

JAERI-M
8267

NSRR実験におけるUO₂—ジルカロイ反応

1979年6月

塩沢 周策・斎藤 伸三・柳原 敏

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UO₂－ジルカロイ反応

日本原子力研究所東海研究所安全工学部
塙沢 周策・齊藤 伸三・柳原 敏

(1979年5月11日受理)

本報告は、反応度事故条件下でのUO₂ペレットとジルカロイ－4の化学反応について記述したもので、NSRR実験における照射後燃料の光学顕微鏡観察および電子線マイクロプローブ分析器による元素分析を行った結果についてまとめたものである。

NSRR実験においては、標準燃料が破損するしきい値(約260 cal/g·UO₂)以上で照射した燃料の破損部には、UO₂ペレットと被覆管の境界にUO₂－ジルカロイ反応層が形成されていることが認められる。この反応層の元素分析を行った結果、UO₂に隣接した側より、反応層は[α-Zr(O)+U]、[U又は(U-Zr)合金]、[α-Zr(O)]の各相より成っていることが判明した。これは、高温においては、UO₂とジルカロイの熱力学的不安定性のため、UO₂の一部がジルカロイによって還元され、その結果上述した各相が出来たと考えられる。このような層は、炉外実験や炉内PCM実験においても見られる。

また、試験条件が異っても、脆性クラックにより破損した燃料には、常にUO₂－ジルカロイ反応層が認められた。この反応層は、UO₂ペレットと被覆管の強い結合を作ることから、冷却時の被覆管の熱収縮を阻止し、脆化した被覆管を破損に至らしめると考えられ、燃料棒の破損に大きな役割を果すものと考えられる。

UO_2 -Zircaloy Chemical Reactions in the NSRR Experiments

Shusaku SHIOZAWA, Shinzo SAITO and Satoshi YANAGIHARA

Division of Reactor Safety

Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 11, 1979)

Chemical reactions between UO_2 fuel and Zircaloy-4 cladding material under reactivity initiated accident (RIA) conditions are described. Post-irradiation examination of the fuel rods, in the NSRR experiments, was made with an optical microscope and an electron microprobe analyzer.

In the fuel rods subjected to around or more than failure threshold energy deposition (approximately 260 cal/g. UO_2), UO_2 -Zircaloy reaction layer is observable. Observation of the layer with an electron microprobe analyzer shows that the layer consists of [α -Zr(0), U], [U or (U, Zr) alloy] and [α -Zr(0)] phases. It is possible that due to the thermodynamic instability between UO_2 and Zircaloy, UO_2 is partly reduced by Zircaloy at energy depositions around the failure threshold, so that UO_2 -Zircaloy reaction layer forms between these two. The present results are in agreement with those of out-of-pile tests and in-pile PCM experiments in the phases formed, though the test conditions are different.

The UO_2 -Zircaloy reaction occurred invariably in all the fuel rods which were tested under different conditions and failed due to cladding embrittlement. The binding of pellets and cladding produced by UO_2 -Zircaloy reaction does not permit thermal contraction of the cladding in quenching. The UO_2 -Zircaloy reaction thus plays an important role in the brittle fracture of fuel rods.

Keywords : Reactivity Initiated Accident, NSRR Reactor,
 UO_2 -Zircaloy Chemical Reaction, Optical Microscope,
Electron Microprobe Analysis; Fuel Failure, Reaction Layer,
Brittle Fracture, Failure Mechanism

目 次

1. 序 論.....	1
2. 実験方法.....	1
2.1 光学顕微鏡観察.....	1
2.2 電子線マイクロプローブ分析.....	1
3. 結果および考察.....	2
3.1 UO ₂ - ジルカロイ反応層の確認.....	2
3.2 発熱量による反応層の変化.....	7
3.3 UO ₂ - ジルカロイ反応の破損に果す役割.....	8
4. 結 論.....	9
謝 辞.....	9
参考文献.....	9

Contents

1. Introduction-----	1
2. Experimental method-----	1
2.1 Optical microscopic observation-----	1
2.2 Elemental analysis by electron microprobe analyser-----	1
3. Results and discussion-----	2
3.1 Observation of UO_2 -Zircaloy reaction layer-----	2
3.2 Variation of UO_2 -Zircaloy reaction layer depending on energy deposition-----	7
3.3 Role of UO_2 -Zircaloy reaction on fuel failure-----	8
4. Conclusions-----	9
Acknowledgements-----	9
References-----	9

1. 序 論

NSRRにおける標準燃料試験結果によると、燃料被覆管に貫通クラックが生じ、燃料が破損する場合、燃料ペレットと被覆材が強く結合し、両者は容易に剥れず、このためペレットと被覆管のそれぞれの自由な動きが束縛され、結果として燃料破損の一因になっていると考えられている^{1) 2)}。

この結合は、ペレットと被覆管がかじり合うような単なる機械的なものではなく、広い意味でのUO₂とジルカロイの化学反応によるものと考えられるが、その詳細については分っていない。そこで、標準燃料実験を行った照射後燃料について光学顕微鏡による組織観察および電子線マイクロプローブアナライザによる元素分析を実施し、ペレットと被覆材の結合の原因についての究明を行った。また、この結合が破損に果す役割を調べるために、標準燃料実験と破損形態は同じである濃縮度パラメータ実験、キャップガスパラメータ実験、流路模擬実験、バンドル実験、薄肉被覆材燃料実験の照射後燃料の光学顕微鏡観察も実施した。

2. 実 験 方 法

2.1 光学顕微鏡観察

NSRRにおいて照射実験を行った試験燃料のうち、代表的なものについて、主としてUO₂燃料とジルカロイ被覆管の結合状態、結合部における第2相の存在の有無に着目して光学顕微鏡による組織観察を行った。

観察試料の作成は照射後燃料のうち、主として破損しきい値近傍のものを選びダイアモンドカッターで切断し、直径約3cm、高さ約3cmの円筒形樹脂に埋め込んだ後研磨および腐食させることによって行った。研磨としては、まず試料の観察面をエメリー紙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、更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。次にTable 1に示す腐食液で化学腐食し、顕微鏡観察を行った。化学腐食の方法は、腐食液を脱脂綿にしみ込ませ、その綿で観察面を拭うようにして腐食した。観察にはオリンパス製倒立型光学顕微鏡を用い、また、必要に応じて偏光をかけての観察も行った。

2.2 電子線マイクロプローブ分析

島津製作所製電子線マイクロプローブアナライザを用いて照射後燃料中の元素分析を行った。対象元素はウラン(U)、ジルコニウム(Zr)、酸素(O)の3種類で主として燃料と被覆管の結合が生じている部分の元素の分布状態を調べるとともに、光学顕微鏡との対応付けも行った。分析した試料の詳細および分析条件をそれぞれTable 2, 3に示す。また、分析した試料

1. 序 論

NSRRにおける標準燃料試験結果によると、燃料被覆管に貫通クラックが生じ、燃料が破損する場合、燃料ペレットと被覆材が強く結合し、両者は容易に剥れず、このためペレットと被覆管のそれぞれの自由な動きが束縛され、結果として燃料破損の一因になっていると考えられている^{1) 2)}。

この結合は、ペレットと被覆管がかじり合うような単なる機械的なものではなく、広い意味でのUO₂とジルカロイの化学反応によるものと考えられるが、その詳細については分っていない。そこで、標準燃料実験を行った照射後燃料について光学顕微鏡による組織観察および電子線マイクロプローブアナライザによる元素分析を実施し、ペレットと被覆材の結合の原因についての究明を行った。また、この結合が破損に果す役割を調べるために、標準燃料実験と破損形態は同じである濃縮度パラメータ実験、キャップガスパラメータ実験、流路模擬実験、バンドル実験、薄肉被覆材燃料実験の照射後燃料の光学顕微鏡観察も実施した。

2. 実 験 方 法

2.1 光学顕微鏡観察

NSRRにおいて照射実験を行った試験燃料のうち、代表的なものについて、主としてUO₂燃料とジルカロイ被覆管の結合状態、結合部における第2相の存在の有無に着目して光学顕微鏡による組織観察を行った。

観察試料の作成は照射後燃料のうち、主として破損しきい値近傍のものを選びダイアモンドカッターで切断し、直径約3cm、高さ約3cmの円筒形樹脂に埋め込んだ後研磨および腐食させることによって行った。研磨としては、まず試料の観察面をエメリー紙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、更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。次にTable 1に示す腐食液で化学腐食し、顕微鏡観察を行った。化学腐食の方法は、腐食液を脱脂綿にしみ込ませ、その綿で観察面を拭うようにして腐食した。観察にはオリンパス製倒立型光学顕微鏡を用い、また、必要に応じて偏光をかけての観察も行った。

2.2 電子線マイクロプローブ分析

島津製作所製電子線マイクロプローブアナライザを用いて照射後燃料中の元素分析を行った。対象元素はウラン(U)、ジルコニウム(Zr)、酸素(O)の3種類で主として燃料と被覆管の結合が生じている部分の元素の分布状態を調べるとともに、光学顕微鏡との対応付けも行った。分析した試料の詳細および分析条件をそれぞれTable 2, 3に示す。また、分析した試料

の表面状態を把握するため、試料表面の2次電子線像および反射電子線像の観察も行った。試料の調整は、光学顕微鏡観察用試料と同様であるが、バフ研磨までで化学腐食をしない点のみが異っている。

3. 結果および考察

3.1 UO_2 - ジルカロイ反応層の確認

(i) 光学顕微鏡観察結果

標準燃料の場合、燃料被覆管にクラックが入り燃料が破損する時、 UO_2 ペレットと被覆管が強く結合している部分が生じていることがわかっている^{1) 2)}。この結合は照射後外観検査によると、ペレットと被覆管がかじり合ったような単なる機械的なものではなく、何か化学反応を伴った結合であると思われる。事実、クラックを生じている近傍を輪切りにして、この部分のペレットを被覆管から取出そうとしても、被覆管を損わずに完全にペレットを取り出すことは不可能であった²⁾。そこで、光学顕微鏡観察によって、破損しきい値近傍で照射実験した標準燃料の組織観察を行った。

まず、燃料破損（クラック）を生じなかった照射後燃料の観察によって得られた一般的知見を示す。例を約 250 cal/g· UO_2 * の発熱量で照射した燃料にとると、通常の場合、ペレットと被覆管間のギャップは、目視ではほとんどない場合でも顕微鏡観察では約 $10\mu\text{m}$ 以上は存在している。そして、この場合被覆管とペレットの反応の徴候は全くなく、被覆管の組織は Fig.1 に示すように外面から順次、酸化層 (ZrO_2)、酸素によって安定化された α -ジルカロイ層 (oxygen-stabilized α -Zircaloy)、いったん β 相になった層 (prior β -Zircaloy) となっている。なお、oxygen-stabilized α 相と prior β 相の間には α -incursion が存在している。この α -incursion の存在は、被覆管が急冷される時(温度の下降速度が速い時) α - β 相境界近くの β 相が、酸素過飽和の状態になり α 相が析出したもので、 α 相が β 相の内部に向ってクサビ状に成長したものである。また、 β 相の存在は酸素濃度にもよるが、被覆管温度が少くとも 870°C ³⁾ 以上になったことを示し、外側の ZrO_2 や oxygen-stabilized α 相の存在は、高温下でのジルカロイ-水反応の結果であることはいうまでもない。この組織は、炉外での燃料ペレットがない状態での水蒸気雰囲気中の被覆管高温酸化、急冷実験の際に現われる組織と質的に全く同じものである⁴⁾。また、 UO_2 ペレットについてみても、その組織は通常の UO_2 単体の組織であり、被覆管と反応を起こしたと思われる第二相の存在は認められない。

以上は、燃料の破損が認められない一般的な被覆管と UO_2 ペレットの組織の状態であり、この場合には、 UO_2 とジルカロイの反応は生じていない。しかし、約 260 cal/g· UO_2 近傍の発熱量で照射した燃料、場合によっては発熱量 220~230 cal/g· UO_2 の燃料で破損してい

* この発熱量は、標準燃料が破損しないほど上限である。

の表面状態を把握するため、試料表面の2次電子線像および反射電子線像の観察も行った。試料の調整は、光学顕微鏡観察用試料と同様であるが、バフ研磨までで化学腐食をしない点のみが異っている。

3. 結果および考察

3.1 UO_2 -ジルカロイ反応層の確認

(i) 光学顕微鏡観察結果

標準燃料の場合、燃料被覆管にクラックが入り燃料が破損する時、 UO_2 ペレットと被覆管が強く結合している部分が生じていることがわかっている^{1) 2)}。この結合は照射後外観検査によると、ペレットと被覆管がかじり合ったような単なる機械的なものでなく、何か化学反応を伴った結合であると思われる。事実、クラックを生じている近傍を輪切りにして、この部分のペレットを被覆管から取出そうとしても、被覆管を損わずに完全にペレットを取り出すことは不可能であった²⁾。そこで、光学顕微鏡観察によって、破損しきい値近傍で照射実験した標準燃料の組織観察を行った。

まず、燃料破損（クラック）を生じなかった照射後燃料の観察によって得られた一般的知見を示す。例を約 250 cal/g· UO_2 * の発熱量で照射した燃料にとると、通常の場合、ペレットと被覆管間のギャップは、目視ではほとんどない場合でも顕微鏡観察では約 10 μm 以上は存在している。そして、この場合被覆管とペレットの反応の徴候は全くなく、被覆管の組織は Fig.1 に示すように外面から順次、酸化層 (ZrO_2)、酸素によって安定化された α -ジルカロイ層 (oxygen-stabilized α -Zircaloy)、いったん β 相になった層 (prior β -Zircaloy) となっている。なお、oxygen-stabilized α 相と prior β 相の間には α -incursion が存在している。この α -incursion の存在は、被覆管が急冷される時(温度の下降速度が速い時) α - β 相境界近くの β 相が、酸素過飽和の状態になり α 相が析出したもので、 α 相が β 相の内部に向ってクサビ状に成長したものである。また、 β 相の存在は酸素濃度にもよるが、被覆管温度が少くとも 870 °C³⁾ 以上になったことを示し、外側の ZrO_2 や oxygen-stabilized α 相の存在は、高温下でのジルカロイ-水反応の結果であることはいうまでもない。この組織は、炉外での燃料ペレットがない状態での水蒸気雰囲気中の被覆管高温酸化、急冷実験の際に現われる組織と質的に全く同じものである⁴⁾。また、 UO_2 ペレットについてみても、その組織は通常の UO_2 単体の組織であり、被覆管と反応を起こしたと思われる第二相の存在は認められない。

以上は、燃料の破損が認められない一般的な被覆管と UO_2 ペレットの組織の状態であり、この場合には、 UO_2 とジルカロイの反応は生じていない。しかし、約 260 cal/g· UO_2 近傍の発熱量で照射した燃料、場合によっては発熱量 220~230 cal/g· UO_2 の燃料で破損してい

* この発熱量は、標準燃料が破損しないほど上限である。

ない場合においても、まれには以下に記述するような UO_2 -ジルカロイ反応が起こっている部分が存在する燃料が認められた。しかし、この燃料については、 UO_2 -ジルカロイ反応を起こしている領域はごく狭い範囲であり、反応層もあまり拡大していなかった。

次に、燃料にクラックが発生して燃料が破損した約 $260\sim 270 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2^*$ の断面組織観察の結果について述べる。クラックが発生した場所においては、例外なくペレットと被覆管は接触しており、多くの場合 Fig.2 に見られるように、被覆管内面に接触しているペレットの一部は、ペレット本体から剥離して被覆管と一体となっている。この一体となつた部分のペレットを被覆管を損なわずに分離することは不可能であったので、一体となつた部分のペレットと被覆管の結合は相当強いものと考えられる。この結合は、燃料棒横断面の周方向でみた場合、周辺にわたって結合しているのではなく、部分的なものであり、多い場合でも半周程度である。ちなみに、結合している部分としていない部分の被覆管表面の酸化膜厚をみると Fig.3 に例を示すように、結合が起っている部分の方が圧倒的に酸化量が多くなっており、結合が生じると被覆管温度も高くなることが推察できる⁵⁾。被覆管の組織についていえば、結合が生じていない部分は前述した燃料が破損しなかつた場合と同様で外面から順次、 ZrO_2 層、oxygen-stabilized α 層、 α -incursion, prior β 層となっており、結合が生じた部分の内面は Fig.4 に示すように、内面から外面に向って別な相（母地は α -Zr）とこれに連続して部分的に突起した更にもう一つの相**が例外なく認められた。これらの相についてみると、試料を Table 1 に示した通常のジルカロイの腐食液で化学腐食させた場合、他の部分は正常なジルカロイ金属組織が現われているにも拘らず、これらの相の組織は現われてこなかつた。したがつて、これらの相は純粋なジルカロイであるとは考え難く、 UO_2 と反応して別な相ができたと考えられる。このような相の存在は、NSRR 実験とほぼ同様の破損形態を示している米国の PBF (Power Burst Facility) における出力-冷却不整合 (power-cooling mismatch) 条件下での破損燃料でも認められており、元素分析の結果これらの相中に U の存在が確認されている⁶⁾。また、出力-冷却不整合条件を模擬した炉外実験においても、ペレットと被覆管との強い接触があれば $1,000^\circ\text{C}$ 以上の温度で UO_2 -ジルカロイ化学反応が生じ、本実験と同様の組織が認められている⁷⁾。また、これらの相に接触した外側部分には、Fig.4 に示したように oxygen-stabilized α 相が存在しており、内面酸化が起っていることを示している。一方、クラックの生じる時刻は、被覆管の温度が低下した時点と考えられる^{1), 2), 8)}ので、この内面酸化は、被覆管破損部からの冷却水侵入による酸化とは考え難い。すなわち、ペレット中の酸素の一部がジルカロイに吸収されたと考えるのが妥当である。この内面酸化による α 相は、前述した PBF 実験や炉外の実験でも同様に認められている。

以上のことから、標準燃料実験において、破損しきい値近傍の燃料に認められるペレットと被覆管の強い結合部分においては、何らかの UO_2 -ジルカロイ反応が起っていると結論でき、強い結合の原因はこの反応によるものと思われる。

* この発熱量は、標準燃料が破損するほど下限である。

** これらの 2 つの相は組織的にみて全く別な相である。

(ii) 電子線マイクロプローブ分析結果

前項で述べたように、破損しきい値近傍では UO_2 —ジルカロイ反応を示唆するいくつかの組織が観察されたが、この反応が生じたという確証を得るには至っていない。そこで、電子線マイクロプローブアナライザー（以下EMXと略す）を用いて、光学顕微鏡で観察された組織中の元素分析を行った。なお、存在する元素の絶対量は求めなかつたが、1つの試料における1元素の場所による相対値は求め得るようにした。対象元素はウラン（U）、ジルコニウム（Zr）、酸素（O）の3種類で、これらの元素の分布状態、光学顕微鏡で観察された組織との対応付けを主として調べた。

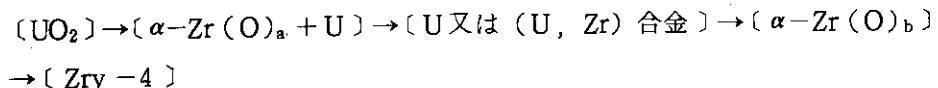
まず、破損しなかつた燃料（Test No 202-4、発熱量約 $250 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$ ^{*}）の横断面の分析結果について述べる。この試料では、顕微鏡観察においてペレットと被覆管の接触がなく、したがって組織的にみて UO_2 —ジルカロイ反応も生じていない。線分析、面分析の結果、分析した被覆管全域にわたって U 元素は検出感度以下のバックグラウンドのレベルであった。また、Zr と O についていえば、組織観察した結果と完全に一致していた。すなわち、 ZrO_2 相中では、O が多く、Zr は少なくなつておらず、oxygen-stabilized α 相中では、内面にいくにつれて O が漸減し Zr は逆に漸増し、 β 相に至ると Zr は最大、O は最小となり、一定値のまま内面に達する。なお、 UO_2 ペレット中の Zr の分析は実施しなかつたが、Zr および O の濃度が β 相中で一定であることから、照射中ペレットと被覆管が接触している時に、Zr が UO_2 中に拡散したり、或は UO_2 ペレットと被覆材間で O のやりとりがあったとも思えない。以上のことから、光学顕微鏡観察の結果も含めて、燃料ペレットと被覆管が照射後結合して一体となつてない部分では、 UO_2 —ジルカロイ反応はないと結論できる。

次に、燃料が破損して（Test No 200-5、発熱量 $264 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$ ^{**}）、ペレットと被覆管が結合している部分の分析結果について述べる。まず、内面から外面に向って行った線分析の例を Fig.5 に示す。この例に見られるように、 UO_2 ペレットと被覆管の境界において U と Zr 双方の存在が認められ、さらに興味深いことは U 濃度は被覆管に近い方で高く、 UO_2 ペレット側で一度低くなっている。これに対応して、U 濃度が高い個所では Zr が減少している。また、O については、ほぼ一定であり、U の存在に対応して増加することもない。それゆえ、被覆管内面に存在する U は、 UO_2 の形態でなく、 UO_2 が分解し、U 単体あるいは U-rich の化合物となったものと思われる。また、 UO_2 が分解した場合の O の一部は、内側に存在する oxygen-stabilized α 相中に拡散していったと推察されるが、本分析の結果では prior β 相中の酸素濃度と α 相中のそれとはそれほど大きな差がなかった。これは、外側の α 相中についてもいえることで、 ZrO_2 相の近辺で僅かに酸素濃度が高くなっている傾向が見られるが全体としてみれば prior β 相中の濃度とほとんど同じである。この理由は、被覆管の温度が溶融点あるいはその近傍までと非常に高温にまで達している⁹⁾ので、酸素の拡散が進み β 相中の酸素濃度もかなり高くなっているためと思われる。また、線分析ではスキャンする場所によって濃度が変ってくるし、更に組織との対応もつけ難いので、面分析も実施した。

* この発熱量は、標準燃料が破損しないほど上限である。

** この発熱量は、標準燃料が破損するほど下限の値である。

その結果をFig.6に示す。Fig.6には、U, Zr, Oの元素分析の結果、および2次電子線像を示してある。また元素分析の結果に基づいて組織との対応付けをした概略図を並記した。この結果、ペレットと被覆管の境界部において、UとZrの両元素が混在し、2つの相を形成していることが分かる。顕微鏡観察の結果も考慮すると、 UO_2 ペレットからジルカロイ被覆管までの各相の順序は以下のとおりである。



ここで、 $\alpha-\text{Zr(O)}$ は oxygen-stabilized α -Zry を意味するが、添字の a, b は 2 つある α -Zry を区別するためにつけたものである。 $\alpha-\text{Zr(O)}_b$ は前述したように UO_2 ペレット中のOが熱分解して、被覆材中に拡散していくとしたみなせるので、 UO_2 -ジルカロイ反応層は、 $[\alpha-\text{Zr(O)}_a + \text{U}]$ から $[\alpha-\text{Zr(O)}_b]$ までの 3 つの相から成り立っていると考えられる。また、 UO_2 に接触した相は、 $\alpha-\text{Zr(O)}_a$ を母地とし、Fig.7 に見られるように、主として結晶粒界上に U^* を多く含んだ相となっている。更に、 $[\text{U} \text{又は} (\text{U}, \text{Zr}) \text{合金}]$ の相は、光学顕微鏡では見にくいが、Fig.7 a) では、 $[\alpha-\text{Zr(O)}_a + \text{U}]$ と $[\alpha-\text{Zr(O)}_b]$ との境界の黒い部分と一部黒く突出した部分であり、Fig.4 では、境界部及び凸状に突起した部分の相である。Fig.4, 7 とは別視野ではあるが、この $[\text{U} \text{又は} (\text{U}, \text{Zr}) \text{合金}]$ の相の様子は、Fig.6 における U, Zr の元素分析の結果に明確に写し出されている。最後の $\alpha-\text{Zr(O)}_b$ は、EMX では、Oの存在はそれほど明確にできなかったが、光学顕微鏡観察によつて認められ、外表面の酸化膜の内側にあるものと質的には差がないが、 $[\text{U} \text{又は} (\text{U}, \text{Zr}) \text{合金}]$ との境界は入り組んでいて、はっきりはしていない。なお、Fig.8 は、ペレットと被覆材の結合が生じている部分と生じていない部分との境界部（すなわち、 UO_2 -ジルカロイ反応の生じている部分と生じていない部分との境界部）の光学顕微鏡写真である。写真から元のペレット-被覆管の境界が何処であったか必ずしも判然としないが、被覆管の連続性を考えるとその境界も含めて $[\text{U} \text{又は} (\text{U}, \text{Zr}) \text{合金}]$ 相中であろうと思われる。したがって、 $[\alpha-\text{Zr(O)}_a + \text{U}]$ 相はペレット中に Zr が侵入したものであり、 $[\text{U} \text{又は} (\text{U}, \text{Zr}) \text{合金}]$ 相は被覆材中に U が侵入したものか、または被覆材中の Zr が UO_2 ペレット中に侵入したものと考えられ、さらに $\alpha-\text{Zr(O)}_b$ 相はペレット中の O が U より大きな拡散定数のため、より外面部分にまで拡散していくものと考えられる。このような観点からすると、U元素が UO_2 ペレットから離れた部分に多量に存在する一見奇妙な現象も理解できる。

以上のことから、燃料が破損し、ペレットと被覆管が結合している部分では、U, Zr, O の拡散が認められ、そのため、3つの相が新たに形成され、明らかに UO_2 -ジルカロイ反応が生じていると結論でき、それゆえ、ペレットと被覆管の強い結合は、この反応に起因するものと思われる。

* 厳密にいえば、U単体であるという保証はないが、U-richであることは間違いない。

(iii) まとめ

上述した UO_2 - ジルカロイ反応の可能性は、Fig.9 に示す $\text{U} - \text{Zr} - \text{O}$ の 3 元系状態図^{7) 10)} からも推察でき、hyper の UO_2 の場合^{*}、1,500 °C で UO_2 と Zr の濃度に応じて、 UO_2 , α -Zr(O), (γ -U, β -Zr) の混合結晶 (mixed crystal) および U-rich の溶液が平衡相として存在できる。そして、U-rich の相は 1,300 °C 以下で液体となることが分っている⁶⁾。しかし、状態図が示す各相の存在は、時間が十分長く、平衡に達したという条件がつくので、 UO_2 と Zr が高温状態に晒される時間が短い (高々数秒程度) NSRR 実験条件、換言すれば反応度事故条件にも、そのままこの状態図を適用出来ることは限らない。更に、状態図が示す平衡相は UO_2 と Zr が、ある一定の比率で完全に混じり合っている状況下で存在するもので、単に UO_2 と Zr が接触しているだけでは拡散が十分に進まない限り、状態図と同じ相はできない。しかし、NSRR 実験において、燃料が破損する場合ペレットの温度は外表面で融点 (2,800 °C) 近くにまで上がり、従って被覆管内面は 1,500 °C よりは、はるかに高く、融点 (約 1,850 °C) 近くまでは上昇していると見積られる。なぜなら、照射後燃料の観察によると、被覆管全体の質量の移動が部分的に認められ、これは被覆材が溶融したためと考えられるからである。したがって、溶融すれば UO_2 と Zr の混じり合いや、お互いの拡散は十分進むので、たとえ溶融している時間が短いとしても、少くとも 1,500 °C の状態図に見られるような相の形成は達成できると思われる。したがって、本実験に現われた反応層は、高温において、ペレットと被覆管が各々 UO_2 , Zr の化学形として安定な状態をとれずに、別な平衡相、具体的には UO_2 と Zr の濃度比によって、 UO_2 , α -Zr(O), (γ -U, β -Zr) 混合結晶、U-rich の溶融相が生じたものと推定できる。以上のことから、本実験で観察された反応層は、ペレットから被覆管外面に向って、順次 $(\text{UO}_2) \rightarrow (\alpha\text{-Zr(O)}_a + \text{U}) \rightarrow (\text{U} \text{又は} (\text{U}, \text{Zr}) \text{合金}) \rightarrow (\alpha\text{-Zr(O)}_b) \rightarrow [\text{Zry-4}]$ になっていると結論してよい。ここで、 α -U (高温では γ -U) あるいは (U, Zr) 合金は少くとも 1,500 °C^{**} では溶融するので、ペレットおよび被覆材は UO_2 あるいはジルカロイの融点より低い温度で部分的に溶融することになり、各元素の拡散が進み第 2 相が形成され、ペレットと被覆材の強い結合を生むものと思われる。

前述したように、 UO_2 - ジルカロイ反応に関しては、Hofmann らの炉外実験⁷⁾があり、観察される層の種類、順序は NSRR 実験で認められたものと全く同一である。

Hofmann らは、 UO_2 と Zry が強く接触した条件で反応の進展は時間に対しては放物線則に、温度に対してはアレニウス・プロットが成り立つとして、各相の反応速度定数を求めている⁷⁾。この式にしたがって、今、境界部の温度を 1,800 °C^{***}、時間を 3 sec として $(\alpha\text{-Zr(O)}_a + \text{U})$ 相の厚さを計算してみると、27 μm となり本実験の結果 (Fig.4 では約 35 μm) とオーダー的には一致する。また、2,000 °C とすれば 30 μm の厚さになるためには 1 sec 程

* NSRR 実験燃料では、実測の結果 $\text{O}/\text{U} = 2.03$ である。

** NSRR 実験で標準燃料が破損する場合には、ペレットおよび被覆管の最高温度は少くとも 1,500 °C 以上になっていると見積られる。

*** 実験式は 1,500 °C であるので 1,800 °C まで外挿した。

度の時間で良い。したがって、NSRR実験で現われる反応は、Hofmannらの炉外実験と全く同一の機構で起っていることになる。彼らはPBFなどで行っている出力一冷却不整合(PCM)条件を想定し、 UO_2 -ジルカロイ反応が生じれば、内面に酸化ジルコニウムの層($\alpha - \text{Zr}(\text{O})_b$)を生じ被覆材の脆化を招き、更にこの反応はペレットと被覆材の強い結合を生み、燃料が冷却される(具体的には炉の停止)時熱膨張の違いから熱応力が働き、燃料棒が破損する可能性を指摘している。この破損機構はNSRR実験で既に明らかにされている破損機構¹⁾と全く同一のものであり、RIAとPCMという違いはあっても、燃料の破損挙動は本質的に同じものと考えられる。

3.2 発熱量による反応層の変化

今まででは、燃料が破損するしきい値近傍についてのみ論じてきたが、燃料が分断するような高い発熱量になると反応層はどのように変化するかについて以下に述べる。

まず、約300 cal/g· UO_2 の発熱量では^{*}、ペレットと被覆管の結合はほど内面全域にわたるようになる。そして、結合した部分では前述したような反応層が認められ、質的には約260 cal/g· UO_2 で認められた反応層と全く同一である。量的には各層の幅は大きくなっているが、大きくなる程度は〔Uあるいは(U,Zr)合金〕相では小さく、〔 $\alpha - \text{Zr}(\text{O})_b$ 〕相では大きい。これは、反応速度定数の相違によるものでOの拡散は速く進むが、Uのそれは遅いということに対応している。被覆管およびペレットの温度挙動が正確にわからないので、前述したHofmannらが求めた反応速度定数との照合はできなかったが、定性的には矛盾ない結果となっている。

次に、破壊力こそ検出されなかつたが、燃料がかなり激しく5つに分断した約330 cal/g· UO_2 の結果について論じる。ペレットと被覆管との強い結合が存在する点は前と同じであるが、反応層の状況は全く変ってくる。すなわち、より低発熱量の時認められた反応層を形成する3つの相、〔 $\alpha - \text{Zr}(\text{O})_a + \text{U}$ 〕相、〔U又は(U-Zr)合金〕相および〔 $\alpha - \text{Zr}(\text{O})_b$ 〕相は存在せず、代わりにFig.10に示すように被覆材中に第2相が分散した組織となっている。なお同図において被覆材全体の溶融を示す内面の湾曲も同時に示されている。この第2相が何であるかを調べるためにEMXによる元素分析を実施した。Fig.11はペレットと被覆管境界部における、Fig.12は被覆管中央部における面分析の結果である。これらの写真より、第2相の析出部においてU濃度が高く、Zr濃度が低くなっているのがわかる。なお、Oについていえば、特に第2相部で高いということではなく、被覆材中全域にわたりほど一定である。これは、Fig.13に示すように線分析の結果でも同様であり、約10 μmのオーダーの幅をもつUのピークが外面に示すように現れる。これに対応してZrの減少を示すピークが現われる。以上のこと至るまで無秩序に現われ、これに対応してZrの減少を示すピークが現われる。以上のことから、観察される第2相は、UまたはUを多く含む相であると推定できる。この相が被覆管外面に至るまでほど均一に分散する理由については現在のところ完全にはわかっていないが、定性的には以下のように考えられる。すなわち、まず UO_2 の外周部と被覆材とが完全にとけ、両

* この発熱量では、燃料はクラックの延長として2~3個に分断する。

者が均一に混じり合った状態となる。ところが、前述したように、 UO_2 とZrは高温では、そのままの化学形では存在し得ないので、 (UO_2) 、 $(\alpha-\text{Zr}(\text{O})_a + \text{U})$ 、 $(\text{U}\text{又は}(\text{U},\text{Zr})\text{合金})$ および $(\alpha-\text{Zr}(\text{O})_b)$ の形となる。ここで、Oの拡散は十分速いので、被覆材中の広域にわたり、 $\alpha-\text{Zr}(\text{O})$ として存在し、一方、Uあるいは (U,Zr) 合金はほとんど拡散できずに元の位置から余り離れない部分に析出物として存在するといった理由が考えられる。したがって、観察された第2相をさらに微視的にとらえれば、 UO_2 や $(\alpha-\text{Zr}(\text{O})_a + \text{U})$ および $(\text{U}\text{又は}(\text{U},\text{Zr})\text{合金})$ の3つの相に分けられる可能性はあるが、本研究では、単に第2相は、Oを含む、U-rich, Zr-poorの約 $10\mu\text{m}$ のオーダーの大きさを持った析出物ということしか得られなかった。また、ペレットと被覆管との境界部はどうなっているのか、さらにペレット中に金属のZrの析出も考えられるが、実際はどうなっているのか等については今後の研究課題である。

本研究に関する限りにおいては、約 $330\text{ cal/g}\cdot\text{UO}_2$ の高発熱量の場合の UO_2 -ジルカロイ反応の詳細については究明されなかつたが、何らかの化学的相互作用が起り、ペレットと被覆材との強い結合が生じたものと推定できる。

3.3 UO_2 -ジルカロイ反応の破損に果す役割

以上は、標準燃料試験の結果に関するものであるが、標準燃料と破損しきい値は異なるが、破損形態が同じである流路模擬実験、ギャップガスパラメータ実験、濃縮度パラメータ実験、バンドル実験^{⑨, 11, 12}、薄肉被覆材燃料実験¹³において、燃料にクラックが生じ破損した場合の、結合の状況、反応層の有無についても光学顕微鏡観察を行い、 UO_2 -ジルカロイ反応が破損に果す役割について調べた。

観察した例は必ずしも十分ではないが、全ての場合において、発熱量に関係なく破損した（クラックを生じた）場合には、標準燃料で認められたものと全く同一の反応層が観察された。これは、NSRR実験においてクラックを生じて燃料が破損する場合は必ず UO_2 -ジルカロイ反応が起っていることを意味し、ペレットと被覆管の強い結合が破損に大きな影響を及ぼしていることを示している。破損しなかった燃料においても一部 UO_2 -ジルカロイ反応が生じていることがあるので、反応すなわち結合は破損にとって十分条件になっているとはいえないが、実験した範囲では必要条件になっている。すなわち、 UO_2 -ジルカロイ反応によりペレットと被覆管の強い結合が生じ、両者が一体となり、被覆管が急冷される時の熱収縮を拘束すると考えられることから、 UO_2 -ジルカロイ反応は破損にとって必要であるということができる。また、 UO_2 -ジルカロイ反応によってできる種々の相の存在は被覆材の脆化をもたらし、外面のジルコニアム-水反応による脆化と相俟って破損に一役買うことにもなる。燃料の破損にとって必要な条件は、ペレットと被覆管の結合および被覆材の脆化だけでなく、被覆材の溶融という重要な条件もあるが^{11, 21}、RIA条件だけでなくPCM条件も含めた広い破損機構を考える上では、 UO_2 -ジルカロイ反応によるペレットと被覆管の結合は破損にとって重要な因子であると結論できる。

4. 結 論

本研究より以下の事実が明らかになった。

1. NSRR実験において、 UO_2 ペレットと被覆管の結合を生じるのは UO_2 -ジルカロイ化学反応に起因している。この反応層は、約260 cal/g· UO_2 (破損しきい値)で照射し破損した燃料についてみると、内側より、 $[\alpha-\text{Zr}(\text{O})_a + \text{U}]$, $[\text{U} \text{又は} (\text{U} \cdot \text{Zr}) \text{合金}]$, $[\alpha-\text{Zr}(\text{O})_b]$ の各相より成っており、炉外での UO_2 -ジルカロイ反応の実験で得られている反応と同一のものである。また、約330 cal/g· UO_2 で照射した燃料に生じた反応層は、 $(\text{U-rich}, \text{Zr-poor})$ の相が $\alpha-\text{Zr}(\text{O})$ 中に無秩序に析出した状態である。
2. NSRR実験における、標準燃料実験、各種燃料パラメータ実験(濃縮度パラメータ、ギャップガスパラメータ、薄肉被覆材燃料実験)、流路模擬実験、およびバンドル実験では、破損しきい値は異なるがその破損形態は同じであり、 UO_2 -ジルカロイ反応により生じるペレットと被覆管の結合が被覆管にクラックを生じる破損の必要条件となっている。

謝 辞

本報告をまとめるに当って、総合的に御指導下さった反応度安全研究室長 石川迪夫氏に感謝の意を表します。また、電子線マイクロプローブ分析に御協力をいただいた燃料安全第三研究室 川崎了室長、室員の諸氏に対して深甚の謝意を表します。特に大友隆氏には全面的な御助力を頂きました。さらに、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御助力・御協力に衷心より謝意を表します。特に、岩田耕司、丹沢貞光両氏には試料作成の上で御協力を頂きました。

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：日本原子力学会誌 20, No 9, P 440 (1978)
- (3) 金属データブック，日本金属学会編，丸善書店
- (4) 例えば S.Kawasaki, et al., J.Nucl.Sci.Tech. 15 (8) P.589 (1978)
- (5) 柳原敏他：“NSRR実験におけるジルカロイ被覆管の酸化量に基づく円周方向の温度分布の評価”，JAERI-M 8200 (1979年) 3月
- (6) S.L.Seiffert : TREE-NUREG-1069 (1977)
- (7) P.Hofmann et al ; Chemical Interaction between UO_2 and Zry-4 in the

4. 結 論

本研究より以下の事実が明らかになった。

1. NSRR実験において、 UO_2 ペレットと被覆管の結合を生じるのは UO_2 -ジルカロイ化学反応に起因している。この反応層は、約 $260 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$ (破損しきい値) で照射し破損した燃料についてみると、内側より、 $(\alpha - \text{Zr(O)}_a + \text{U})$, $(\text{U} \text{又は} (\text{U} \cdot \text{Zr}) \text{ 合金})$, $(\alpha - \text{Zr(O)}_b)$ の各相より成っており、炉外での UO_2 -ジルカロイ反応の実験で得られている反応と同一のものである。また、約 $330 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$ で照射した燃料に生じた反応層は、 $(\text{U-rich}, \text{Zr-poor})$ の相が $\alpha - \text{Zr(O)}$ 中に無秩序に析出した状態である。
2. NSRR実験における、標準燃料実験、各種燃料パラメータ実験（濃縮度パラメータ、ギャップガスパラメータ、薄肉被覆材燃料実験）、流路模擬実験、およびバンドル実験では、破損しきい値は異なるがその破損形態は同じであり、 UO_2 -ジルカロイ反応により生じるペレットと被覆管の結合が被覆管にクラックを生じる破損の必要条件となっている。

謝 辞

本報告をまとめるに当って、総合的に御指導下さった反応度安全研究室長 石川迪夫氏に感謝の意を表します。また、電子線マイクロプローブ分析に御協力をいただいた燃料安全第三研究室 川崎了室長、室員の諸氏に対して深甚の謝意を表します。特に大友隆氏には全面的な御助力を頂きました。さらに、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御助力・御協力に衷心より謝意を表します。特に、岩田耕司、丹沢貞光両氏には試料作成の上で御協力を頂きました。

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：日本原子力学会誌 20, No 9, P 440 (1978)
- (3) 金属データブック, 日本国金属学会編, 丸善書店
- (4) 例えば S.Kawasaki, et al., J.Nucl.Sci.Tech. 15 (8) P.589 (1978)
- (5) 柳原敏他：“NSRR実験におけるジルカロイ被覆管の酸化量に基づく円周方向の温度分布の評価”, JAERI-M 8200 (1979年) 3月
- (6) S.L.Seiffert : TREE-NUREG-1069 (1977)
- (7) P. Hofmann et al ; Chemical Interaction between UO_2 and Zry-4 in the

4. 結 論

本研究より以下の事実が明らかになった。

1. NSRR実験において、 UO_2 ペレットと被覆管の結合を生じるのは UO_2 -ジルカロイ化学反応に起因している。この反応層は、約 $260 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$ (破損しきい値) で照射し破損した燃料についてみると、内側より、 $[\alpha - \text{Zr(O)}_a + \text{U}]$, $[\text{U} \text{又は} (\text{U} \cdot \text{Zr}) \text{ 合金}]$, $[\alpha - \text{Zr(O)}_b]$ の各相より成っており、炉外での UO_2 -ジルカロイ反応の実験で得られている反応と同一のものである。また、約 $330 \text{ cal/g} \cdot \text{UO}_2$ で照射した燃料に生じた反応層は、 $[\text{U-rich}, \text{Zr-poor}]$ の相が $\alpha - \text{Zr(O)}$ 中に無秩序に析出した状態である。
2. NSRR実験における、標準燃料実験、各種燃料パラメータ実験（濃縮度パラメータ、ギャップガスパラメータ、薄肉被覆材燃料実験）、流路模擬実験、およびバンドル実験では、破損しきい値は異なるがその破損形態は同じであり、 UO_2 -ジルカロイ反応により生じるペレットと被覆管の結合が被覆管にクラックを生じる破損の必要条件となっている。

謝 辞

本報告をまとめるに当って、総合的に御指導下さった反応度安全研究室長 石川迪夫氏に感謝の意を表します。また、電子線マイクロプローブ分析に御協力をいただいた燃料安全第三研究室 川崎了室長、室員の諸氏に対して深甚の謝意を表します。特に大友隆氏には全面的な御助力を頂きました。さらに、反応度安全研究室、NSRR管理室の皆様方の御助力・御協力に衷心より謝意を表します。特に、岩田耕司、丹沢貞光両氏には試料作成の上で御協力を頂きました。

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：日本原子力学会誌 20, No. 9, P 440 (1978)
- (3) 金属データブック，日本金属学会編，丸善書店
- (4) 例えば S.Kawasaki, et al., J.Nucl.Sci.Tech. 15 (8) P.589 (1978)
- (5) 柳原敏他：“NSRR実験におけるジルカロイ被覆管の酸化量に基づく円周方向の温度分布の評価”，JAERI-M 8200 (1979年) 3月
- (6) S.L.Seiffert : TREE-NUREG-1069 (1977)
- (7) P.Hofmann et al ; Chemical Interaction between UO_2 and Zry-4 in the

Temperature Range between 900 and 1,500 °C ", Proceeding of the 4th international conference on Zirconium in the Nuclear Industry , Stratford-upon -Avon , England, June (1978)

- (8) " NSRR実験プログレス・レポート・4 " , JAERI-M 7304, (1977年) 10月
- (9) " NSRR実験プログレス・レポート・1 " , JAERI-M 6635, (1976年) 7月
- (10) H.Holleck, et al. " Konstitutions-und Reactionsuntersuchungen an Corekomponenten eines LWR " , Reaktortagung 1975 des Deutschen Atomforums / KTG in Niirnberg , (1975)
- (11) " NSRR実験プログレス・レポート・3 " , JAERI-M 7051, (1978年) 4月
- (12) " NSRR実験プログレス・レポート・5 " , JAERI-M 7554, (1978年) 3月
- (13) " NSRR実験プログレス・レポート・6 " , JAERI-M 7977, (1978年) 12月

Table 1 Composition of Chemical Etching Solution

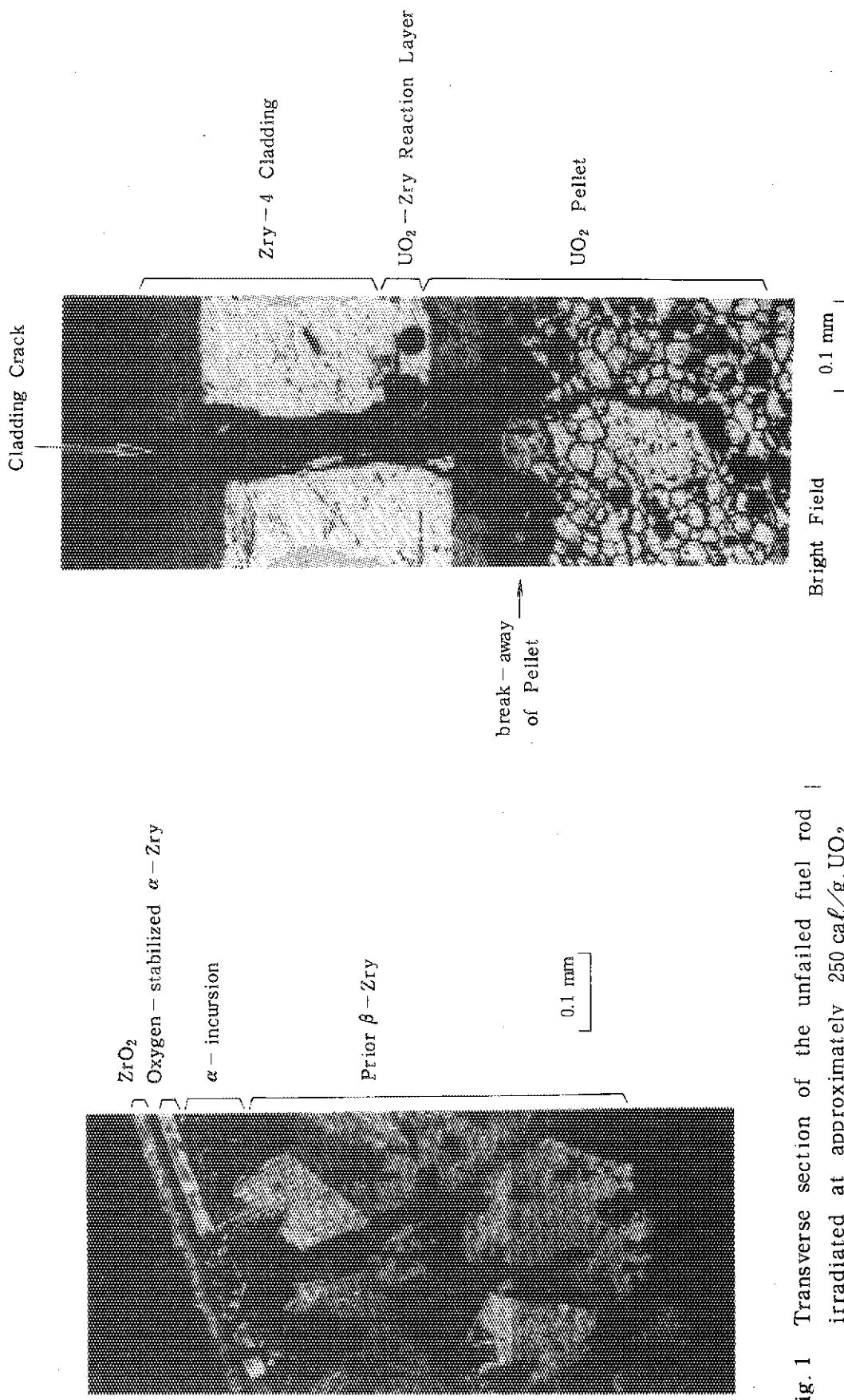
Etching Solution for Zircaloy				
Lactic acid	C ₂ H ₄ (OH)(COOH)	56	vol. %
Nitric acid	HNO ₃	19	vol. %
Fluoric acid	HF	7	vol. %
Distilled water	H ₂ O	18	vol. %
Etching Solution for UO ₂				
Sulphuric acid	H ₂ SO ₄	10	vol. %
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	90	vol. %

Table 2 Specimen Details for Electron-micro-probe Analysis

Test No	Energy Deposition (cal/g·UO ₂)	Post-irradiation Appearance	Bonding of Pellet and Cladding
202-4	252	No failure	No
200-5	264	Failure by circumferential cracks	Yes
111-6	330	Broken into five pieces	Yes

Table 3 Electron-micro-probe Analysis Condition

Element	Detected X-ray	Wave Length (Å)
U	U - M α	3.910
Zr	Zr - L α	6.070
O	O - K α	23.707
Electron Beam Diameter		< 3 μ m
Applied Voltage		20 ~ 30 kV



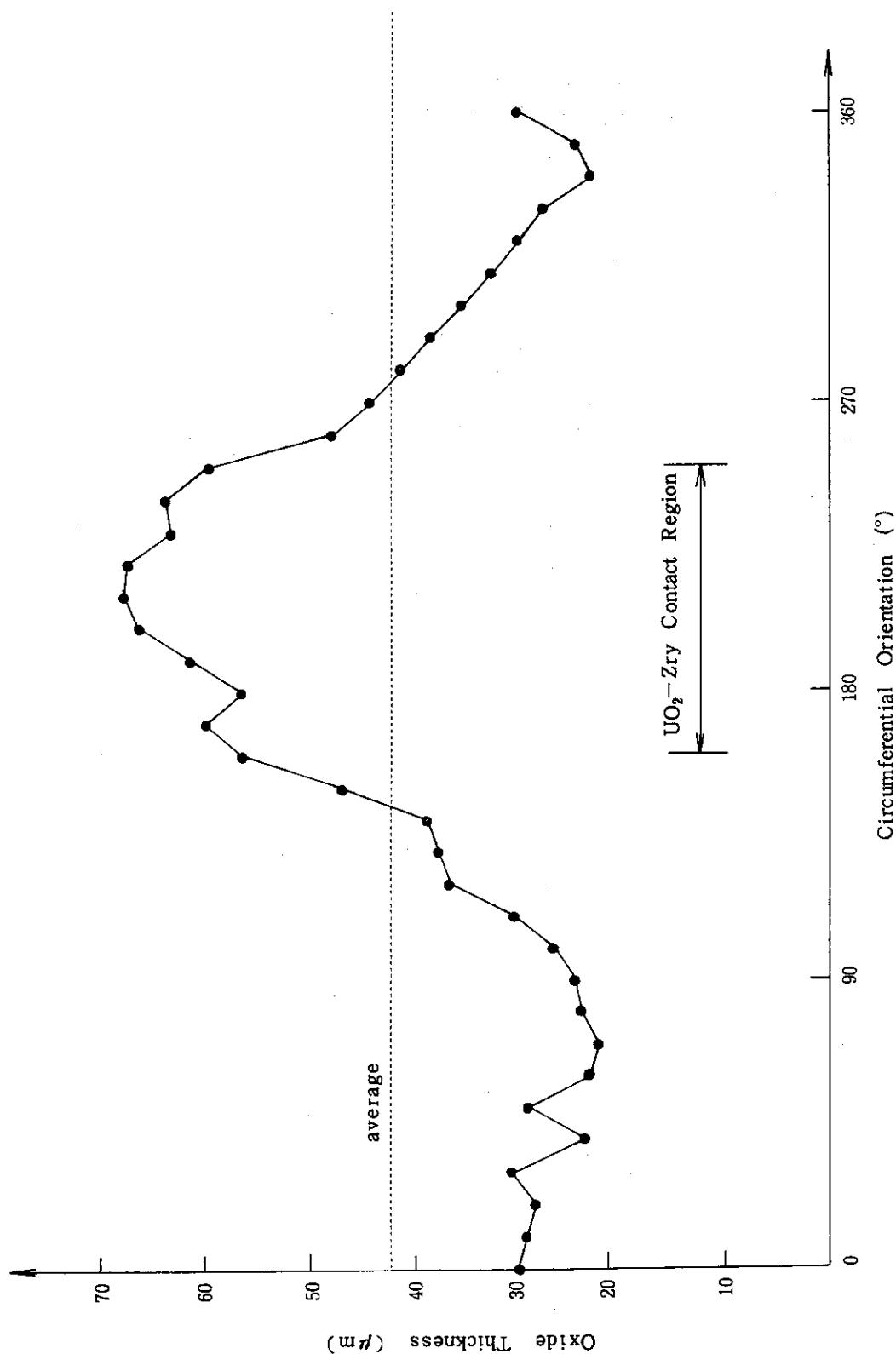


Fig. 3 Variation of cladding surface oxidation located 70 mm from the bottom of the fuel stack in Test No 200 - 5 (264 cal/g. UO_2)

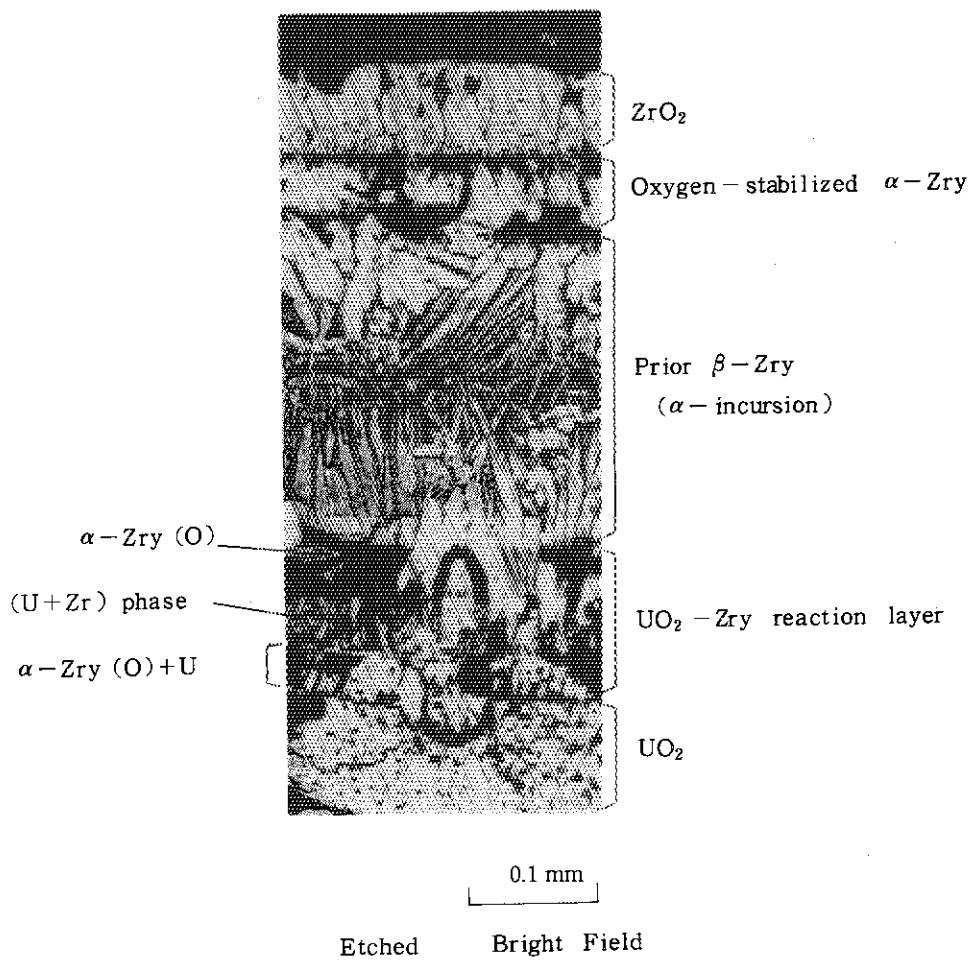


Fig. 4 Longitudinal section of the post-irradiation fuel rod located 15mm from the bottom of the fuel stack, showing UO₂-Zry chemical reaction

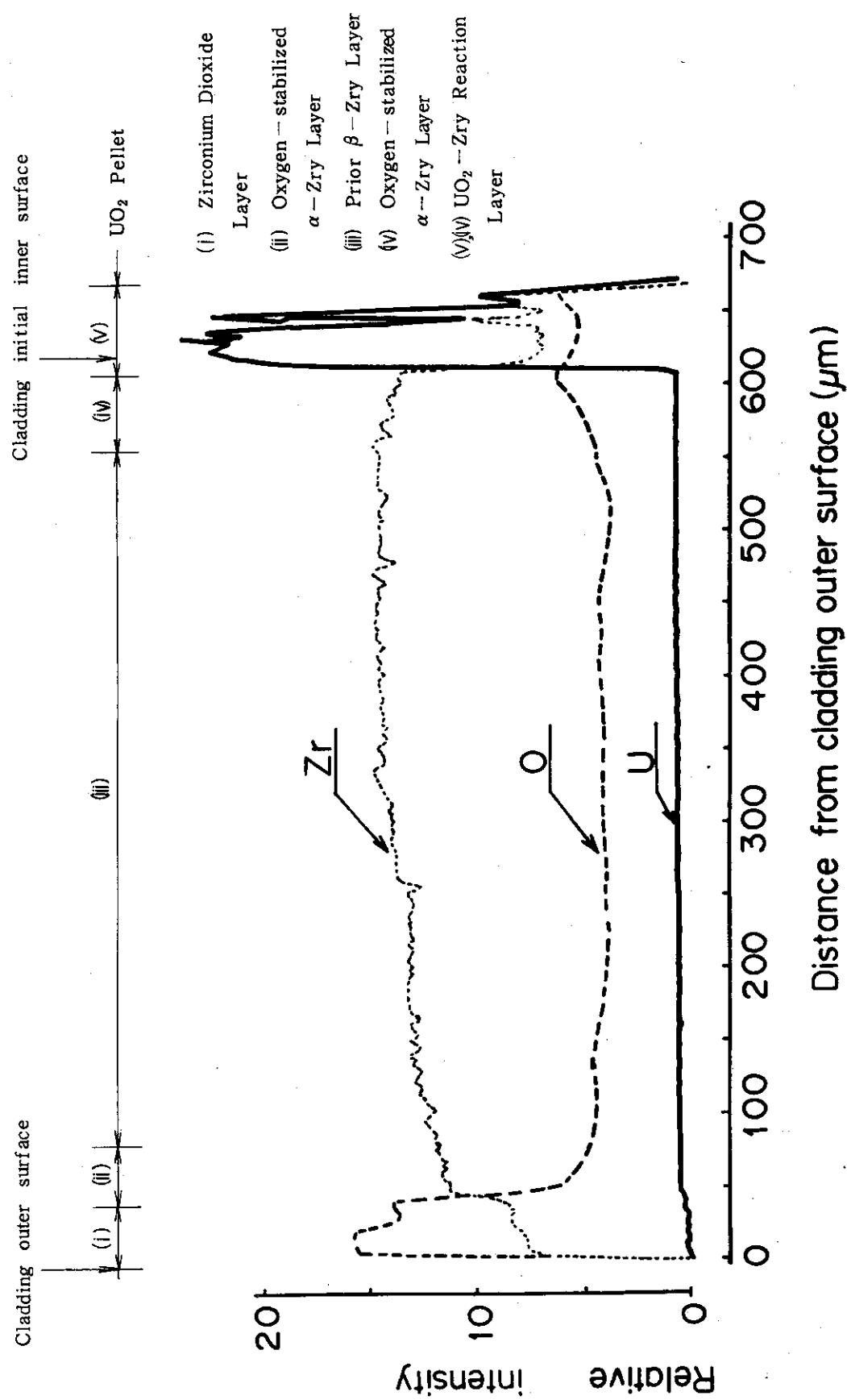


Fig. 5 Electron - Micro - Probe - Analysis profiles of U, Zr and O in the different phases formed during the irradiation at 264 cal/g.UO₂ (Test No 200 - 5)

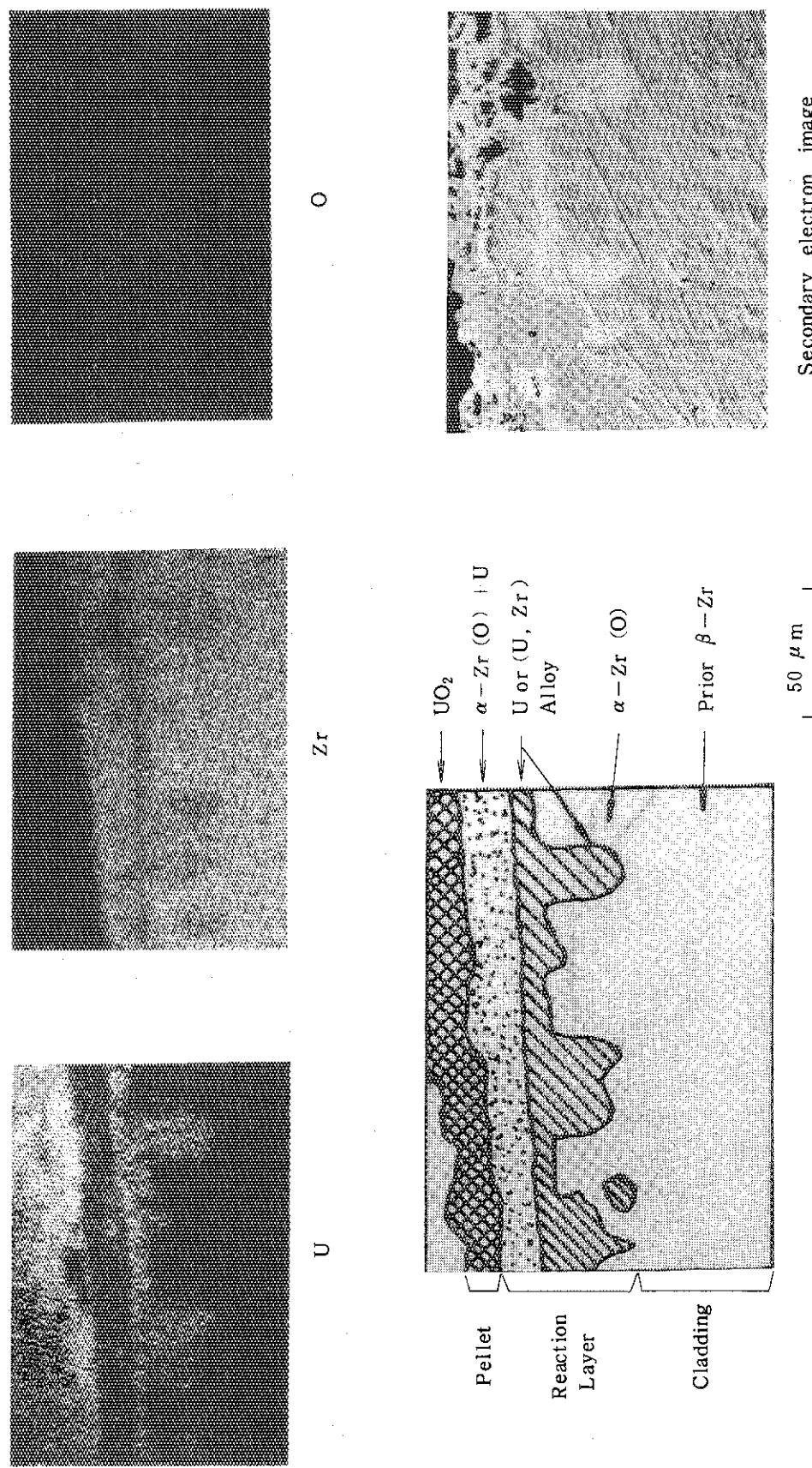


Fig. 6 Chemical interaction between UO_2 and Zry-4 during the irradiation at 264 cael/g. UO_2 .
X-ray images of the reaction layer ($\text{U}, \text{Zr}, \text{O}$) and secondary electron image.
(Test No 200-5)

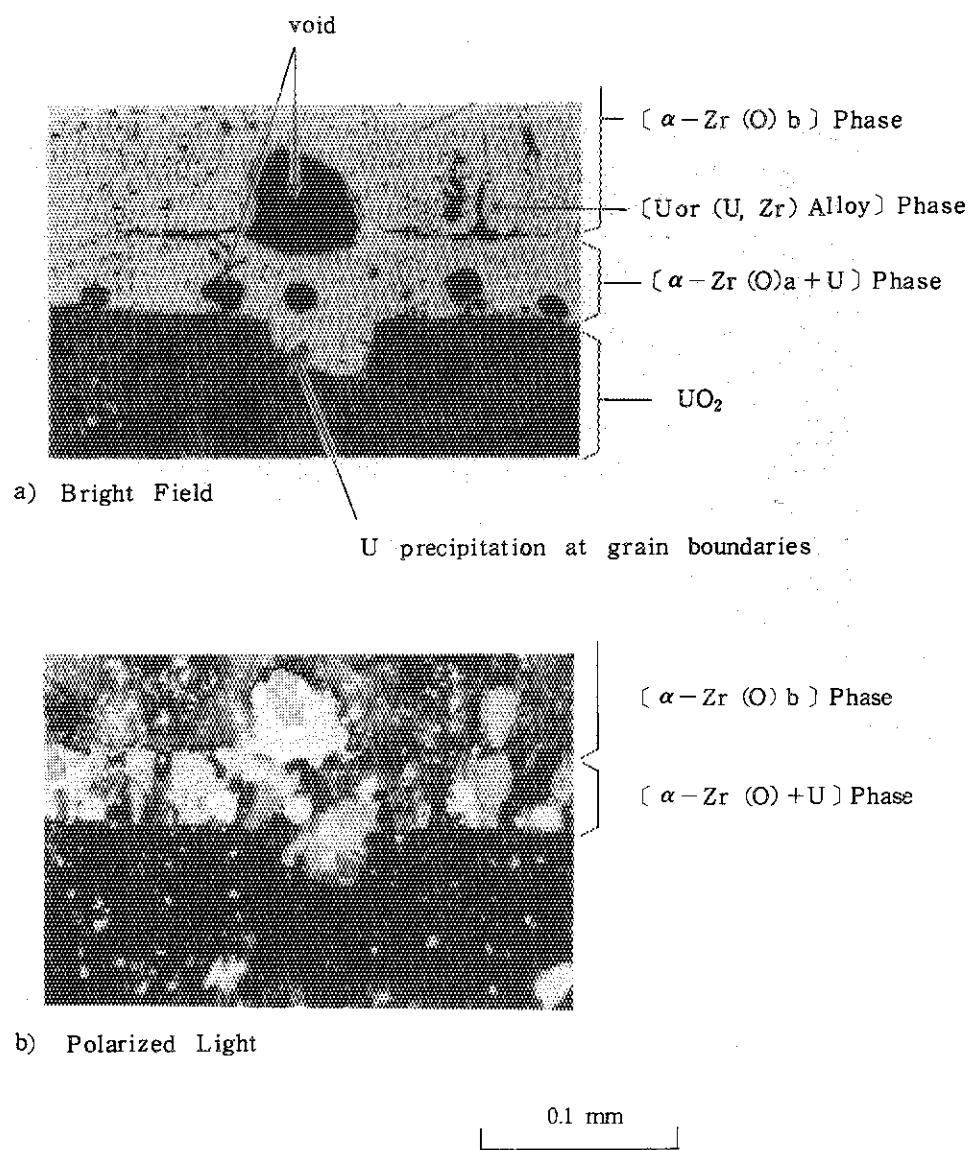


Fig. 7 Longitudinal section of the post-test fuel rod irradiated at 264 cal/g.UO_2 , showing UO_2 -Zry reaction and cladding melting.

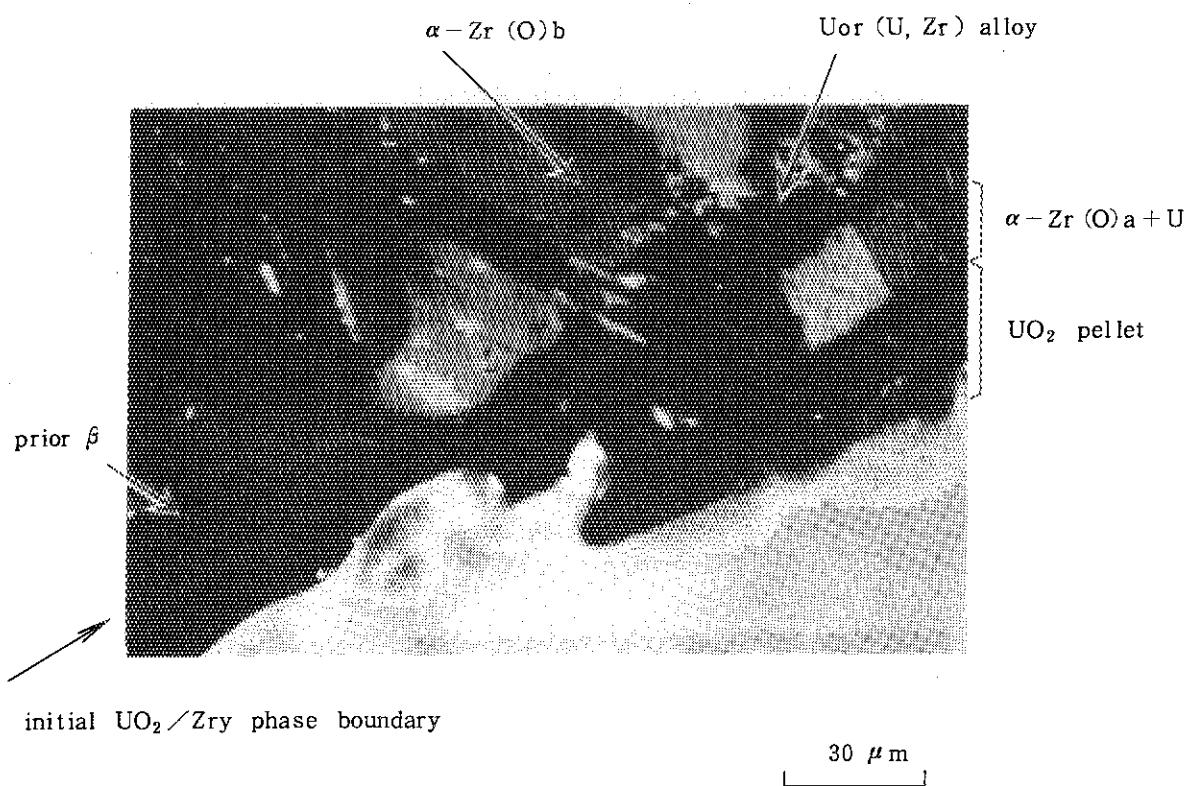


Fig. 8 Transverse section of the post-test fuel rod irradiated at approximately 260 cal/g. UO_2 , showing the initial UO_2/Zry phase boundary and the diffusion of U, Zr and O.

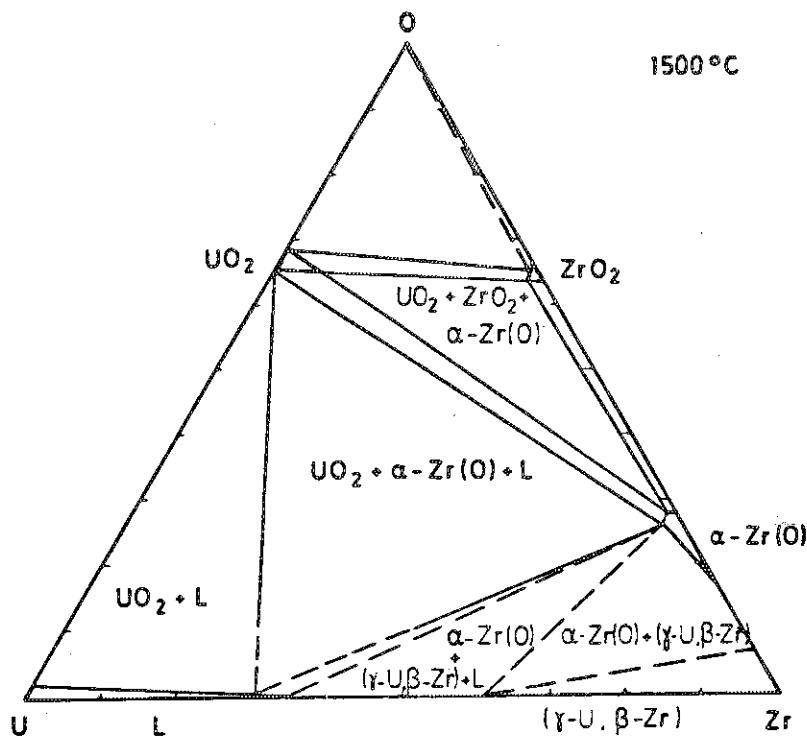


Fig. 9 Isothermal section in the U-Zr-O system at 1500°C (7), 10)

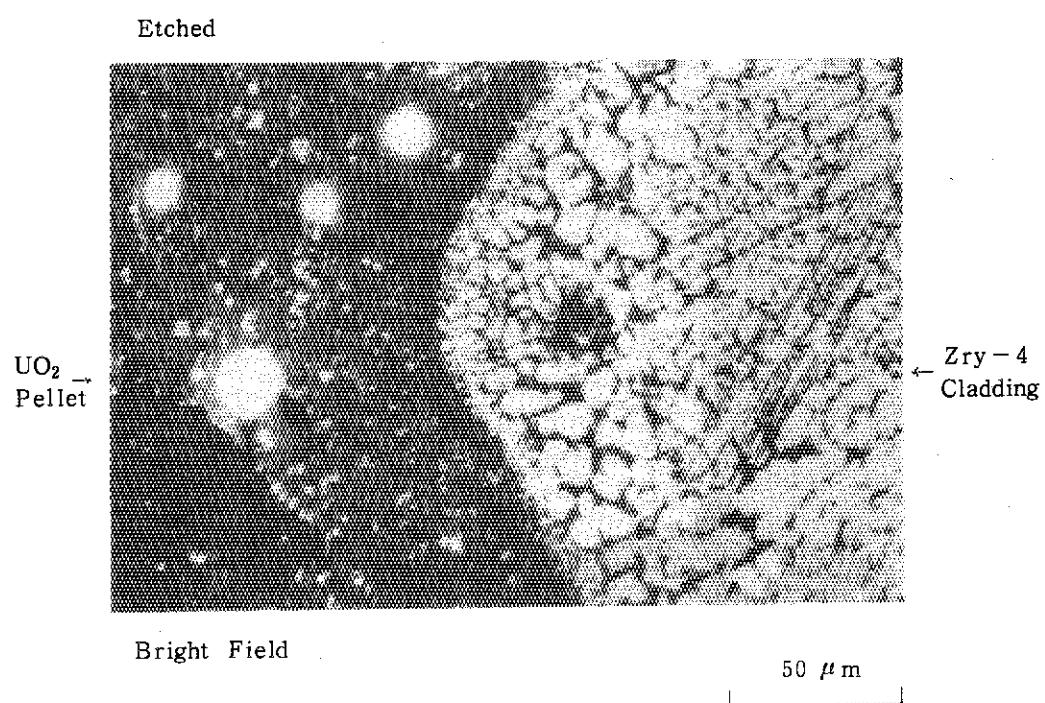
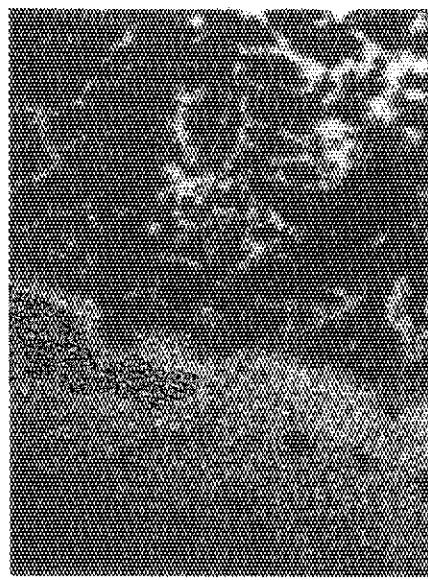
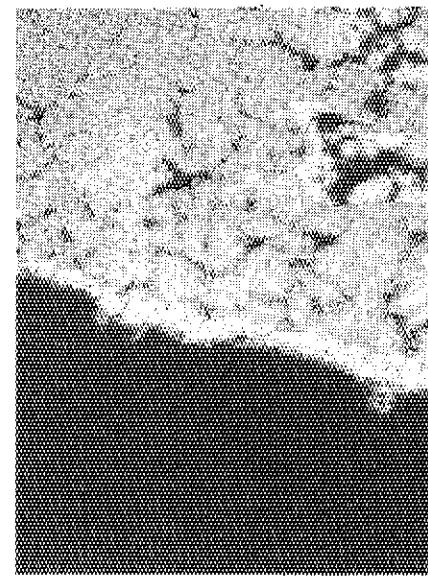


Fig. 10 Transverse section of the fuel rod irradiated at 334 cal/g. UO₂, showing the precipitation of U and/or U-Zr alloy within cladding material.



X-ray Image of $Zr - L\alpha$

10 μm

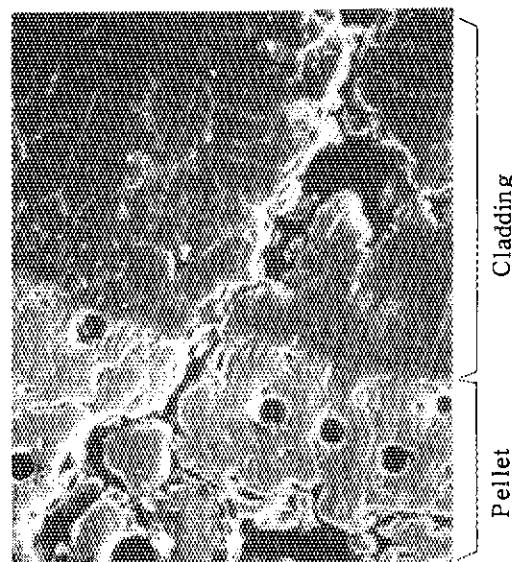
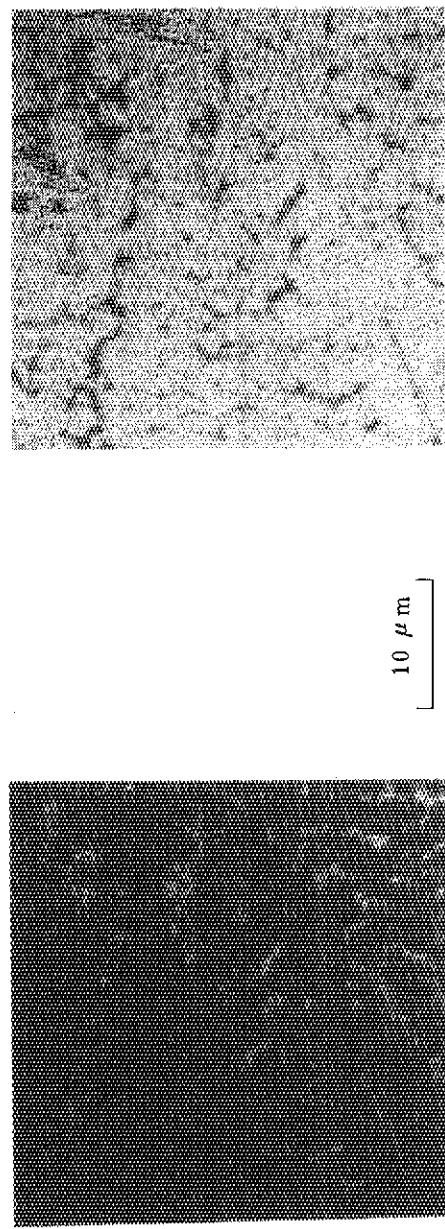
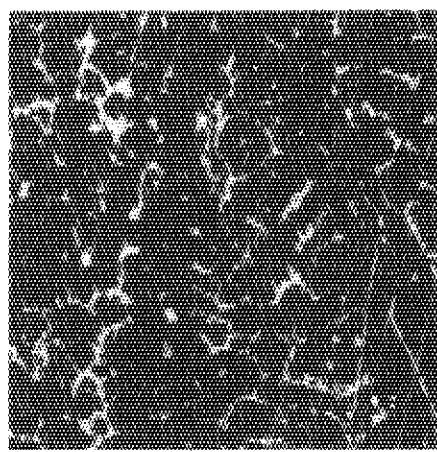


Fig. 11 X-ray images and secondary electron image after irradiation at 334 $ca\ell/g.UO_2$, showing chemical interaction between UO_2 and $Zry-4$



X-ray Image of Zr-L α



Secondary Electron Image

Fig. 12 X-ray images and secondary electron image after irradiation at 334 cal/g. UO_2 , showing the precipitation of U and/or U-Zr alloy within cladding material.

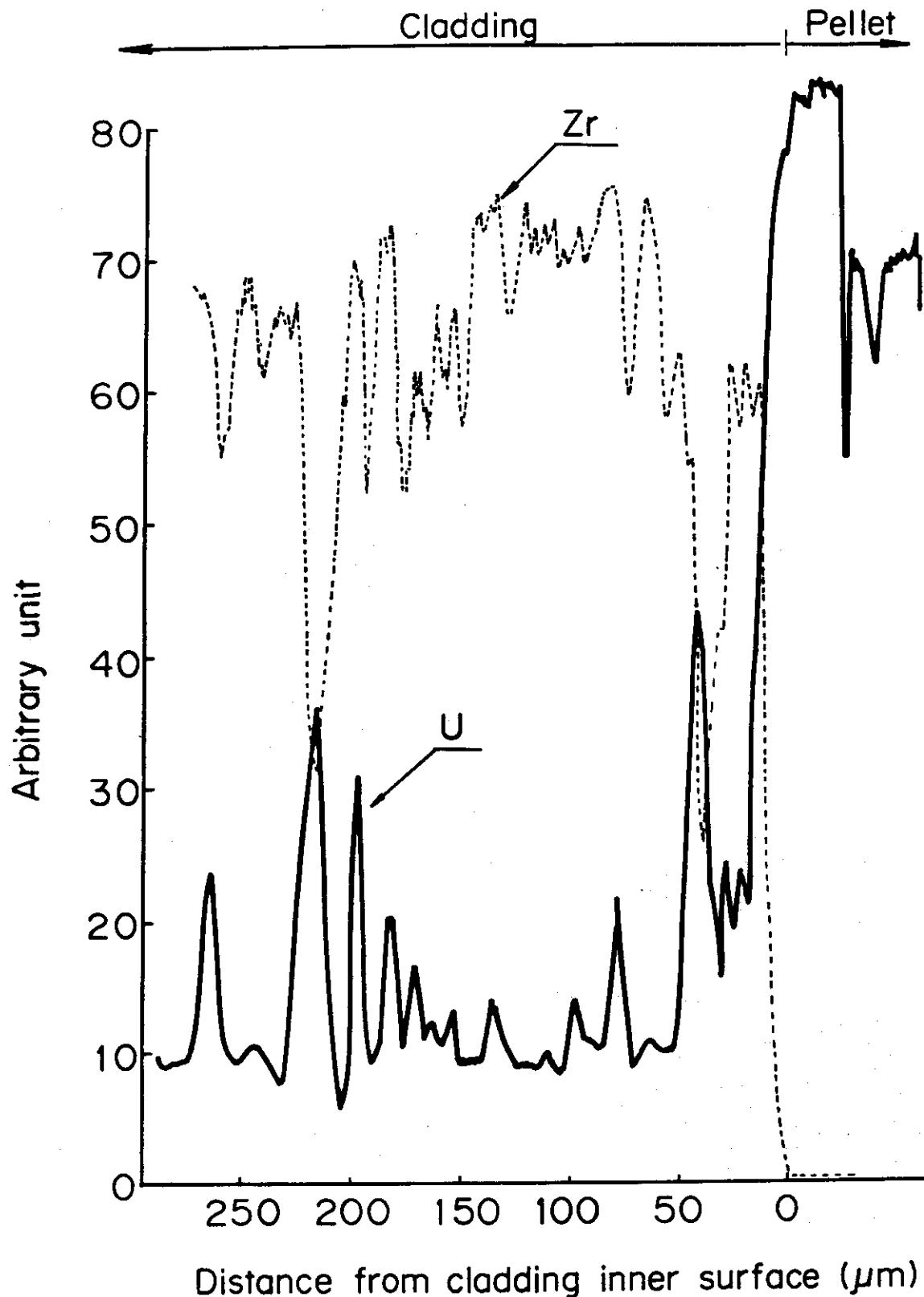


Fig. 13 Relative concentration profiles of U and Zr by Electron - Micro - Probe - Analysis (Energy Deposition : 334 cal/g. UO_2)