

JAERI-M
8497

内面酸化時におけるジルカロイ
被覆管の水素吸収

1979年10月

古田 照夫・上塚 寛・川崎 了
星野 昭・磯 修一

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、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

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.

内面酸化時におけるジルカロイ被覆管の水素吸収

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

古田照夫・上塚 寛・川崎 了

星野 昭⁺・磯 修一⁺

(1979年9月25日受理)

軽水炉冷却材喪失事故時に生ずる内面酸化でジルカロイ被覆管に水素が吸収される。この水素吸収に関して、燃料棒の破裂/酸化試験およびジルカロイ管の滞留水蒸気あるいは水蒸気/水素混合雰囲気中の酸化試験によって検討を加えた。

水素吸収は水蒸気/水素混合雰囲気中の水素の割合に依存して950°C以上の酸化で起こる。このとき、酸化時間が長くなるにつれて水素吸収量は増加する。形成される酸化膜には、単斜晶と混在した正方晶ジルコニアが比較的高い水素吸収量をもつ試料で認められる。燃料棒の水素吸収の場合、酸化の激しいところで発生した水素は、水素吸収が容易に起る他の場所で吸収されるから、水素吸収は破裂開口の大きさや外側の水蒸气流速に影響される。

+ 日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

Hydrogen Absorption by Zircaloy Cladding
in Inner-surface Oxidation

Teruo FURUTA, Hiroshi UETSUKA, Satoru KAWASAKI,
Akira HOSHINO⁺ and Shuichi ISO⁺

Division of Reactor Safety, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 25, 1979)

Rod-burst/oxidation tests and zircaloy tube oxidation tests in a stagnant steam or a mixed gas of steam and hydrogen environment were made to examine hydrogen absorption by zircaloy cladding in inner-surface oxidation under a hypothetical LOCA condition in LWRs.

Hydrogen is absorbed by zircaloy cladding oxidized at above 950 °C, depending on hydrogen fraction in mixed gas of steam and hydrogen. Absorbed hydrogen content increases with exposure time to steam. Tetragonal zirconia with monoclinic form is observed in the specimen with relatively high content of absorbed hydrogen. In a simulated fuel rod, hydrogen absorption is influenced by rupture opening area and steam flow rate outside the cladding, for hydrogen generated by zirconium-steam reaction at the location severely oxidized is absorbed at other location in a rod where hydrogen absorption easily occurs.

Keywords : LOCA, Zircaloy Cladding, Inner-surface Oxidation, Zirconia, Hydrogen Absorption, Hydrogen Content, Steam flow rate, Rupture opening Area, Steam-Hydrogen Mixtures, Distance from a Rupture Opening,

+ Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. 方 法	2
3. 結 果	3
4. 討 論	5
5. 結 論	9
謝 辞	9
参 考 文 献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental procedure	2
3. Results	3
4. Discussion	5
5. Conclusions	9
Acknowledgement	9
References	10

1. はじめに

軽水炉の冷却材喪失事故における燃料棒の挙動として、急激な温度上昇と内圧増加によってジルカロイ被覆が膨れ変形を生じ、条件によっては破裂することが予想されている。さらに、もつと高温になるとジルカロイ-水蒸気反応が著しく進行し、破裂したジルカロイ被覆管では外面だけでなく破裂部からある範囲にわたる内面でも破裂開口から侵入した水蒸気との酸化反応が起る。酸化されたジルカロイは酸素を吸収して脆くなり被覆管としての機能を失ない、燃料棒の破碎を引き起こし炉心の冷却を妨げる原因となると予想される。そのため非常用炉心冷却システムの安全評価においてジルカロイの酸化が規制されている。現行規制では被覆管が破裂した場合に生ずる被覆内面の酸化に対しても外面の酸化と同じ酸化反応が起るものとして内面酸化を取扱うように指示されている。しかし、被覆内面では破裂開口から侵入する水蒸気や酸化反応から発生する水素ガス、さらにガス状核分裂生成物やPWRでは加圧ガスとしてのヘリウムなどの混合した雰囲気形成され、この雰囲気のもとでジルカロイの酸化反応が進行するものと考えられる。したがって、被覆の内外面で起る酸化反応が全く同一であるかどうかについては検討を加えてみる余地がある。

著者らは、模擬燃料棒を水蒸気中で加熱して破裂させ引き続き酸化をおこなうと被覆管内面において外面酸化膜と異なった形態をもつ酸化膜が形成される場合や、通常の酸化では認められない多量の水素吸収がジルカロイに生ずる場合があることを見出した。⁽¹⁾形態の異なった酸化膜の存在や水素吸収が生ずる現象は内面で滞留した雰囲気が形成される場合に典型的に現われると考え検討を重ねた結果、内面でしか認められない多孔質酸化膜は単斜晶と正方晶ジルコニアの混在で形成されていることやこの酸化膜が認められると比較的高い水素吸収量が検出され、ジルカロイの低温脆化が促進されることを明らかにした。^(2,3)さらに水蒸気-水素ガス雰囲気中での酸化を調べ、酸化反応と水素吸収がこの混合雰囲気の組成に影響されることを見出した。被覆管の内面が酸化されたとき、ジルカロイが水素を吸収して低温で脆くなることが前述の燃料棒の破碎につながり、原子炉の安全上問題となる。つまり、燃料棒のどの位置でどのような条件のもとで水素吸収が起ってどれだけの水素量が吸収されるかということが極めて重要な問題だといえよう。

そこで、著者らがこれまでに起こってきた模擬燃料棒の水蒸気中破裂/酸化試験、ジルカロイ管を用いた滞留水蒸気中の酸化試験や水蒸気-水素混合ガス雰囲気中での酸化試験からジルカロイ被覆管の水素吸収について検討を加えてみた。

2. 方 法

用いた被覆管はPWR用のジルカロイ-4であり、その化学組成はTable 1に示すとおりである。この供試材を用いて(i)模擬燃料棒の水蒸気中破裂および酸化試験、(ii)ジルカロイ管の滞留水蒸気中の酸化試験および(iii)水蒸気-水素混合気流中の酸化試験の3通りの試験をおこなった。

模擬燃料棒の試験では長さ約200mmの短尺模擬燃料棒と長さ約1,600mmの長尺模擬燃料棒の2種類についておこなった。短尺模擬燃料棒はジルカロイ被覆管に UO_2 ペレットを模擬したアルミナペレットを半径ギャップ0.15mmとなるように充填しアルゴンガスを封入した。この燃料棒の詳細については他の報告⁽¹⁾を参照されたい。この燃料棒を0.18, 0.74 g/cm²·minなる流速をもつ水蒸気中で高周波加熱によって破裂/酸化した場合⁽¹⁾と0.13~1.60 g/cm²·minの流速をもつ水蒸気中で均熱範囲が比較的広くとれる赤外線加熱した場合の2種類の試験を実施した。破裂した被覆管は破裂開口の中心を原点として各15mm長さの試験片に切断し、この各試験片中央部約5mm平方程度で水素分析をおこなった。

長尺模擬燃料棒は中心にヒーターを有し実機燃料棒と同様に中心加熱がおこなえるように製作したものであり、その寸法ならびに形状はFig. 1に示されている。水蒸気流速0.83 g/cm²·minなる水蒸気中でこの燃料棒を加熱して破裂/酸化をおこなった。测温は燃料棒内に挿入されたヒーター中心より100mm上方の点およびその点の上下150mm離れた点の3点にCA熱電対を付け、各熱電対間にできるだけ温度差の生じないようにして加熱をおこなった。なお、加圧ガスとしてはHeガスを使用した。破裂した燃料棒からの試験片採取は短尺模擬燃料棒の場合と全く同じである。

滞留水蒸気中の酸化試験は供試材のジルカロイ-4管を長さ15mmに切断し、5ml以下の水を蒸発させた滞留水蒸気雰囲気中で950~1,150°Cにわたる等温酸化⁽²⁾または温度変動下酸化⁽³⁾をおこなった。酸化された試料の主として中央部から模擬燃料棒試験同様に約5mm平方程度の分析試料を採取した。

水蒸気-水素混合ガス気流中の酸化試験では、滞留雰囲気試験と同じように長さ15mmの試験片を用い、水蒸気と水素の体積組成($V_{\text{H}_2}/V_{\text{H}_2\text{O}}$)を0.05から2.5まで変化させ950~1,100°Cの等温酸化をおこなった。分析試料の採取は滞留雰囲気酸化と全く同じである。

水素分析はインパルス加熱-アルゴン雰囲気融解-ガスクロマトグラフ法によっておこなった。主な分析条件は以下のとおりである。

抽出温度：2,400°C, 抽出時間：23秒
 ガス流速：100 ml/min, 充てん剤：モレキュラシーブ5A
 恒温槽温度：59°C, 検出器：熱伝導度セル

模擬燃料棒試料と混合雰囲気酸化試料の一部について、Cu-K α 線の40KV, 40mAなる条件で酸化膜の粉末法によるX線回折をおこない、酸化膜の同定および回折強度の変化についても調べた。

酸化膜の観察は機械研磨後、フッ酸：硝酸：グリセリン＝2：1：6（容積比）の混液で試料を腐食して光学顕微鏡でおこなった。

3. 結 果

模擬燃料棒試験で得られた破裂開口断面上での酸化膜変化の一例をPhoto. 1 に示す。開口付近の内面酸化膜は外面のそれと同じ稠密であるが、開口反対側に近づくにつれ多孔質の酸化膜が認められる。この2種類の酸化膜についてX線回折をおこなった結果、稠密酸化膜は単斜晶ジルコニアのみで形成されているのに対して多孔質酸化膜は単斜晶および正方晶ジルコニアから形成されていることがわかった。

Photo. 1と対応した破裂開口断面上の各位置における水素分析結果をFig. 2 に示す。図中の試料番号77, 78は水蒸気流速が $0.74 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ と他の $0.18 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ に比べて早いものであり、同一水蒸気流速では破裂開口の大きさが大きくなるにつれて外側の円で表示されている。水素吸収量は破裂開口付近よりも開口反対側で多くなり、Photo. 1の多孔質酸化膜の存在位置とよい対応関係が認められる。また、破裂開口部を含む同一平面では水素吸収量の左右の違いはそれほど顕著ではなく、同一水蒸気流速ならば破裂開口が小さいものほど水素吸収量が多くなる傾向もみられる。

混合気流中酸化で得られた酸化の進んでいない試料（重量増加 2 mg/cm^2 程度）の酸化膜をX線回折法で検討した結果をFig. 3 に示す。この結果から、単斜晶および正方晶ジルコニアのみでなくて一酸化ジルコニウム（ ZrO ）の存在も認められる。なお、酸化が進んだ酸化膜の回折結果と比較すると正方晶ジルコニアの回折強度が単斜晶のそれに比べてかなり強いという特徴も認めることができる。そこで、混合気流中酸化で得られた試料の水素吸収量と正方晶 ZrO_2 （111）面回折強度の関係を求めた結果をFig. 4 に示す。横軸は試料の酸化重量増加中に占める水素重量の割合で表わされ、縦軸は正方晶および単斜晶 ZrO_2 （111）面の回折強度の和（ $I_T + I_M$ ）に対する正方晶 ZrO_2 （111）面の回折強度（ I_T ）の比で表わされている。正方晶の回折強度は水素吸収量の増加とともに徐々に増え、ある点（0.07付近）で急に増大した後今度は逆に徐々に減少していく。即ち、正方晶の存在と水素吸収量との間に何らかの関係があるものと考えられる。

等温滞留水蒸気雰囲気中で酸化した試料の酸化温度に対する水素吸収量の変化をFig. 5 に示す。水素吸収量は酸化温度 950°C 以上で著るしくふえ、 $1,050^\circ\text{C}$ 以上ではほぼ一定となるような傾向がみられる。また、温度一定のとき酸化時間が長くなれば当然水素吸収量は増加する。つぎに滞留雰囲気中でFig. 6 に点線で示したような温度変動下のもとで酸化した場合の最高加熱温度と水素吸収量の関係をまとめるとFig. 7になる。このときの加熱時間は試料が 375°C に到達してから計時を始め270秒後に試料の加熱を停止した場合である。最高加熱温度が 940°C の場合、水素定量値は20～50 wt. ppmであり、供試材に含まれている水素量20 wt. %（Table 1参照）とほぼ一致する。したがって 940°C の酸化では水素吸収はほとんど生じていない。一方、 980°C 以上になると水素定量値は200 wt. ppm以上となり明きらかに酸化によつ

酸化膜の観察は機械研磨後、フッ酸：硝酸：グリセリン＝2：1：6（容積比）の混液で試料を腐食して光学顕微鏡でおこなった。

3. 結 果

模擬燃料棒試験で得られた破裂開口断面上での酸化膜変化の一例をPhoto. 1 に示す。開口付近の内面酸化膜は外面のそれと同じ稠密であるが、開口反対側に近づくにつれ多孔質の酸化膜が認められる。この2種類の酸化膜についてX線回折をおこなった結果、稠密酸化膜は単斜晶ジルコニアのみで形成されているのに対して多孔質酸化膜は単斜晶および正方晶ジルコニアから形成されていることがわかった。

Photo. 1と対応した破裂開口断面上の各位置における水素分析結果をFig. 2 に示す。図中の試料番号77, 78は水蒸気流速が $0.74 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ と他の $0.18 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ に比べて早いものであり、同一水蒸気流速では破裂開口の大きさが大きくなるにつれて外側の円で表示されている。水素吸収量は破裂開口付近よりも開口反対側で多くなり、Photo. 1の多孔質酸化膜の存在位置とよい対応関係が認められる。また、破裂開口部を含む同一平面では水素吸収量の左右の違いはそれほど顕著ではなく、同一水蒸気流速ならば破裂開口が小さいものほど水素吸収量が多くなる傾向もみられる。

混合気流中酸化で得られた酸化の進んでいない試料（重量増加 2 mg/cm^2 程度）の酸化膜をX線回折法で検討した結果をFig. 3 に示す。この結果から、単斜晶および正方晶ジルコニアのみでなくて一酸化ジルコニウム（ ZrO ）の存在も認められる。なお、酸化が進んだ酸化膜の回折結果と比較すると正方晶ジルコニアの回折強度が単斜晶のそれに比べてかなり強いという特徴も認めることができる。そこで、混合気流中酸化で得られた試料の水素吸収量と正方晶 ZrO_2 （111）面回折強度の関係を求めた結果をFig. 4 に示す。横軸は試料の酸化重量増加中に占める水素重量の割合で表わされ、縦軸は正方晶および単斜晶 ZrO_2 （111）面の回折強度の和（ $I_T + I_M$ ）に対する正方晶 ZrO_2 （111）面の回折強度（ I_T ）の比で表わされている。正方晶の回折強度は水素吸収量の増加とともに徐々に増え、ある点（0.07付近）で急に増大した後今度は逆に徐々に減少していく。即ち、正方晶の存在と水素吸収量との間に何らかの関係があるものと考えられる。

等温滞留水蒸気雰囲気中で酸化した試料の酸化温度に対する水素吸収量の変化をFig. 5 に示す。水素吸収量は酸化温度 950°C 以上で著るしくふえ、 $1,050^\circ\text{C}$ 以上ではほぼ一定となるような傾向がみられる。また、温度一定のとき酸化時間が長くなれば当然水素吸収量は増加する。つぎに滞留雰囲気中でFig. 6 に点線で示したような温度変動下のもとで酸化した場合の最高加熱温度と水素吸収量の関係をまとめるとFig. 7になる。このときの加熱時間は試料が 375°C に到達してから計時を始め270秒後に試料の加熱を停止した場合である。最高加熱温度が 940°C の場合、水素定量値は20～50 wt. ppmであり、供試材に含まれている水素量20 wt. %（Table 1参照）とほぼ一致する。したがって 940°C の酸化では水素吸収はほとんど生じていない。一方、 980°C 以上になると水素定量値は200 wt. ppm以上となり明きらかに酸化によっ

て水素吸収が起っている。この結果はFig. 5の等温酸化の結果と良い一致を示し、水素吸収を考慮しなければならない酸化温度は 950°C 以上とすることができる。Fig. 7の水素吸収量と酸化重量増加から計算される酸化反応による水素発生量との比で定義した吸収率と最高加熱温度の関係をFig. 8にまとめた。吸収率は温度の上昇とともに増加する傾向が認められる。ただし、 $1,130^{\circ}\text{C}$ のときの吸収率はそれ以下の温度の吸収率に比べやや低下している。

混合気流中で酸化した試料において水素吸収量と混合気流に占める水素の容積比との関係をFig. 9に示す。水素吸収は水素容積比が特定の範囲内(0.3~0.5)で急激に起り、水素吸収が起る水素容積比は酸化温度が上昇するにつれて小さな値になる。なお、この水素容積比以下の酸化では水蒸気流中の酸化で与えられる酸化速度と同一の酸化速度を与え、酸化膜の形態も稠密被膜が観察される。一方、この水素容積比以上では多孔質被膜が観察される。

水素吸収量を正確に知るため、等温滞留雰囲気中で酸化した試料で水素吸収量分布を求めてみた。試料全体を8分割して、各々の分析位置における水素吸収量および試料全体の吸収量に対する比を求めてTable 2にまとめた。分析をおこなった両試料の全水素吸収量とも酸化重量増加から計算された水素発生量に対して90%であるが、分析位置が酸化試験中に炉内で上方となった部分から採取した分析試料では水素発生量よりも水素吸収量の方が多い。一方、試料の下方となった位置では逆に水素吸収量が発生量よりも少ない。この事実は上下方向における分析採取位置でかなり水素吸収量に違いを生じることと、酸化反応で発生した水素は酸化試験中に試料上方へ移動して吸収されたことを示唆している。したがって、燃料棒で内面酸化が生じた場合にも燃料棒軸方向で水素の移動が起り、著るしい酸化が起った位置とは別の位置で水素吸収量が最も多くなることも起り得ると予想される。

模擬燃料棒の酸化試験から得られた燃料棒の破裂開口中心からの軸方向距離に対する内面酸化膜の厚さおよび水素吸収量の代表的な関係をFig. 10に示す。なお、 100°C における扁平試験から求められた変位量も同時に示してある。酸化膜の厚さは破裂開口から遠ざかるにつれて減少していき、開口中心から上下約60mm離れると酸化膜はほとんどみられなくなる。一方、水素吸収量は破裂開口付近でむしろ少なく、開口中心から上下30mm離れた位置で最大値となる。また、同図中の延性の変化曲線は、酸化膜の厚さ変化と対応せず水素吸収量の変化曲線と一致する。この事実から内面酸化が生じた被覆管の低温における延性は水素吸収に影響されていることが明きらかである。つぎにFig. 10の各位置における酸化膜の厚さから算出される水素発生量と水素吸収量とを比較してみるとFig. 11になる。なお、図中には水蒸気流速の異なる場合も求め流速の効果の一例も示した。水素発生量はFig. 10の酸化膜の厚さ変化即ち、破裂開口より離れるにしたがい厚さが減少することに対応しているのは当然であるが、水素吸収量の破裂開口からの距離における変化は水蒸気流速が変わってもこの酸化条件($1,050^{\circ}\text{C}$, 4分)では同じであって、開口から上下30mm付近で最大吸収量が与えられる。この最大水素発生量と最大水素吸収量を示す位置が違っているという事実はTable 2の結果と相応し、発生した水素の移動を考慮しないと説明がつかないだろう。ここで、各位置における水素吸収率を求めた結果をTable 3.1, 2に示す。この結果から水素吸収率が1よりも大きくなる位置の存在が認められることと、燃料棒の酸化全域における全水素吸収率は水蒸気流速 $1.60\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ のとき約50%、流速が $0.13\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ のとき100%を示し、流速の遅い場合の方が大きな水

素吸収が認められることがわかる。

模擬燃料棒の水素吸収に関して影響を与える因子として、酸化温度と時間、水蒸気流速、破裂開口の大きさ、破裂開口からの距離などが考えられる。そこで、まず酸化温度の影響を Fig. 12 にまとめてみた。酸化温度が低くなるにつれて最大水素吸収量を示す位置が破裂開口から遠ざかり、その最大水素吸収量が少なくなる傾向がみられる。ただし、酸化温度が 932°C と $1,111^{\circ}\text{C}$ の場合は前述の傾向と一致しない点もあり注意する必要がある。また、 $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上の場合破裂開口付近でもかなり多くの水素吸収がみられるが、この原因として高温のため酸化反応が激しく起り、その付近の雰囲気中に占める水素分圧が高くなってしまったためとも思われる。つぎに破裂開口の大きさの影響を調べた結果を Fig. 13 に示す。破裂開口面積が 64.2 mm^2 以上の場合は長尺模擬燃料棒を使った結果であり、これらの場合は酸化温度および時間評価に対して実験からくる制約上短尺模擬燃料棒の場合に比べてやや正確さを欠いている。開口の大きさが 64 mm^2 以上となると開口を中心として上下 100 mm 以上離れた位置まで水素吸収が顕著に起っている。また最大水素吸収量を示す位置は破裂開口から $45\sim 75\text{ mm}$ 位まで変化する。水素吸収量と被覆管の脆化との関係で水素吸収量が増えれば脆化が著るしくなる。⁽³⁾ 図でかなり高い水素吸収量が認められる範囲は破裂開口が大きくなると破裂開口の上下にわたってかなり広がっているから、被覆管脆化の危険性が大きくなると思われる。ここで、Table 2 や 3 で示したと同じように、内面の酸化膜厚測定による水素発生量と水素吸収量を比較してみると Table 4 が得られる。

この場合破裂開口から上下に 60 mm 離れたところでは多孔質被膜が観察され、見かけの膜厚は厚くなっている。ここでは見かけの膜厚から水素発生量を算出しているため多い水素吸収量にもかかわらず吸収率は小さくなっている。したがって、試料全体の吸収率も低く算出されていると思われる。これらの結果から、大きな破裂開口を持つ長尺燃料棒でも短尺模擬燃料棒と同じような位置による吸収率変化が認められ、水素の発生と吸収の位置が一致しない傾向が明きらかである。さらに、多孔質被膜の観察される破裂開口から上下 60 mm 離れた位置での水素吸収量が他の位置に比べて多いことは他の結果（たとえば、Fig. 2）からの多孔質被膜が見られるときに水素吸収量が比較的高い事実とよい一致を示している。

4. 討 論

冷却材喪失事故のとき破裂したジルカロイ被覆管の脆化は、破裂後に生じた内面酸化時に吸収される水素量に左右される。⁽³⁾ このため内面酸化によって被覆に吸収される水素量とその分布を評価できることが極めて重要な事項であるが、Table 2 に示したとおり水素吸収量にはかなり偏在があるから水素吸収量の評価はかなりむづかしい。そこで水素吸収量に影響を与えると考えられる諸因子についてまず整理してみよう。酸化温度に対しては Fig. 5 の等温滞留雰囲気酸化の結果ならびに Fig. 7 の温度変動下酸化の結果とも酸化温度が $1,000^{\circ}\text{C}$ 付近以上で水素吸収が著るしくなる。ただし、この結果は Fig. 12 の燃料棒を用いた実験の結果 932°C でもかなりの水素吸収が認められることとは必ずしも一致していない。酸化温度が $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上

素吸収が認められることがわかる。

模擬燃料棒の水素吸収に関して影響を与える因子として、酸化温度と時間、水蒸気流速、破裂開口の大きさ、破裂開口からの距離などが考えられる。そこで、まず酸化温度の影響を Fig. 12 にまとめてみた。酸化温度が低くなるにつれて最大水素吸収量を示す位置が破裂開口から遠ざかり、その最大水素吸収量が少なくなる傾向がみられる。ただし、酸化温度が 932°C と $1,111^{\circ}\text{C}$ の場合は前述の傾向と一致しない点もあり注意する必要がある。また、 $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上の場合破裂開口付近でもかなり多くの水素吸収がみられるが、この原因として高温のため酸化反応が激しく起り、その付近の雰囲気中に占める水素分圧が高くなってしまったためとも思われる。つぎに破裂開口の大きさの影響を調べた結果を Fig. 13 に示す。破裂開口面積が 64.2 mm^2 以上の場合は長尺模擬燃料棒を使った結果であり、これらの場合は酸化温度および時間評価に対して実験からくる制約上短尺模擬燃料棒の場合に比べてやや正確さを欠いている。開口の大きさが 64 mm^2 以上となると開口を中心として上下 100 mm 以上離れた位置まで水素吸収が顕著に起っている。また最大水素吸収量を示す位置は破裂開口から $45\sim 75\text{ mm}$ 位まで変化する。水素吸収量と被覆管の脆化との関係で水素吸収量が増えれば脆化が著るしくなる。⁽³⁾ 図でかなり高い水素吸収量が認められる範囲は破裂開口が大きくなると破裂開口の上下にわたってかなり広がっているから、被覆管脆化の危険性が大きくなると思われる。ここで、Table 2 や 3 で示したと同じように、内面の酸化膜厚測定による水素発生量と水素吸収量を比較してみると Table 4 が得られる。

この場合破裂開口から上下に 60 mm 離れたところでは多孔質被膜が観察され、見かけの膜厚は厚くなっている。ここでは見かけの膜厚から水素発生量を算出しているため多い水素吸収量にもかかわらず吸収率は小さくなっている。したがって、試料全体の吸収率も低く算出されていると思われる。これらの結果から、大きな破裂開口を持つ長尺燃料棒でも短尺模擬燃料棒と同じような位置による吸収率変化が認められ、水素の発生と吸収の位置が一致しない傾向が明きらかである。さらに、多孔質被膜の観察される破裂開口から上下 60 mm 離れた位置での水素吸収量が他の位置に比べて多いことは他の結果（たとえば、Fig. 2）からの多孔質被膜が見られるときに水素吸収量が比較的高い事実とよい一致を示している。

4. 討 論

冷却材喪失事故のとき破裂したジルカロイ被覆管の脆化は、破裂後に生じた内面酸化時に吸収される水素量に左右される。⁽³⁾ このため内面酸化によって被覆に吸収される水素量とその分布を評価できることが極めて重要な事項であるが、Table 2 に示したとおり水素吸収量にはかなり偏在があるから水素吸収量の評価はかなりむづかしい。そこで水素吸収量に影響を与えると考えられる諸因子についてまず整理してみよう。酸化温度に対しては Fig. 5 の等温滞留雰囲気酸化の結果ならびに Fig. 7 の温度変動下酸化の結果とも酸化温度が $1,000^{\circ}\text{C}$ 付近以上で水素吸収が著るしくなる。ただし、この結果は Fig. 12 の燃料棒を用いた実験の結果 932°C でもかなりの水素吸収が認められることとは必ずしも一致していない。酸化温度が $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上

になるとFig. 5 で水素吸収量は飽和するような傾向が認められ、一方Fig. 12 の燃料棒では1,100°C 以上における水素吸収量が他の1,100°C より低い温度のときのそれに比べて少なくなっている点と似ている。酸化時間が長くなればFig. 5 とFig. 9 でみられるように水素吸収量は当然多くなる。以上の酸化温度と酸化時間の水素吸収に対する影響を考えると、冷却材喪失事故のときに考慮する必要のある温度としては950°C 以上であろう。つぎに水蒸気流速と破裂開口の大きさであるが、水蒸気流速はFig. 11 およびTable 3.1, 3.2 の結果から流速が小さいほど水素吸収量が多くなるようであり、一方、破裂開口はFig. 13 からそれほど最大水素吸収量に影響を与えず、むしろ水素を吸収する位置を破裂開口からより遠方へ広げるといった影響を与えているようである。

水素吸収率を考えてみると、Fig. 8 に示したように1,050 ~ 1,100°C の間に最大水素吸収率が存在するように見える。Fig. 5 の等温滞留雰囲気での酸化結果では、吸収量が発生量よりも見かけ上大きくなる場合もあるが、Table 2 に示した分析試料採取位置による吸収量の違いを考慮しなければならない。そこで、この位置による吸収量の違いを考慮してFig. 5 の結果から概略の水素吸収率を求めるとFig. 14 のような温度効果が示される。即ち、Fig. 8 同様に1,100°C 付近ではほぼ発生した水素全量が吸収されるという傾向がみられる。

水素吸収量と酸化膜の構造との間にはPhoto. 1 やFig. 4 から明きらかに高い水素吸収量の認められる場合は正方晶と単斜晶ジルコニアの混在する酸化膜を認めやすい。したがって、水素吸収と正方晶ジルコニアとの間に何らかの関係があると考えられる。Chang⁽⁴⁾も燃料棒の水蒸気中破裂/酸化試験をおこなった結果、多孔質被膜が観察される位置で高い水素吸収量を検出している。しかし、Fig. 10 の模擬燃料棒試験結果で1,000 wt・ppm 以上の水素吸収が生じているところでも酸化膜形態の観察で多孔質被膜が顕著に認められなかった場合もある。一方、酸化温度や時間が同一であっても水蒸気流速が遅い場合には多孔質被膜を認めた。さらに、長尺模擬燃料棒の結果ではTable 4 に示したように破裂開口から上下60mm 離れたところに多孔質被膜が存在した。多孔質被膜の存在と水素吸収との間に一義的な対応関係を確立するまでには至らなかったが、多孔質被膜が存在すれば高い水素吸収量を示すことは間違いなからう。

酸化膜形態とFig. 4 で示したジルコニアの回折強度比の関係をみてみると、正方晶ジルコニアの回折強度が認められない場合だけが稠密被膜であり、一方、正方晶ジルコニアの回折強度が認められるときは多孔質被膜である。ただし、回折強度比が0.1 以下の場合測定した試料がないだけにこの範囲で酸化膜形態がどうなるのかは不明であり今後検討が必要であろう。また、水素の酸化重量増に占める割合が0.07 付近になると正方晶ジルコニアの回折強度が急に大きくなる理由についても現在明きらかでない。

正方晶ジルコニアの低温における安定化はOH⁻ イオンやanion 不純物の存在⁽⁵⁻⁸⁾ や表面エネルギー⁽⁹⁻¹²⁾ などに起因しているといわれ、ジルコニアの変態の問題として注目されている。⁽¹³⁾ ジルコニウム合金の酸化現象を調べた報告のなかで正方晶ジルコニアの存在が指摘されているのは、酸化膜と金属界面での圧縮力による場合⁽¹⁴⁾、または水素の存在下という場合⁽¹⁵⁾ などがあるが、多くは単斜晶ジルコニアのみの存在が報告されている。^(16,17) 本試験の場合に存在する正方晶ジルコニアは、生成された酸化膜と金属との界面に生ずる圧縮力によって安定化された可

能性も残るが、水素吸収との間に強い関係があることを考慮すると水素の存在によって安定化されたと考えた方がより妥当ではなからうかと思われる。

水素吸収速度はジルカロイ表面に形成される酸化膜によって影響をうける⁽¹⁸⁾から、酸化膜の保護性即ち水素透過に対する酸化膜構造は重要な因子と思われる。即ち、多孔質被膜が観察される位置では高い水素吸収量を検出することができる事実はこの一つの証拠であろう。多孔質被膜には空洞と思われるものが多数存在している。この空洞は単斜晶よりも正方晶に高濃度で存在する anion 空洞⁽¹³⁾ またはクラック⁽¹⁹⁾ であるといわれているが、この空洞が存在することで被膜の水素透過に対する保護性が失なわれていると思われる。

冷却材喪失事故のとき再冠水中に燃料棒の破砕が起きるかどうかが重要な問題であるが、内面酸化が生じた燃料棒で水素吸収によってどのような破砕が起こるかを考える必要がある。つまり水素吸収が燃料棒のどの位置で最も起り易いかということは燃料棒軸方向の温度分布解析との関係に興味ある問題であろう。燃料棒軸方向の温度分布解析では燃料棒に破裂が生じた後最も高い温度を示す位置は破裂開口から 100 ~ 150 mm 上に離なれたところとされる。一方、燃料棒破裂位置と水素吸収位置との関係は Figs. 10, 13 や Tables 3, 4 などから、著しい水素吸収を生ずる位置は水蒸気流速や破裂開口の大きさなどの因子によって本実験で変化させた範囲内でも破裂開口から上下約 30 ~ 75 mm まで変る。したがって、破裂部より温度が高くなる位置と水素吸収が著しい位置が破裂開口から離れる事実を考え合せると燃料棒で最も脆くなる可能性を有する位置は破裂開口より上部に存在することになるだろう。

内面で著しい酸化が起った位置、言い換えるならば水素発生量が最も多い位置でなく他の位置で水素吸収が著しく起る事実は、模擬燃料棒の試験結果である Figs. 10, 13 や Tables 3, 4 だけでなく、滞留雰囲気酸化の結果を示した Table 2 からも認められる。とくに Table 2 の滞留雰囲気酸化の結果、試料上部の位置で水素発生量以上の水素が定量されるが、試料全体の水素吸収量は酸化反応中に発生した水素量の 90% であって、水素が発生する位置と吸収される位置との間を移動しなければならない点でこの事実は注目に値する。この事実から、発生した水素が雰囲気中に温度勾配が生じていなくても上方に移動して吸収されることが示唆され、燃料棒内においても水素の移動が生じていると考えられる。

内面酸化が生じた場合の水素吸収はジルカロイ-水蒸気反応によって生じた水素が被覆管内面から取り除かれなため雰囲気中に占める水素の割合が高くなることに起因している。たとえば、Fig. 8 で水素/水蒸気容積比が 0.3 ~ 0.5 を越えると水素吸収が顕著に認められる事実はその一つの証拠であろう。そして、滞留雰囲気酸化では発生水素が雰囲気から除去されず雰囲気中の水素容積比が容易に 0.3 ~ 0.5 に到達するため典型的な水素吸収が起ると考えられる。そこで、燃料棒内面で起る変化を考え Fig. 15 に内面酸化現象の模式図をまとめてみた。まず破裂した燃料棒内面で破裂開口から離れたところを位置 1、破裂開口付近を位置 2 と呼ぶことにする。そして、位置 1 および 2 で同じように等温および等時の酸化が生じ、その結果水素発生量も同じであると仮定する。位置 2 では破裂開口に近いので開口から侵入する多量の水蒸気が存在する雰囲気となり、水素の雰囲気中に占める割合が小さくなる。したがって、位置 2 では水素吸収がほとんど起らない。つまり、燃料棒外面の酸化現象と変わらないと考えられる。これに対して、位置 1 では破裂開口から離れているため侵入水蒸気に対する発生水素の割合が相対

的に大きくなり、Fig. 9 で認められる水素容積比 0.3 ~ 0.5 に到達すると考えられ、著るしい水素吸収が起ることになる。以上の考え方にたてば、燃料棒試験で求められた開口からの距離による水素分布 Figs. 11 ~ 13 で最も高い水素吸収量を示す位置が破裂開口から離なれているという事実を定性的に説明することができる。

つぎに、この模式図をもとに水素吸収を考えてみると、水素発生に関しては酸化温度と酸化時間が影響し、一方、水蒸気侵入に関しては水蒸気流速と破裂開口が影響する。酸化温度と酸化時間は高温で長時間になれば水素発生量を増加させ水素容積比を大きくする効果をもたらす。したがって、侵入水蒸気量と酸化時間が同じであるならば、水素吸収の位置は高温になれば破裂開口に近づくことが予想される。酸化温度の影響をまとめた Fig. 12 で $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上の場合破裂開口および 15 mm の位置でも、他の温度の低い場合に比べて明きらかに水素吸収が生じている。この事実はこの考え方を支持する一つの証拠であろう。同様に水蒸気流速が遅くなったり、破裂開口が小さくなれば侵入水蒸気量を減少させる効果を与え、水素吸収の位置が破裂開口に近づくと考えられる。破裂開口の影響をまとめた Fig. 13 で破裂開口付近の水素吸収量が開口 2.35mm^2 のものが一番高く、ついで 64.2mm^2 、そして 100mm^2 以上の順で水素吸収量が減っている。この結果は酸化温度と水蒸気流速が同じであれば、破裂開口が小さいほど侵入水蒸気量が少なく破裂開口付近で水素吸収の起る水素容積比に到達しやすくなることを示す一例だろう。以上の考察から、水素吸収が雰囲気中に占める水素ガス容積に支配されて、燃料棒内面では破裂開口からの位置によって色々に変ることが理解できる。

先に Fig. 10 や Tables 3, 4 などで指摘したように著るしい水素吸収を起こした位置は、そこでの発生水素量よりも多い水素吸収量を示す。つまり発生した水素が移動して吸収されなければならないことになる。そこで、Table 3.2 の場合を例にとつて考えてみると、この燃料棒内面で形成された酸化膜の厚さからこの反応に費やされた水蒸気量を算出すると 0.09g となる。そして、この燃料棒の破裂開口面積は 3mm^2 であり、酸化時間は 4 分であるから、内面における仮想の水蒸気流速は $0.75\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ となる。一方、実際の外面における水蒸気流速は $0.13\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ であり、それよりも仮想の値は大きく、内面酸化反応が起こなわれている間中常に水蒸気が破裂開口から燃料棒内へ供給されていたと考えられる。いま、先に述べたように発生水素と侵入水蒸気との関係で水素吸収が起るような水素/水蒸気容積比に到達したところが、破裂開口より離れたところに破裂直後に侵入した水蒸気の反応によって現われたとすると、そこで反応によって発生した水素はジルカロイに吸収される。発生した水素が吸収されるため、そこでの水蒸気と水素混合雰囲気の圧力は吸収された水素に相当するだけ低下する。したがって、この圧力低下に伴って、侵入水蒸気と破裂開口付近で発生した水素が吸収の起っている場所へ流れ込むものと考えられる。つぎに、水素吸収の起り易い場所が破裂開口からどの辺りに生ずるかを考えてみる。このとき水蒸気流速が早ければ早いほど破裂直後に侵入した水蒸気が破裂開口より遠方まで達し、水素吸収の起る場所、言い換えるなら水素が特定の割合に達した場所は破裂開口から離れたところへ現われる可能性が考えられるが、Fig. 11 の結果流速 $0.13\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ と $1.60\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ のときにそれほど水素吸収位置に著るしい差は認められない。しかし、流速が $1.60\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ よりももっと早くなった場合にも同様な結果が認められるのか、それとも前述したような違いが認められるのかについては今後の検討

が必要だろう。

最後に、燃料棒で内面酸化が生じどの程度の水素が吸収されるかを考えてみると、水蒸気中のジルコニウムの水素吸収速度に関しては、 400°C でジルコニウムの腐食速度と直線的な関係⁽²⁰⁾があるといわれ、金属表面に形成される被膜に水素吸収は大いに依存している。初めに指摘したように、内面酸化で水素吸収が著るしい場合に認められる酸化膜は単斜晶ジルコニアに正方晶ジルコニアが混在している。したがって、被膜の水素吸収に及ぼす影響は高温でもあるものと思われる。さらに、酸化によってジルコニウム中に固溶される酸素は水素吸収速度に影響を与え、固溶酸素量が増加すると水素吸収速度は著るしく遅くなる。^(21, 22)しかし、固溶酸素量の増加は逆にジルコニウムの水素溶解度を若干増す事実⁽²³⁾もあり、本試験で認められた水素吸収量は固溶酸素によって影響を受けている可能性もある。さらに、実炉の燃料棒では軸方向に温度勾配が生じているため、水素吸収量はこの影響を受けることも考えねばならない。

以上、内面酸化時に起る水素吸収現象の吸収量や吸収位置に対する影響因子について検討を加えてきたが、酸化反応により発生した水素が発生位置から移動して吸収されるため、吸収位置やそこでの吸収量の推定をおこなうことが難かしく、水素吸収を伴った酸化機構の詳細な解明をおこなうことが今後は是非とも必要であると思われる。

5. 結 論

模擬燃料棒の水蒸気中破裂/酸化試験、および滞留水蒸気雰囲気あるいは水蒸気-水素混合雰囲気でのジルカロイ管の酸化試験によって、内面酸化時に起る水素吸収について検討を加えた結果、次の結論を得た。

(1) 950°C 以上の温度で内面酸化が起ったとき、ジルカロイ中への水素吸収が顕著となり、酸化時間が長くなるにつれてジルカロイの水素吸収量は増加する。

(2) 水素吸収はジルカロイ表面に形成される被膜の構造と密接な関係があり、正方晶ジルコニアの単斜晶ジルコニアに対する割合が比較的大きい場合に水素吸収が著るしい。

(3) 水素吸収が起るのは雰囲気に占める水素の割合に依存しており、燃料棒内面では発生水素と侵入水蒸気の両者の関係により破裂開口からの距離にしたがって色々な水素の割合をもった混合雰囲気での酸化が起る。

(4) 水素吸収が起る位置は著るしく酸化した位置とは異なる。とくに燃料棒の場合破裂開口付近で発生した水素が開口からかなり離れた位置まで移動してジルカロイに吸収される。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、X線回折測定をおこなっていただいた 固体物理第3研究室 本橋治彦氏に心から感謝の意をここに表します。

が必要だろう。

最後に、燃料棒で内面酸化が生じどの程度の水素が吸収されるかを考えてみると、水蒸気中のジルコニウムの水素吸収速度に関しては、400°Cでジルコニウムの腐食速度と直線的な関係⁽²⁰⁾があるといわれ、金属表面に形成される被膜に水素吸収は大いに依存している。初めに指摘したように、内面酸化で水素吸収が著るしい場合に認められる酸化膜は単斜晶ジルコニアに正方晶ジルコニアが混在している。したがって、被膜の水素吸収に及ぼす影響は高温でもあるものと思われる。さらに、酸化によってジルコニウム中に固溶される酸素は水素吸収速度に影響を与え、固溶酸素量が増加すると水素吸収速度は著るしく遅くなる。^(21, 22)しかし、固溶酸素量の増加は逆にジルコニウムの水素溶解度を若干増す事実⁽²³⁾もあり、本試験で認められた水素吸収量は固溶酸素によって影響を受けている可能性もある。さらに、実炉の燃料棒では軸方向に温度勾配が生じているため、水素吸収量はこの影響を受けることも考えねばならない。

以上、内面酸化時に起る水素吸収現象の吸収量や吸収位置に対する影響因子について検討を加えてきたが、酸化反応により発生した水素が発生位置から移動して吸収されるため、吸収位置やそこでの吸収量の推定をおこなうことが難かしく、水素吸収を伴った酸化機構の詳細な解明をおこなうことが今後是非とも必要であると思われる。

5. 結 論

模擬燃料棒の水蒸気中破裂/酸化試験、および滞留水蒸気雰囲気あるいは水蒸気-水素混合雰囲気でのジルカロイ管の酸化試験によって、内面酸化時に起る水素吸収について検討を加えた結果、次の結論を得た。

- (1) 950°C以上の温度で内面酸化が起ったとき、ジルカロイ中への水素吸収が顕著となり、酸化時間が長くなるにつれてジルカロイの水素吸収量は増加する。
- (2) 水素吸収はジルカロイ表面に形成される被膜の構造と密接な関係があり、正方晶ジルコニアの単斜晶ジルコニアに対する割合が比較的大きい場合に水素吸収が著るしい。
- (3) 水素吸収が起るのは雰囲気に占める水素の割合に依存しており、燃料棒内面では発生水素と侵入水蒸気の両者の関係により破裂開口からの距離にしたがって色々な水素の割合をもった混合雰囲気での酸化が起る。
- (4) 水素吸収が起る位置は著るしく酸化した位置とは異なる。とくに燃料棒の場合破裂開口付近で発生した水素が開口からかなり離れた位置まで移動してジルカロイに吸収される。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、X線回折測定をおこなっていただいた 固体物理第3研究室 本橋治彦氏に心から感謝の意をここに表します。

が必要だろう。

最後に、燃料棒で内面酸化が生じどの程度の水素が吸収されるかを考えてみると、水蒸気中のジルコニウムの水素吸収速度に関しては、400°Cでジルコニウムの腐食速度と直線的な関係⁽²⁰⁾があるといわれ、金属表面に形成される被膜に水素吸収は大いに依存している。初めに指摘したように、内面酸化で水素吸収が著るしい場合に認められる酸化膜は単斜晶ジルコニアに正方晶ジルコニアが混在している。したがって、被膜の水素吸収に及ぼす影響は高温でもあるものと思われる。さらに、酸化によってジルコニウム中に固溶される酸素は水素吸収速度に影響を与え、固溶酸素量が増加すると水素吸収速度は著るしく遅くなる。^(21, 22)しかし、固溶酸素量の増加は逆にジルコニウムの水素溶解度を若干増す事実⁽²³⁾もあり、本試験で認められた水素吸収量は固溶酸素によって影響を受けている可能性もある。さらに、実炉の燃料棒では軸方向に温度勾配が生じているため、水素吸収量はこの影響を受けることも考えねばならない。

以上、内面酸化時に起る水素吸収現象の吸収量や吸収位置に対する影響因子について検討を加えてきたが、酸化反応により発生した水素が発生位置から移動して吸収されるため、吸収位置やそこでの吸収量の推定をおこなうことが難かしく、水素吸収を伴った酸化機構の詳細な解明をおこなうことが今後は是非とも必要であると思われる。

5. 結 論

模擬燃料棒の水蒸気中破裂/酸化試験、および滞留水蒸気雰囲気あるいは水蒸気-水素混合雰囲気でのジルカロイ管の酸化試験によって、内面酸化時に起る水素吸収について検討を加えた結果、次の結論を得た。

(1) 950°C以上の温度で内面酸化が起ったとき、ジルカロイ中への水素吸収が顕著となり、酸化時間が長くなるにつれてジルカロイの水素吸収量は増加する。

(2) 水素吸収はジルカロイ表面に形成される被膜の構造と密接な関係があり、正方晶ジルコニアの単斜晶ジルコニアに対する割合が比較的大きい場合に水素吸収が著るしい。

(3) 水素吸収が起るのは雰囲気に占める水素の割合に依存しており、燃料棒内面では発生水素と侵入水蒸気の両者の関係により破裂開口からの距離にしたがって色々な水素の割合をもった混合雰囲気での酸化が起る。

(4) 水素吸収が起る位置は著るしく酸化した位置とは異なる。とくに燃料棒の場合破裂開口付近で発生した水素が開口からかなり離れた位置まで移動してジルカロイに吸収される。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、X線回折測定をおこなっていただいた 固体物理第3研究室 本橋治彦氏に心から感謝の意をここに表します。

参 考 文 献

- (1) Furuta, T., et al. : J. Nucl. Sci. Technol., 15, 736 (1978)
- (2) 本間 功三 ら : JAERI-M 6602 (1976)
- (3) 上塚 寛 ら : JAERI-M 8081 (1979)
- (4) Chung, H. M., et al. : ANL-79-18 (1979)
- (5) Clark, G. L., Reynolds, D. H. : Ind. Eng. Chem., 29, 711 (1937)
- (6) Clearfield, A. : Inorg. Chem., 3, 146 (1964)
- (7) White, E. D. : Trans. Farady. Soc., 61, 1991 (1965)
- (8) Mitsuhashi, M., et al. : J. Am. Ceram. Soc., 57, 97 (1974)
- (9) Carvie, R. C. : J. Phys. Chem., 69, 1238 (1965)
- (10) Mazdhyasni, K. S., et al. : J. Am. Ceram. Soc., 48, 372 (1965)
- (11) Bailey, J. E., et al. : Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 71, 25 (1972)
- (12) El-Shanshoury, I. A., et al. : J. Am. Ceram. Soc., 53, 264 (1970)
- (13) Gupta, T. K., et al. : J. Mater. Sci., 12, 2, 421 (1977)
- (14) Pemsler, J. P. : J. Electrochem. Soc., 112, 477 (1965)
- (15) 中山, 小泉 : 日本金属学会誌, 29, 472 (1965)
- (16) 池田 清一ら : 日本金属学会誌, 39, 710 (1975)
- (17) Yurek, G. J., et al. : Oxidation of Metals, 10, 255 (1976)
- (18) Gulbransen, E. A., Andrew, K. K. : J. Electrochem. Soc., 101, 348 (1954)
- (19) Kassner, T. F. : Private Communication
- (20) Kass, S. : J. Electrochem. Soc., 107, 594 (1960)
- (21) Martin, S. L. H., Rees, A. L. G. : Trans. Farady Soc., 50, 343 (1954)
- (22) Roy, C. : J. Nucl. Mater., 13, 275 (1964)
- (23) Mallet, M. W., Albrecht, W. M., : J. Electrochem. Soc., 104, 142 (1957)

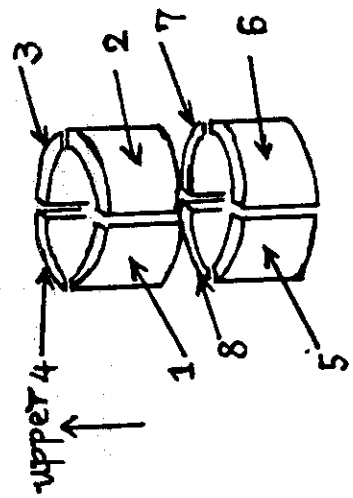
Table 1 Chemical composition of Zircaloy - 4

Element	Sn	Fe	Cr	Fe+Cr+Ni	Al	B	Cd	Co	Cu	Hf	Mn	Si
Content(%b)	1.46	0.22	0.10	0.32	0.0063	<0.00005	<0.00005	<0.0005	0.0010	0.0083	<0.0010	0.0030
Element	Ti	W	U	Pb	Cl	Mg	Ca	C	O	H	N	Zr
Content(%b)	0.0010	<0.0010	<0.00035	<0.0010	<0.0020	<0.0005	<0.0005	0.0080	0.1280	0.0020	0.0018	Bal.

Table 2 Distribution of absorbed hydrogen of samples oxidized in limited steam
 Sample A (calculated H₂:2150 ppm) Sample B (calculated H₂:2044 ppm)

No. of location	analyzed H ₂ (ppm)	absorption ratio (%)	*	No. of location	analyzed H ₂ (ppm)	absorption ratio (%)	*
1	2750	128	1.42	1	2300	113	1.25
2	2850	133	1.47	2	2260	111	1.23
3	2590	120	1.39	3	2250	110	1.23
4	2550	119	1.32	4	2400	117	1.31
5	1220	57	0.63	5	1340	66	0.73
6	1400	65	0.72	6	940	46	0.51
7	1050	49	0.54	7	980	48	0.53
8	1070	50	0.55	8	1310	64	0.71
average	1935	90	1.00	average	1835	90	1.00

* : absorption ratio/ average absorption ratio



No. of location :

Table 3.1 The variations of inner surface oxide layer thickness, weight gain, generated hydrogen, absorbed hydrogen content and hydrogen absorption ratio of cladding ruptured and oxidized at 1059°C for 4 min. in flowing steam with flow rate 1.60 g/cm² min. as a function of distance from a rupture opening

	Lower					Center					Upper	
	60	45	30	15	0	15	30	45	60	1.25	5.63	1.25
Distance from a Rupture Opening (mm)	60	45	30	15	0	15	30	45	60	1.25	5.63	1.25
Oxide Layer Thickness (μm)	0	3.75	23.75	26.25	29.38	26.25	11.5	5.63	1.25	1.25	5.63	1.25
Weight Gain (calculated) (mg/cm ²)	0	0.70	4.45	4.92	5.50	4.92	2.15	1.05	0.23	0.23	1.05	0.23
Generated Hydrogen (calculated; H/Zr wt. ppm)	0	186	1180	1305	1459	1305	570	279	61	61	279	61
Absorbed Hydrogen Content (wt. ppm)	30	180	680	230	40	200	1330	220	140	140	220	140
Absorption Ratio (absorbed/generated)	—	0.97	0.58	0.18	0.03	0.15	2.33	0.79	2.30	2.30	0.79	2.30
Average Absorption Ratio (total absorbed/total generated)												0.48

Table 3.2 The variations of inner surface oxide layer thickness, weight gain, generated hydrogen, absorbed hydrogen content and hydrogen absorption ratio of cladding ruptured and oxidized at 1050°C for 4min. inflowing steam with flow rate of 0.13g/cm²min as a function of distance from a rupture opening

	Lower	Center	upper
Distance from a rupture opening (mm)	45 30 15 0 15 30 45		
Oxide layer thickness (μm)	— 8.8 30.2 30.2 29.8 3.6		2.6
Weight gain (calculated) (mg/cm ²)	— 1.65 5.65 5.65 5.57 0.67		0.49
Generated hydrogen (calculated:H/Zr wt.ppm)	— 438 1498 1498 1477 178		130
Absorbed hydrogen content (wt.ppm)	130 1280 840 140 730 2280		150
Absorption ratio (absorbed/generated) 2.88 0.55 0.08 0.48 12.70		1.00
Average absorption ratio (total absorbed / total generated)		1.00	

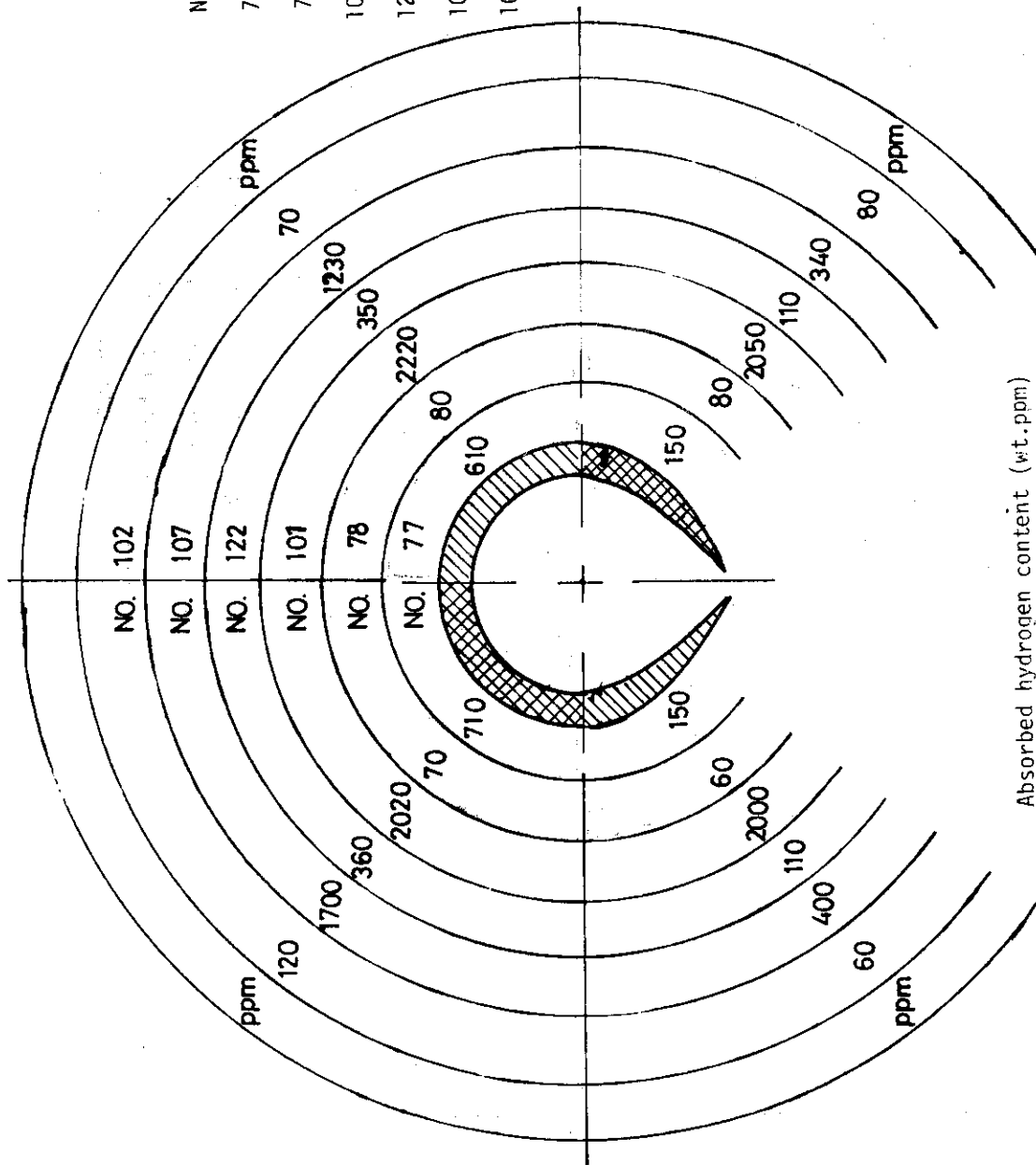
Table 4 The variations of inner surface oxide layer thickness, weight gain, generated hydrogen, absorbed hydrogen content and hydrogen absorption ratio of cladding ruptured and oxidized at 1000°C for 200 sec in flowing steam with flow rate of 0.83 g/cm² min as a function of distance from a rupture opening.

	Center												Upper					
	Lower	120	105	90	75	60	45	30	15	0	15	30		45	60	75	90	105
Distance from a rupture opening (mm)		120	105	90	75	60	45	30	15	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Oxide layer thickness (μm)	--	--	3.0	4.9	66.6*	33.3	35.0	31.5	24.3	35.5	32.3	31.4	61.0*	7.2	--	--	--	--
Weight gain (calculated) (mg/cm ²)	--	--	0.57	0.93	12.7	6.33	6.65	5.99	4.62	6.75	6.14	5.97	11.6	1.37	--	--	--	--
Generated hydrogen (calculated: H/Zr wt.ppm)	--	--	149	244	3310	1655	1740	1566	1208	1764	1605	1561	3032	358	--	--	--	--
Absorbed hydrogen content (wt.ppm)	400	610	660	860	1090	1250	130	110	30	40	150	370	1340	880	640	520	380	
Absorption ratio (absorbed/generated)	--	--	4.43	3.52	0.33	0.76	0.07	0.07	0.02	0.02	0.09	0.24	0.44	2.46	--	--	--	--
Average absorption ratio (total absorbed/total generated)																		0.52

* : porous oxide

No.	Temp(°C)	Time(min.)	F.R.	A.
77	1000	7.1	0.74	1.48
78	1000	10	0.74	17.01
101	1000	6.3	0.18	0.24
122	1000	6.3	0.18	1.70
107	1000	6.3	0.18	1.91
102	1000	6.3	0.18	26.80

Temp. : oxidation temperature
 Time : reaction time
 F.R. : steam flow rate (g/cm²·min.)
 A. : rupture opening area (mm²)



Absorbed hydrogen content (wt.ppm)

Fig. 2 Absorbed hydrogen content distribution on the rupture opening cross section for rod - burst specimens

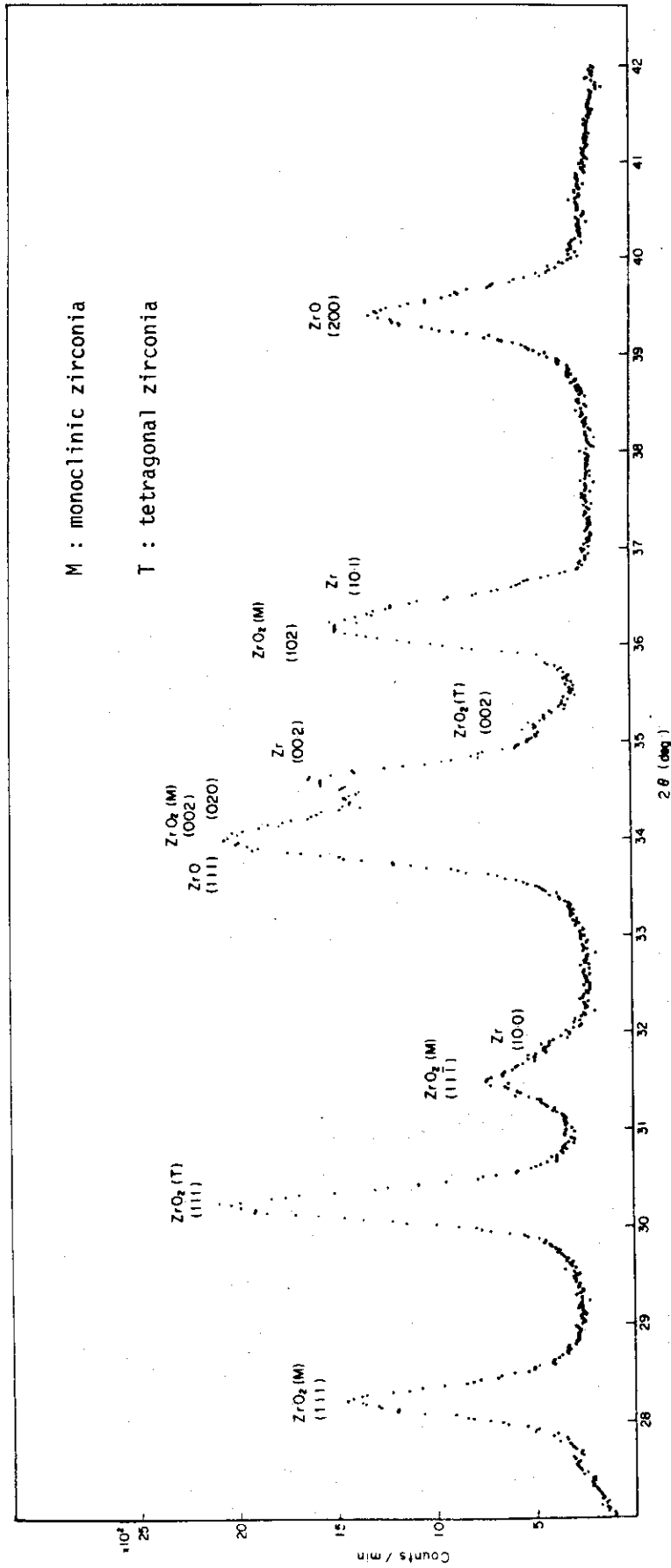


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of oxidized zircaloy-4

oxidation temp. : 1000°C

oxidation time : 10min

weight gain : 2.38mg/cm²

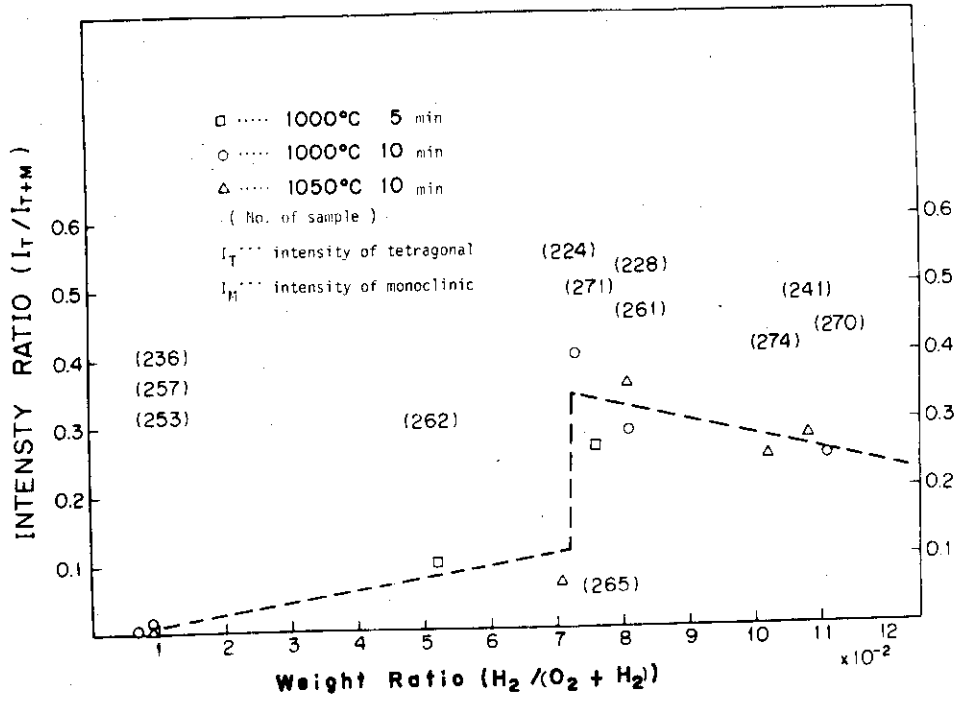


Fig. 4 Diffraction intensities of tetragonal ZrO_2 versus ratio of absorbed hydrogen to weight gain

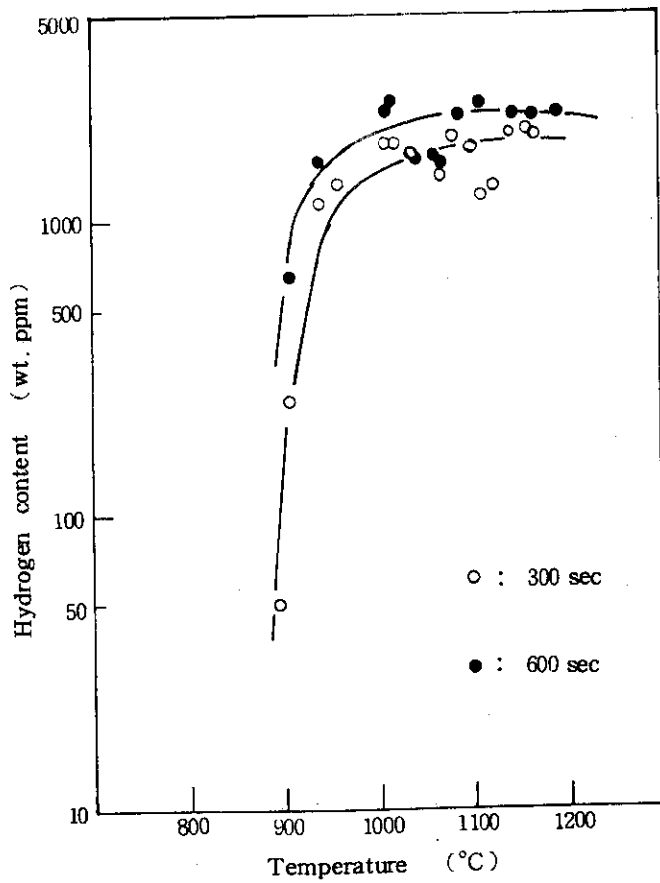


Fig. 5 Hydrogen content of specimens oxidized isothermally in stagnant steam condition

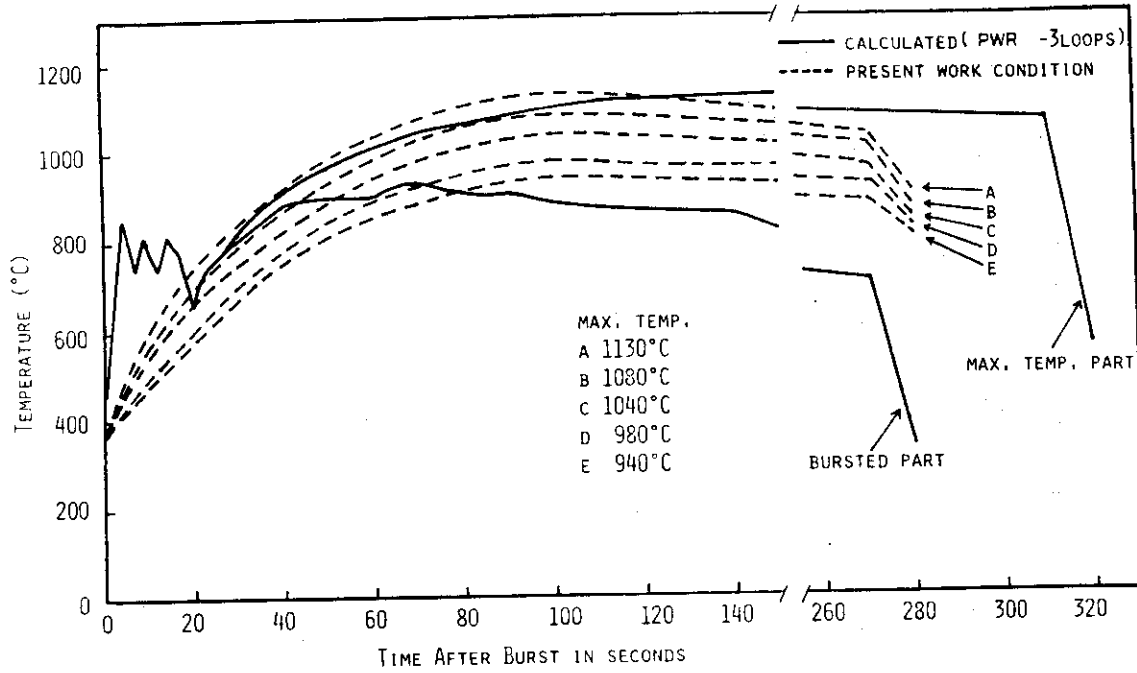


Fig. 6 Temperature rise during LOCA and temperature history of specimens oxidized in stagnant steam condition

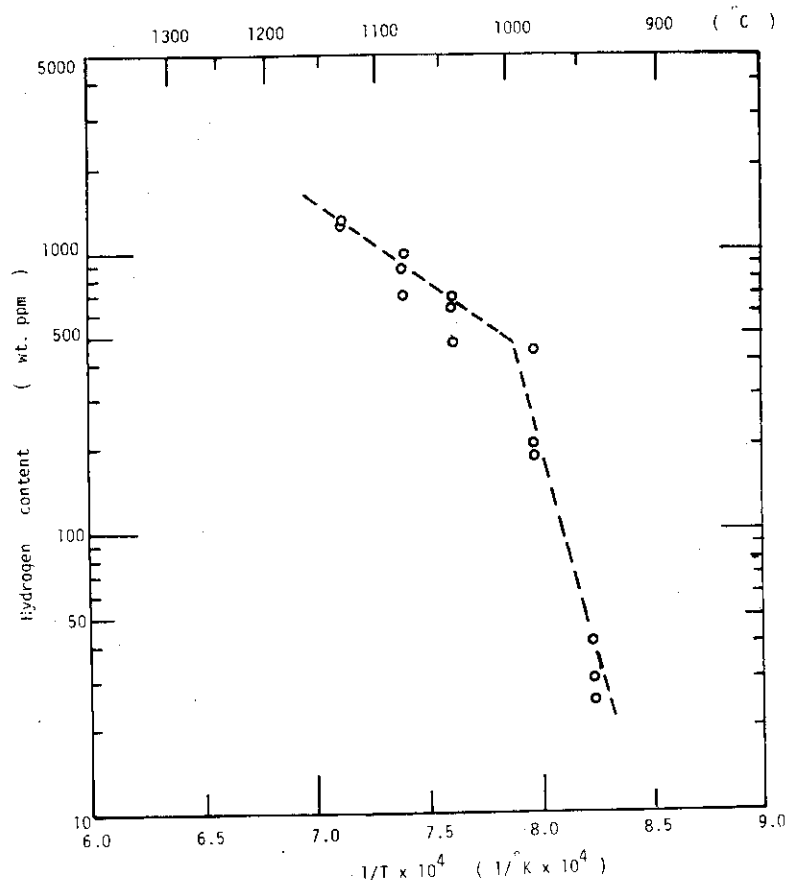


Fig. 7 Hydrogen content absorbed in specimens in oxidation during a 270 sec exposure to stagnant steam

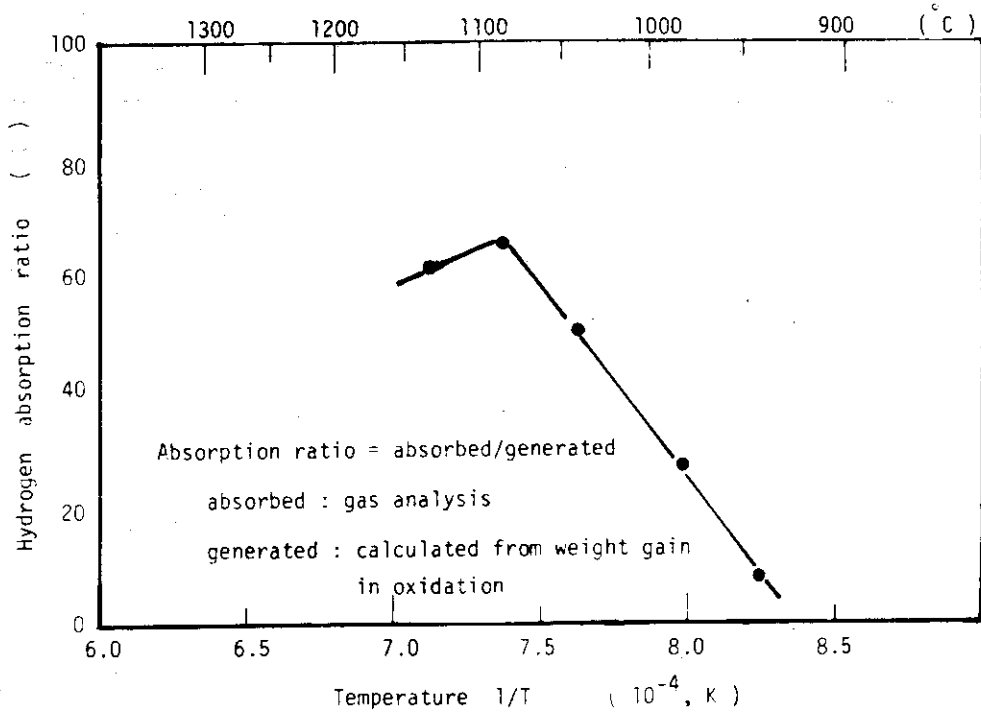


Fig. 8 Hydrogen absorption ratio as a function of oxidation temperature

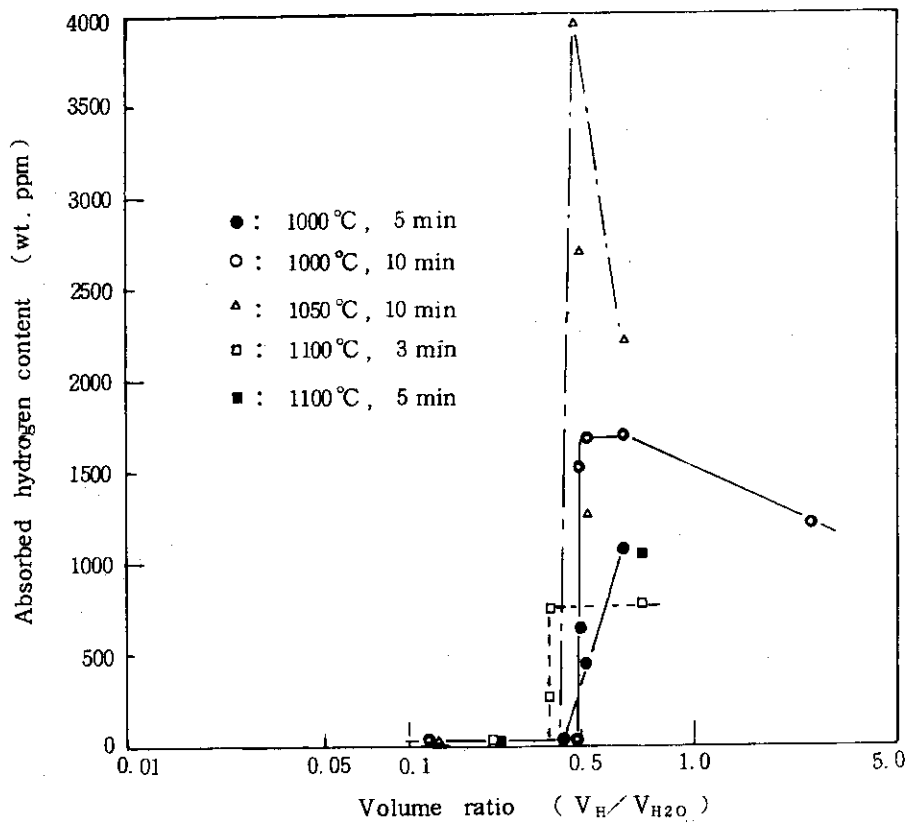


Fig. 9 Variation of absorbed hydrogen content in oxidized specimens with volume ratio of steam-hydrogen mixed gas

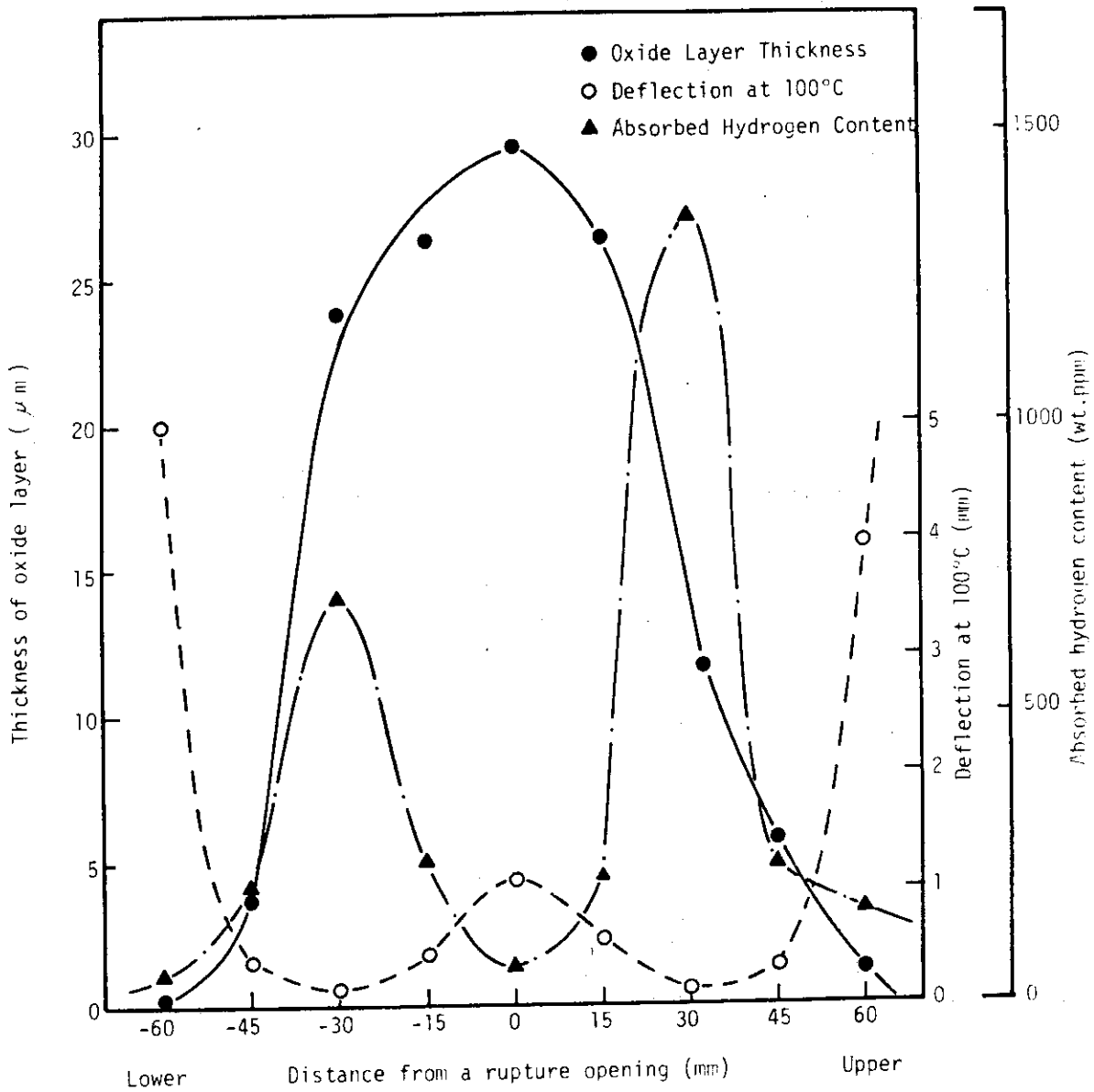


Fig. 10 The variations of inner surface oxide layer thickness, ductility and absorbed hydrogen content of a fuel cladding ruptured and oxidized at 1059°C for 4min. in flowing steam with flow rate of 1.60g/cm²min. as a function of distance from a rupture opening

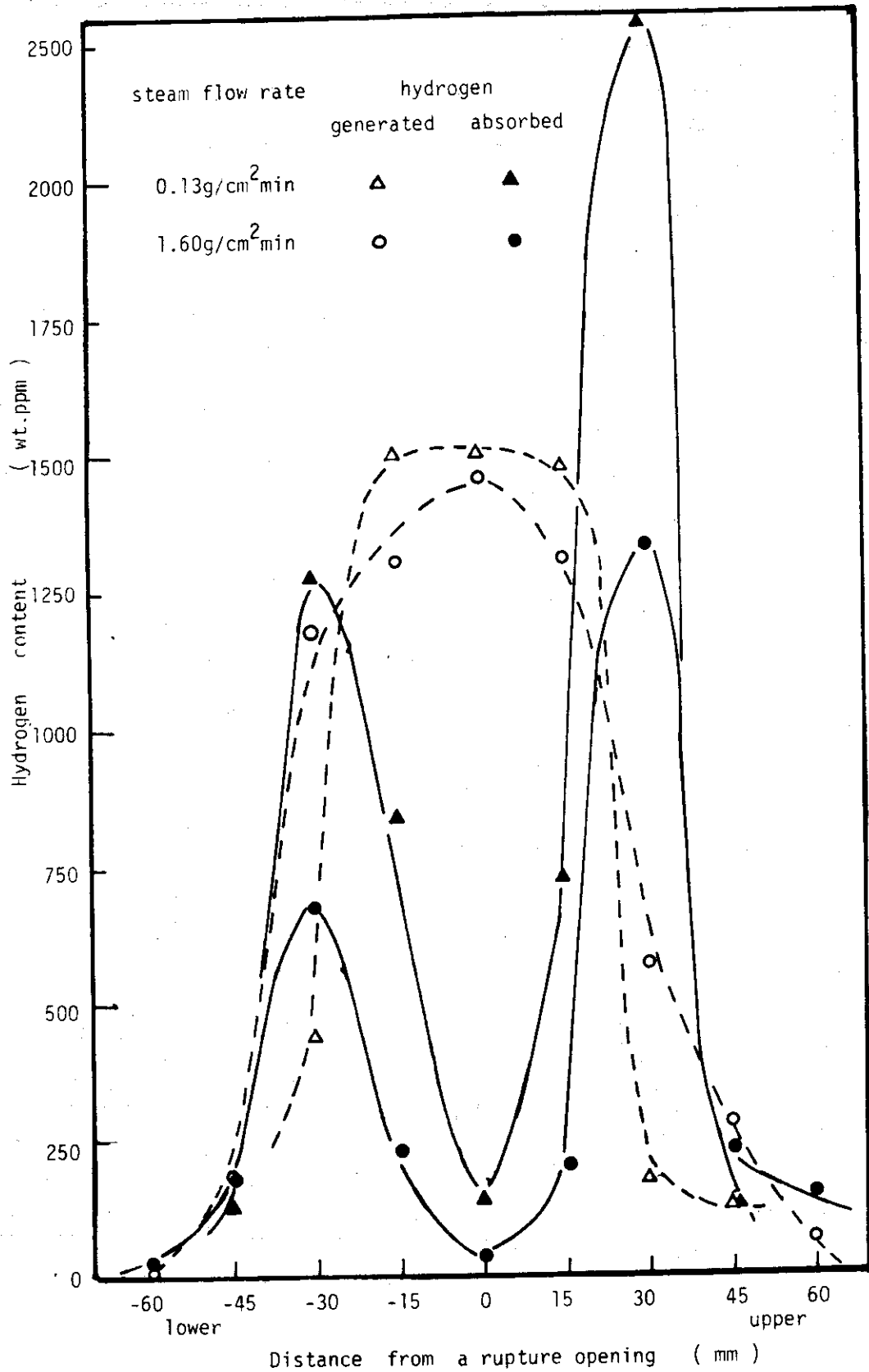


Fig. 11 Variations of generated and absorbed hydrogen content of fuel claddings ruptured and oxidized at 1050°C for 240 sec.

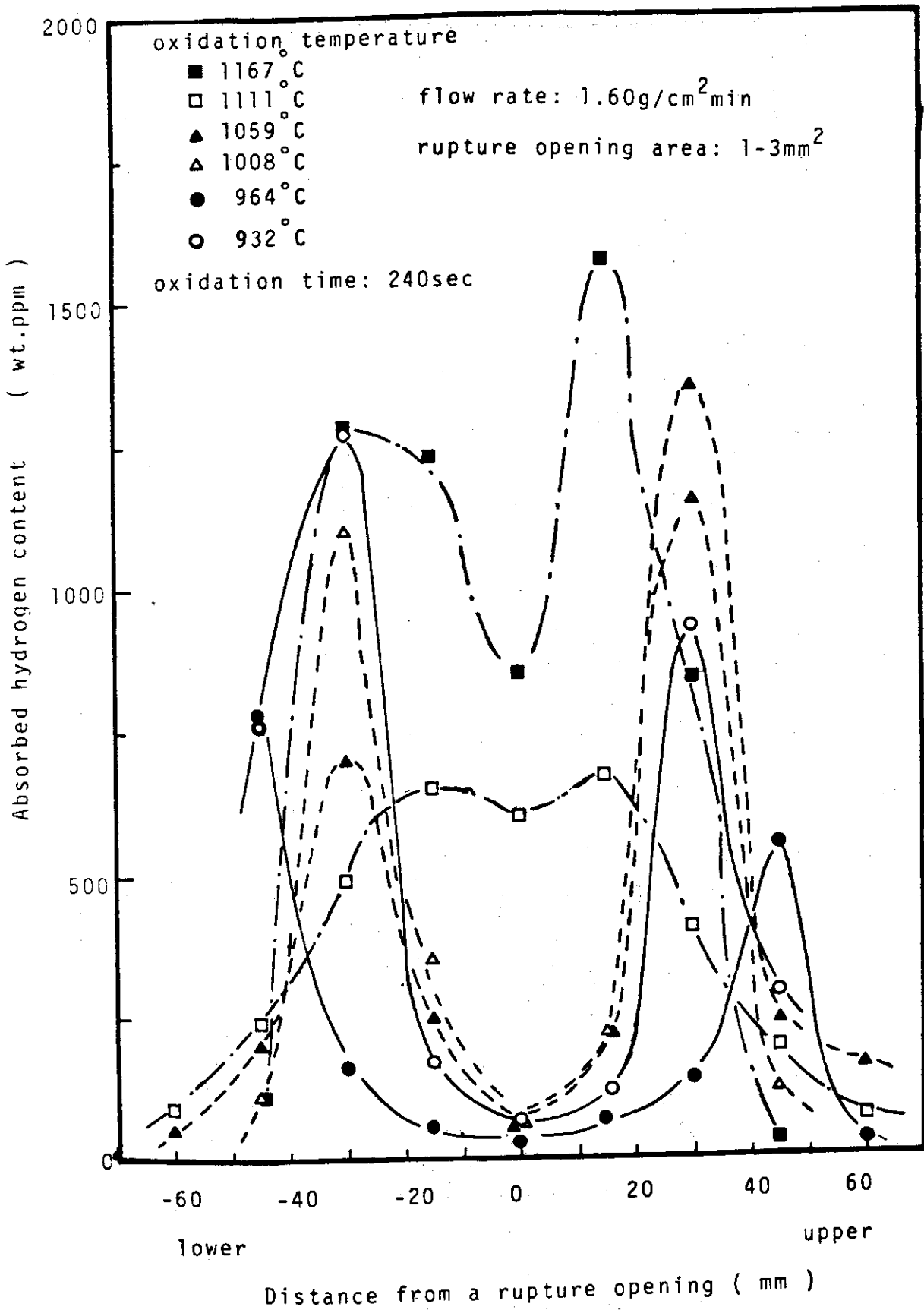


Fig. 12 Hydrogen distribution of ruptured fuel rod as a function of distance from a rupture opening

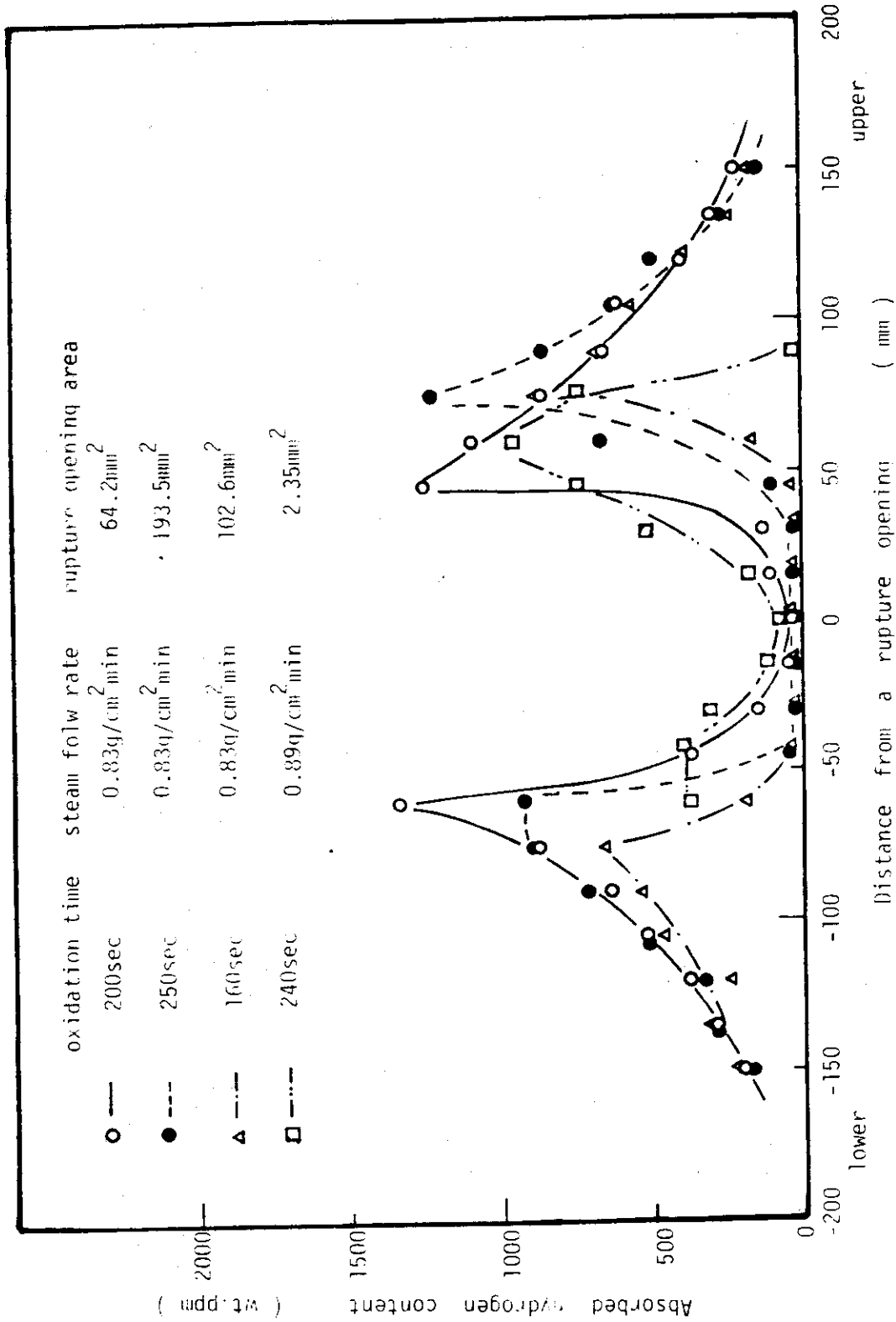


Fig. 13 Variation of absorbed hydrogen content of fuel claddings ruptured oxidized at 1000°C in flowing steam as a function of distance from a rupture opening

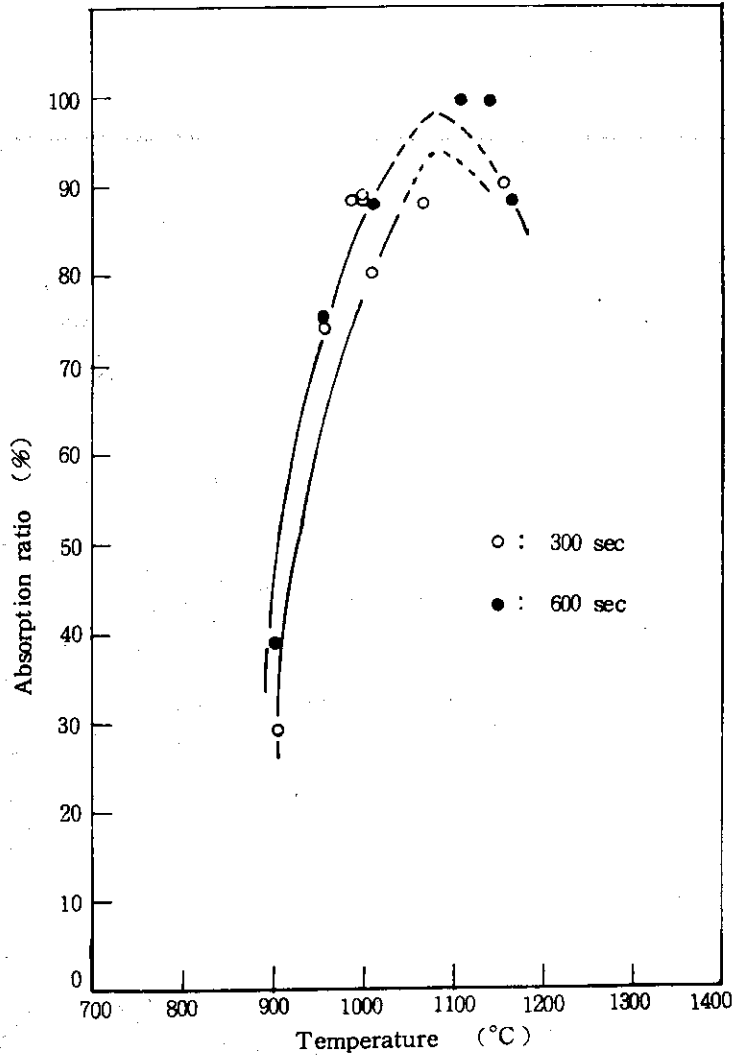


Fig. 14 Hydrogen absorption ratio estimated by stagnant steam condition

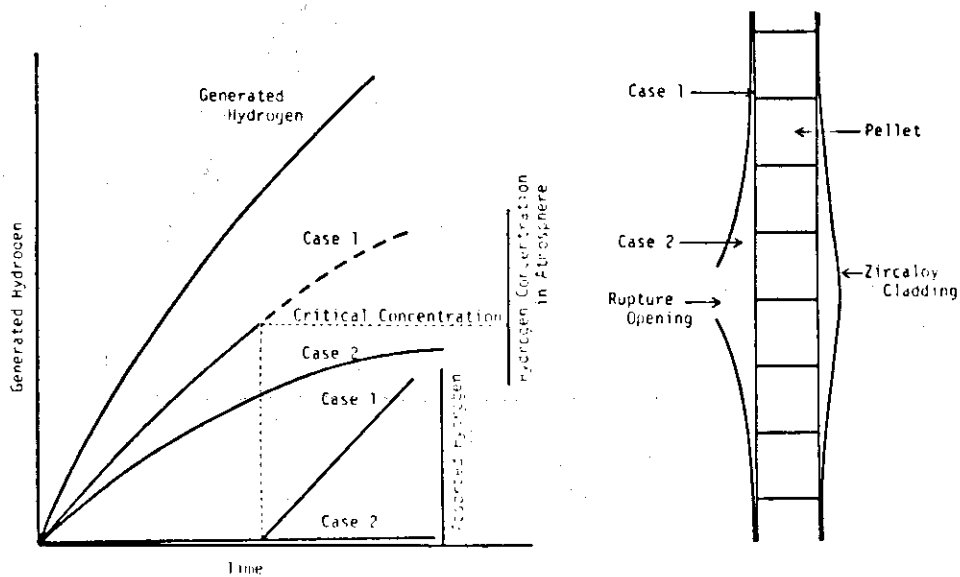


Fig. 15 Schematic illustration of inner surface oxidation behavior

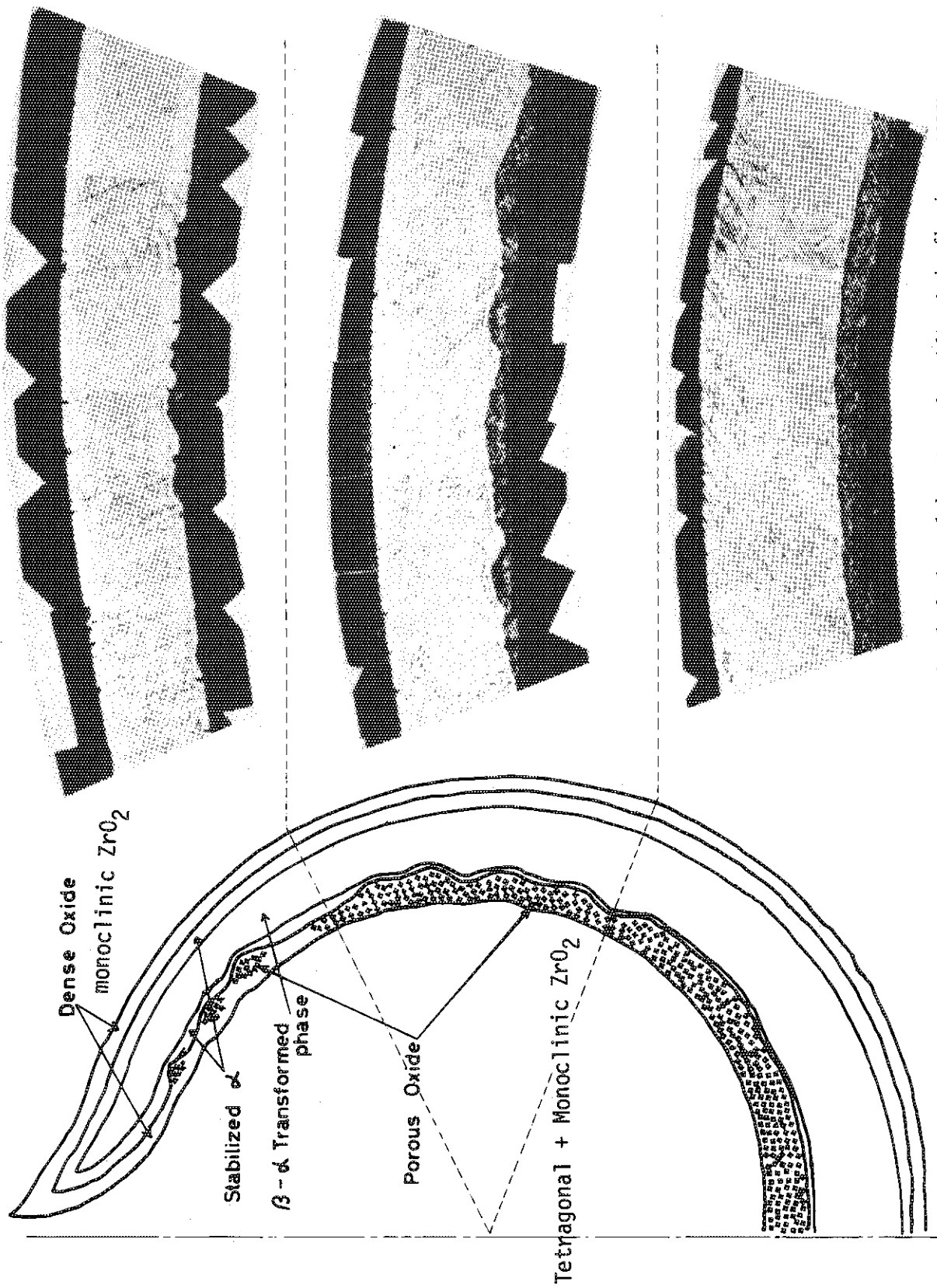


Photo.1 Cross section of a simulated fuel rod burst and oxidized in flowing steam.
 (burst at 870°C, and held at 1000°C for 7min. steam flow rate : 0.18 g/cm² · min)