSRR実験における標準燃料の振舞いに関する一考察 " , JAERI-M 7267  
(1977年) 9月
- 2) 星薫雄他、原子力誌 20 651 (1978)
- 3) NSRR実験プログレス・レポート・1 , JAERI-M 6635 (1976年) 7月

- 4) 燃料安全研究委員会，“軽水炉の冷却材喪失事故時燃料被覆のふるまい”，JAERI-M 7247(1977年)8月
- 5) 鈴木元衛他，“冷却材喪失事故条件下でのジルカロイ被覆管と水蒸気との反応および延性変化”，JAERI-M 6879(1977年)1月
- 6) Ianni, P.W., APED-5454(1968)
- 7) Cathcart, J.V., ORNL/NUREG/TM-41(1976)
- 8) Domagala, R.F., Trans. AIME 200(1954) 238
- 9) Gebhardt, E.T., J. Nucl. Mater. 4(1961) 241
- 10) Pawel, R.E., ORNL-NUREG/TM-17(1976)
- 11) 柳原敏他，“NSRR実験におけるジルカロイ被覆管の円周方向の酸化膜厚さに基づく温度分布の評価”，JAERI-M 8200(1979年)4月
- 12) Baker, L., ANL-6548(1962)
- 13) 金属データブック，日本金属学会編，丸善株式会社

Table 1 Data of observed specimens

Specimen No.	Test No.	Energy Deposition (cal/g.UO <sub>2</sub> )	Fuel Description	Thermocouple Description	
				Position	type diameter
1 (YD4)	111-12	176	standard fuel	# 1	Pt/Pt-13%Rh 0.2mm φ
2 (SHD1)	216-1	200	thin wall cladding	# 1	" 0.3mm φ
3 (SH2)	216-1	200	"	# 2	"
4 (SH5)	216-4	220	"	# 2	"
5 (SH2)	216-1	200	"	# 4	"
6 (H07)	232-16	219	narrow gapped fuel	# 6	"
7 (H01)	226-2	242	flat ended pellet	# 9 A	"
8 (H02)	226-2	242	"	#10 A	"
9 (H01)	226-2	242	"	# 4 A	"
10 (SH1)	216-1	200	thin wall cladding	# 4	"
11 (H02)	226-2	242	flat ended pellet	# 5 A	"
12 (H07)	232-16	219	narrow gapped fuel	# 3	"
13 (H05)	232-16	219	"	# 1	"

Table 1 Data of observed specimens (continued)

Specimen No.	Test No.	Energy Deposition (cal/g.UO <sub>2</sub> )	Fuel Description	Thermocouple Position	Thermocouple type	Description diameter
14 (H03)	226-2	242	flat ended pellet	# 7 A	Pt/Pt-13%Rh	0.3mm $\phi$
15 (H04)	226-2	242	"	# 8 A	"	"
16 (H06)	232-16	219	narrow gapped fuel	# 2	"	"
17 (Y7)	202-1	250	standard fuel	# 7	"	"
18 (H05)	232-16	219	narrow gapped fuel	# 5	"	"
19 (H06)	232-16	219	"	# 2	"	"
20 (SH5)	216-4	220	thin wall cladding	# 1	"	"
21 (SH4)	216-4	220	"	# 1	"	"
22 (SH7)	216-3	231	"	# 1	"	"
23 (SHD4)	216-4	220	"	# 5	"	"

Table 2 Measured and calculated oxide layer thickness

Specimen No.	Test No.	Thermocouple Position	Cladding Surface Temperature (°C)	Oxide Layer Thickness (μm)	
				Measured	Calculated from measured Temperature History
1	111-12	# 1	1050	2.5	2.11
2	216-1	# 1	1200	3.7	3.4
3	216-1	# 2	1220	4.13	3.93
4	216-4	# 2	1260	4.0	4.28
5	216-1	# 4	1280	5.88	4.25
6	232-16	# 6	1290	6.43	3.94
7	226-2	# 9 A	1300	7.78	6.43
8	226-2	# 10A	1310	8.85	6.54
9	226-2	# 4 A	1330	9.22	6.66
10	216-1	# 4	1340	5.75	5.94
11	226-2	# 5 A	1340	10.40	6.59
12	232-16	# 3	1350	6.43	5.22
13	232-16	# 1	1380	6.60	5.75

Table 2 Measured and calculated oxide layer thickness (continued)

Specimen No.	Test No.	Thermocouple Position	Measured Maximum Cladding Surface Temperature (°C)	Oxide Layer Thickness (μm)	
				Measured	Calculated from Measured Temperature History
14	226-2	# 7 A	1410	10.08	5.7
15	226-2	# 8 A	1430	14.09	8.67
16	232-16	# 5	1520	19.43	9.40
17	202-1	# 7	1530	25.38	11.35
18	232-16	# 2	1530	17.04	9.86
19	216-3	# 2	1560	30.38	12.60
20	216-4	# 4	1560	10.0	10.09
21	216-4	# 1	1580	28.0	11.09
22	216-3	# 1	1600	27.38	15.57
23	216-4	# 5	1630	30.25	13.81

Table 3 Corrected maximum cladding surface temperature

Specimen No.	Test No.	Thermocouple position	Maximum cladding surface Temperature measured (°C)	Corrected maximum cladding surface temperature (°C) ±100 °C
7	226-2	# 9 A	1300	1400 (+100)
8	226-2	# 10A	1310	1410 (+100)
9	226-2	# 4 A	1330	1480 (+150)
11	226-2	# 5 A	1340	1440 (+100)
14	226-2	# 7 A	1410	1610 (+200)
15	226-2	# 8 A	1430	1630 (+200)
16	232-16	# 5	1520	1720 (+200)
17	232-16	# 2	1530	1780 (+250)
19	216-3	# 2	1560	Melting point (>300)
20	216-4	# 4	1580	Melting point (>300)
22	216-3	# 1	1600	Melting point (>250)
23	216-4	# 5	1630	Meltion point (>250)

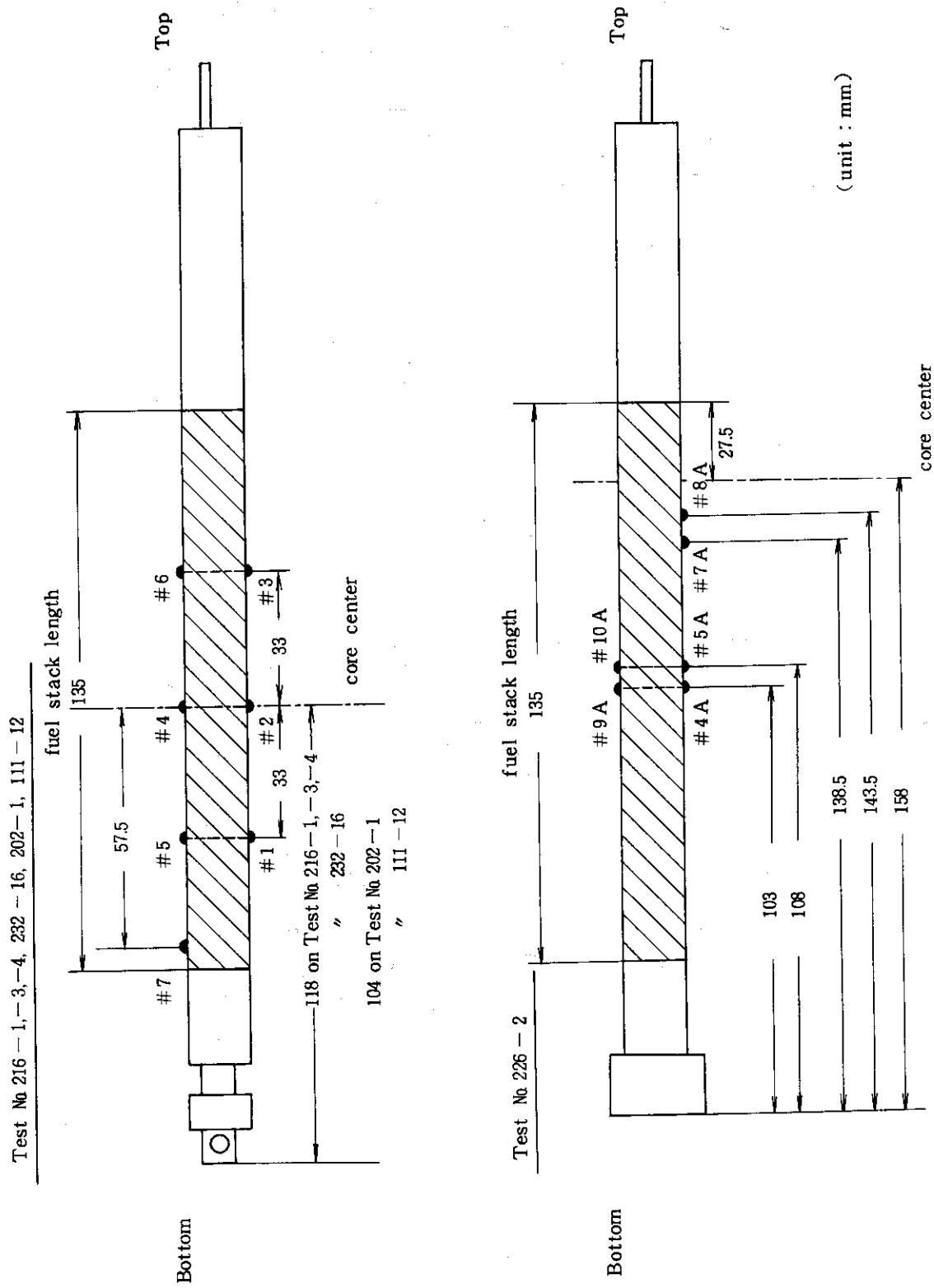


Fig. 1 Positions of thermocouples attached on cladding surface

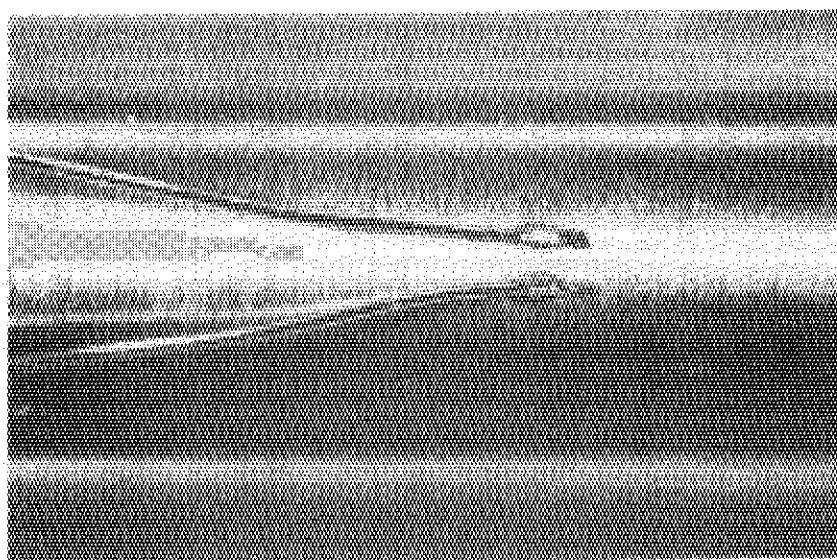
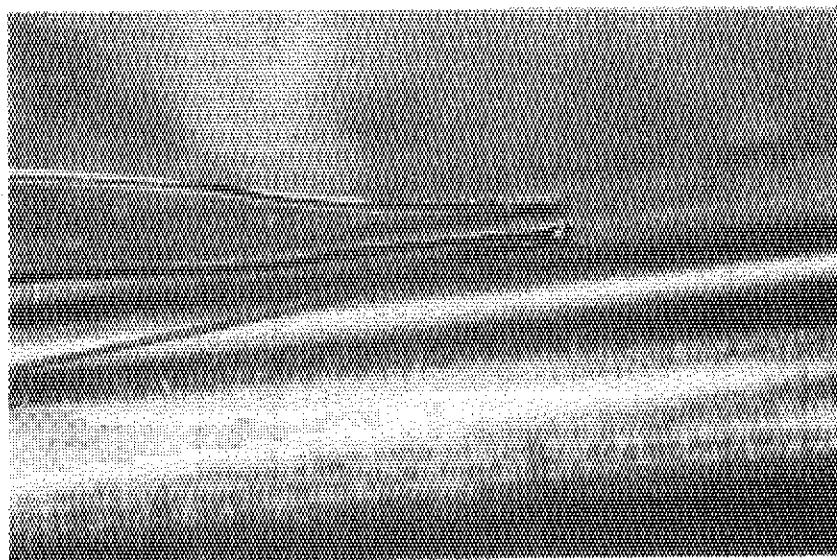


Fig. 2 Thermocouple attached on cladding  
surface before irradiation

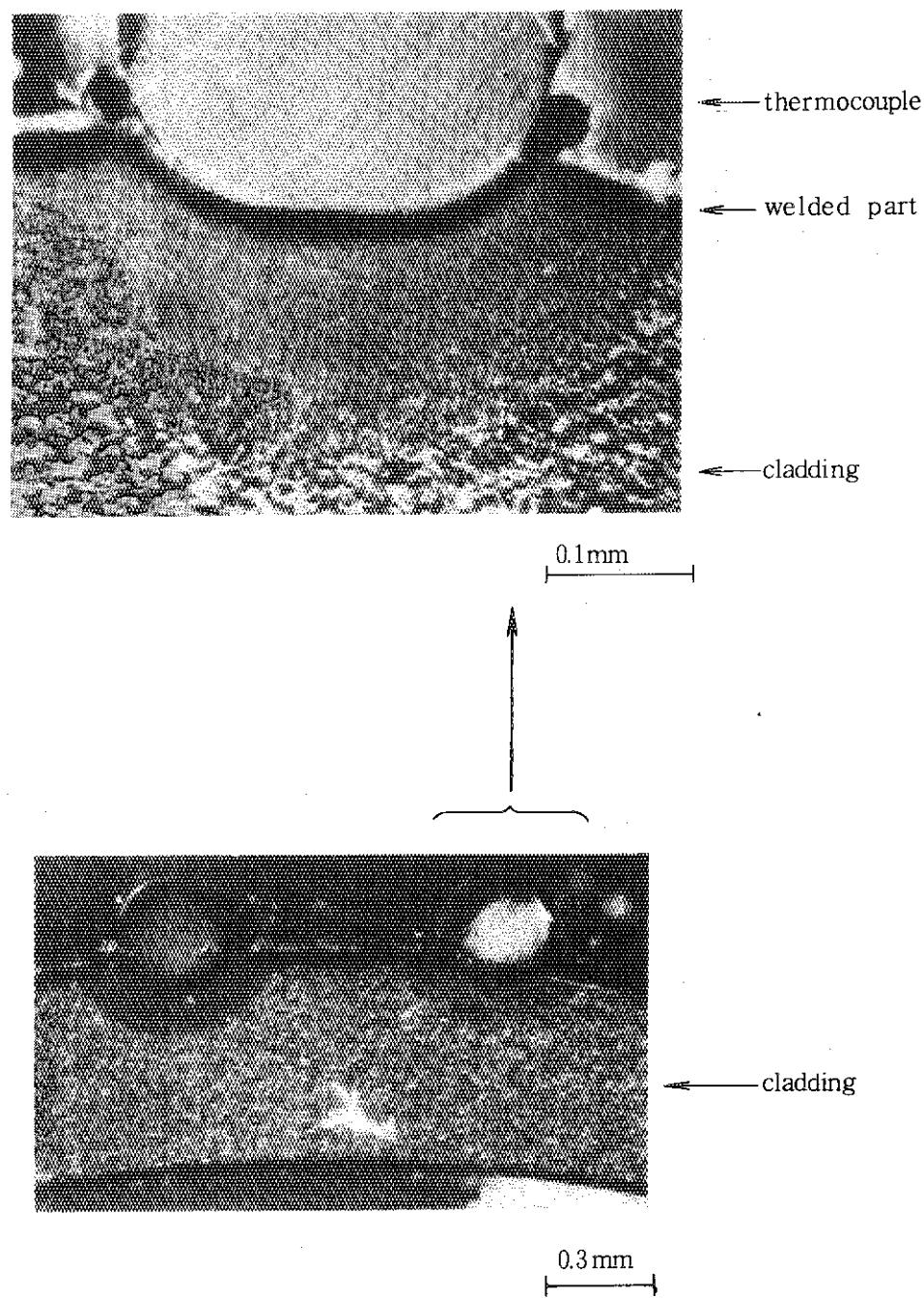
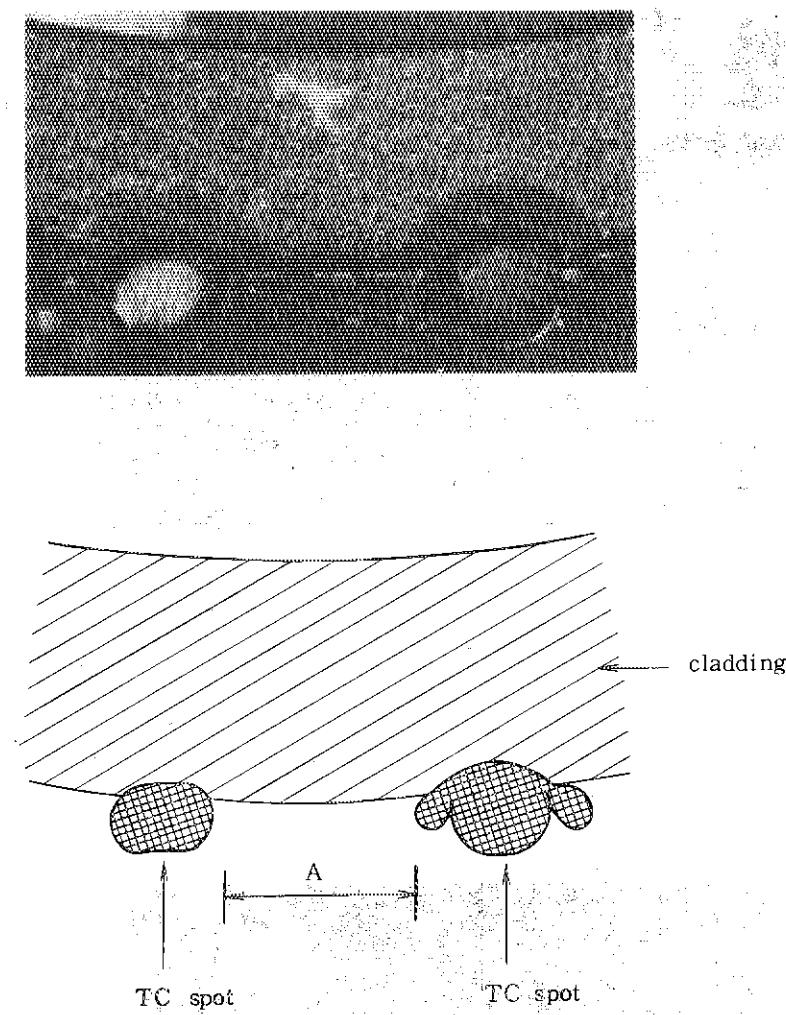


Fig. 3 Optical microscopic photograph of  
thermocouple attached on cladding  
surface



Oxide thickness at thermocouple position is defined as an average thickness in region A shown in the figure.

Fig. 4 Definition of oxide thickness at thermocouple position

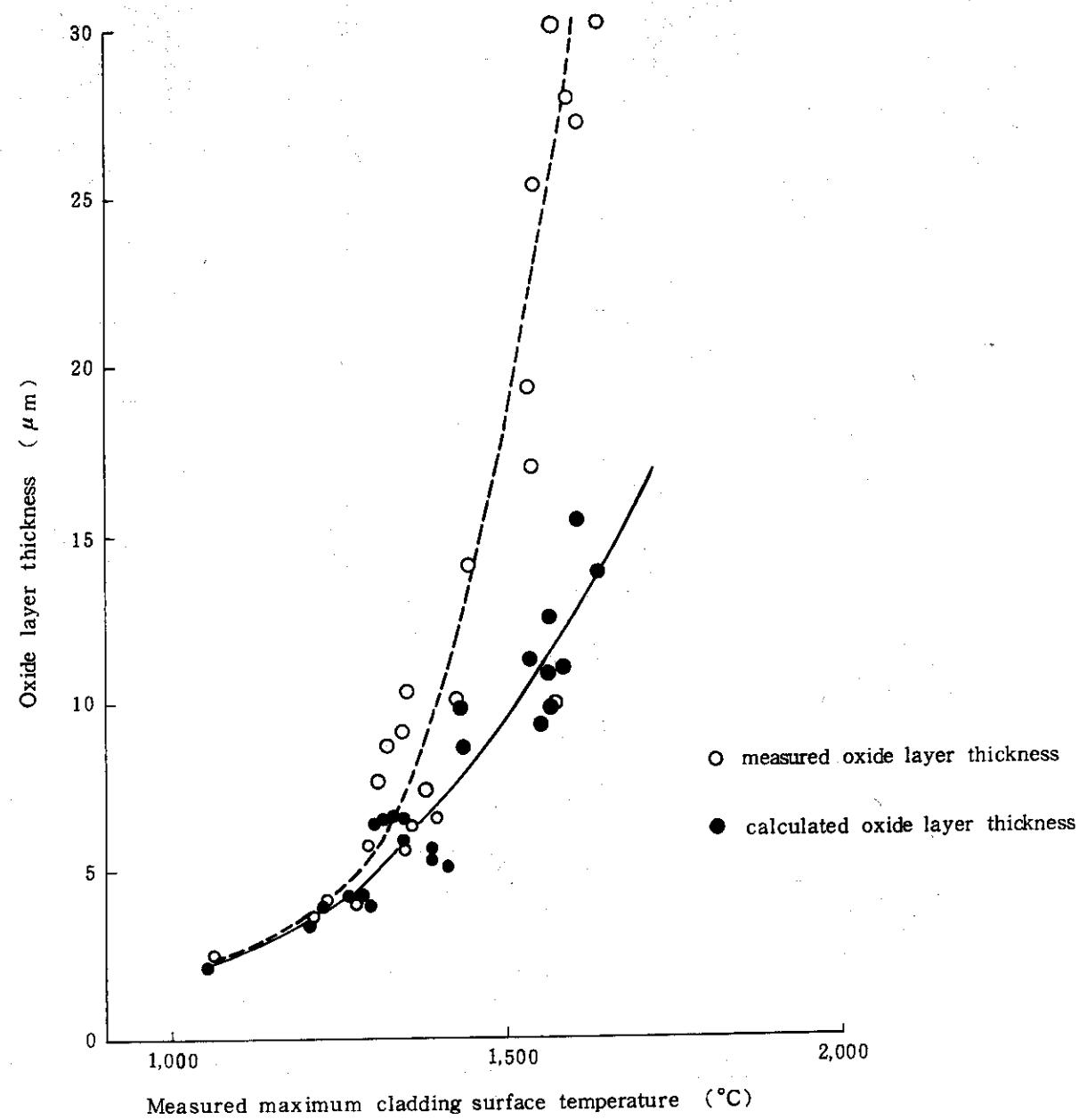


Fig. 5 Relation between maximum cladding surface temperature and oxide layer thickness

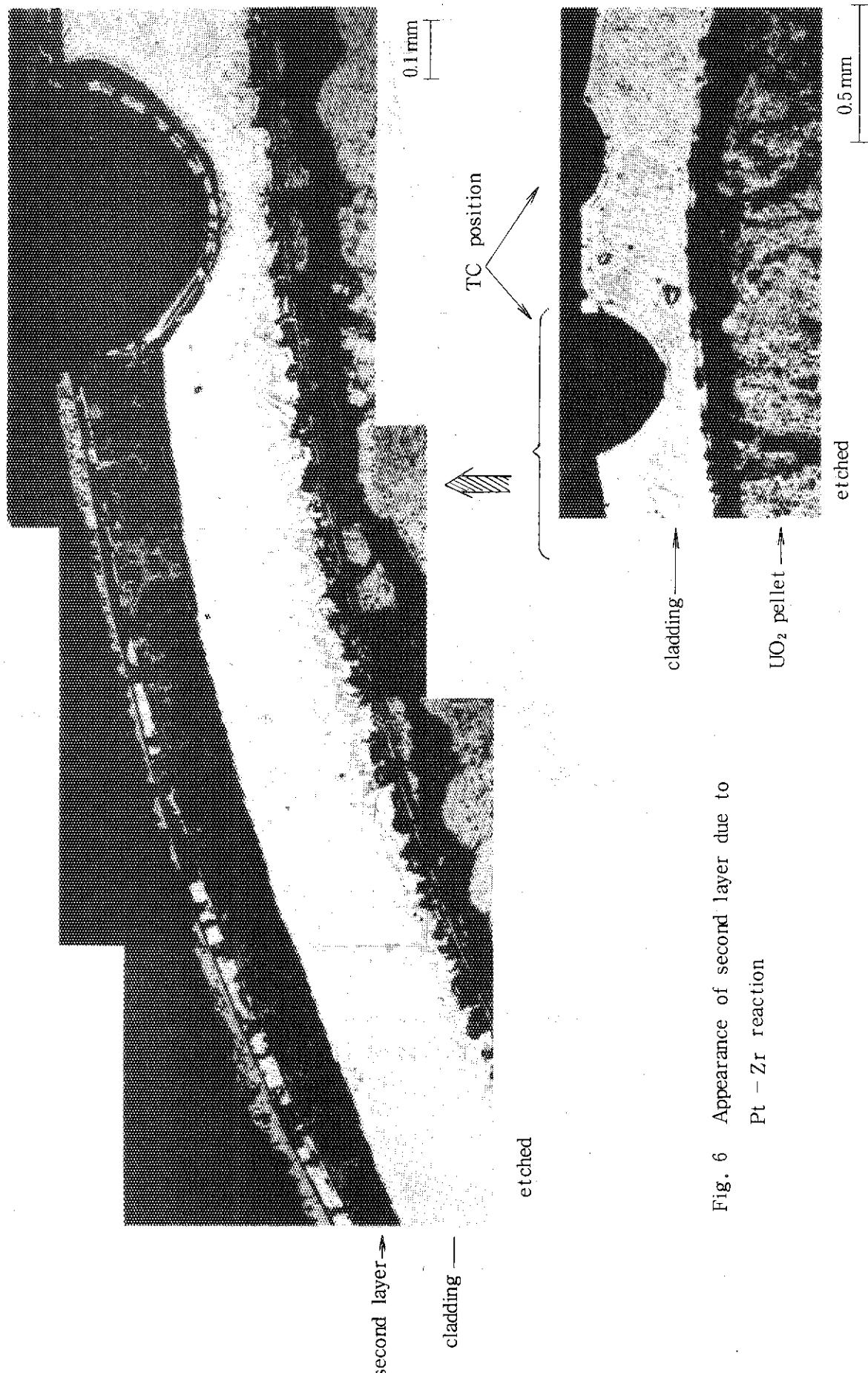


Fig. 6 Appearance of second layer due to  
Pt - Zr reaction

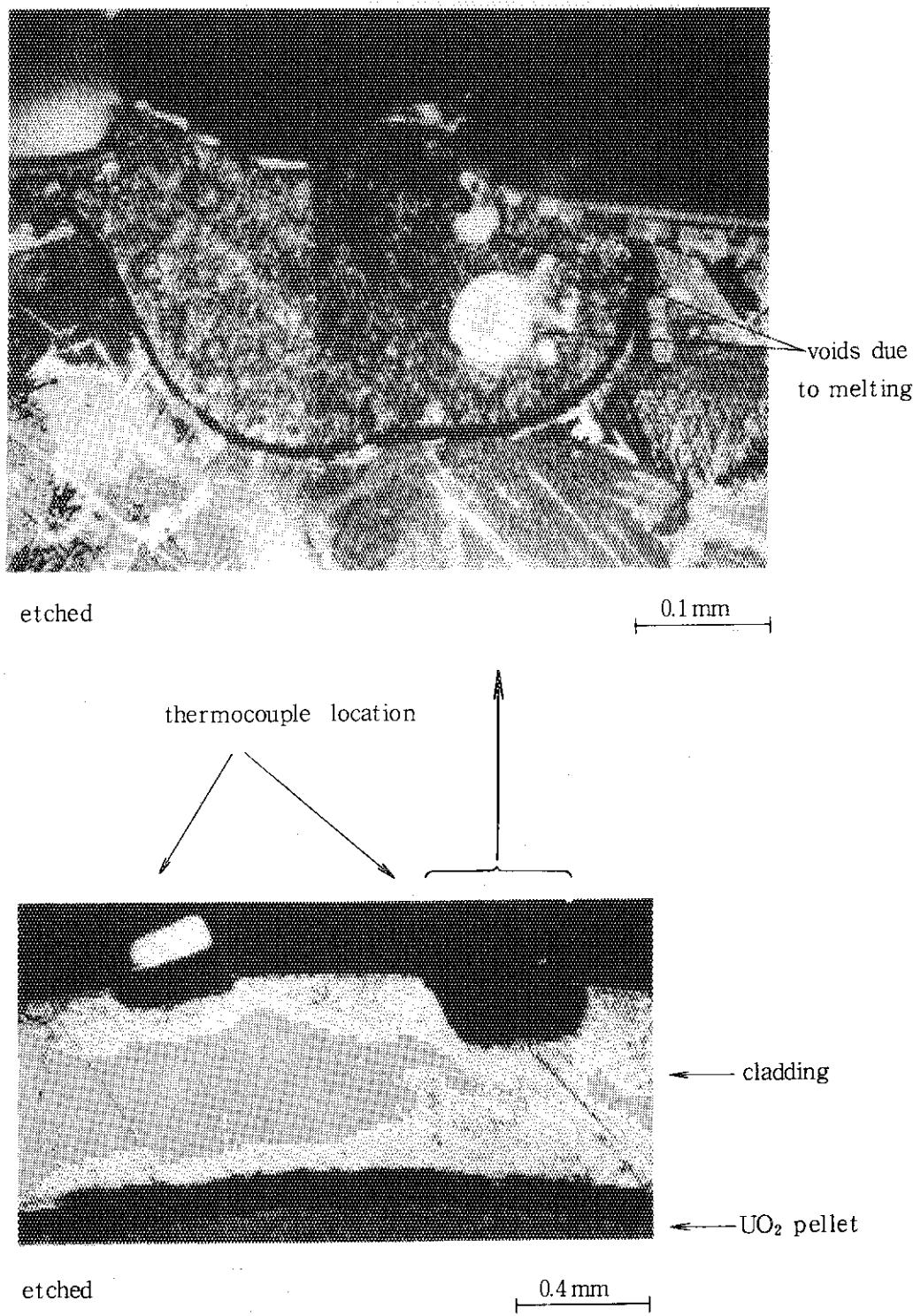


Fig. 7 Post irradiation observation at TC location,  
showing the voids due to melting