

JAERI-M

9 4 7 5

破裂被覆管の内面酸化膜の拡がり

1981年5月

古田照夫・上塚 寛・川崎 了

橋本政男・大友 隆

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.

破裂被覆管の内面酸化膜の拡がり

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

橋本 政男・大友 隆

(1981年4月13日受理)

破裂した被覆管の内側表面における酸化膜の拡がりは、軽水炉の冷却材喪失事故中のヒートアップ計算にとって非常に重要な項目の一つである。

酸化膜の拡がりを調べるため900-1150℃にわたる酸化温度、35-240秒の酸化時間、2-1530 g/m²・sの水蒸気流速そして約5-26mmの破裂長さなどの条件で模擬燃料棒の破裂・酸化試験を行った。

内側表面での酸化膜の拡がりは、酸化温度、時間そして供給される水蒸気量によって影響を受ける。とくに、破裂の長さが大きくなると、酸化膜の拡がりは大きくなっていく。破裂部付近での酸化膜厚は他の部分よりも厚く、膜厚の反応速度式によって与えられる値よりも大きい。

Extent of Oxide Layer at the Inner Surface of Burst Cladding

Teruo FURUTA, Hiroshi UETSUKA, Satoru KAWASAKI,

Masao HASHIMOTO and Takashi OTOMO

Division of Reactor Safety, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 13, 1981)

The extent of oxide layer at the inner surface of burst cladding is one of very important items in the heat-up calculation during a postulated LOCA transient in LWRs. The extent of oxide layers were measured on burst claddings being conducted over a range of oxidation temperature from 900 to 1150°C, oxidation time varying from 35 to 240s, steam flow rate varying from 2 to 1530 g/m²s and rupture varying in length from about 5 to 26 mm.

The extent of oxide layer at the inner surface of burst cladding is influenced by oxidation temperature, oxidation time and supplied amount of steam entering a rupture of burst cladding. The extent of oxide layer, in particular, becomes large as the length of a rupture is longer. The thickness of oxide near the burst, which is thicker than that away from the burst, exceeds the value calculated by the reaction rate.

Keywords : LOCA, Extent of Oxide Layer, Oxidation Temperature,
Oxidation Time, Steam Flow Rate, Length in Rupture,
Limit of Extent, Reaction Rate

目 次

1. 緒 言	1
2. 方 法	1
3. 結 果	2
4. 討 論	5
4.1 酸化膜	5
4.2 反応速度式	5
4.3 破裂部付近の膜厚	6
4.4 破裂開口	6
4.5 二酸化ウランペレット	7
5. 結 論	7
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Procedures	1
3. Results	2
4. Discussion	5
4.1 Oxide Layer	5
4.2 Equations of Reaction Rate	5
4.3 Thickness in Oxide near a Rupture	6
4.4 Rupture Opening	6
4.5 Uranium-dioxide Pellets	7
5. Conclusions	7
References	8

1. 緒 言

軽水炉の想定冷却材喪失事故時に、放射性核分裂生成物が周辺に放出されることを抑制する目的で設けられる非常用炉心冷却系の設計上の機能及び性能を評価するため、非常用炉心冷却系の安全評価が行われる。この解析にあたり、炉心のヒートアップ計算がなされるが、この発熱源の一つとして金属-水反応が考慮される。

燃料被覆管として用いられるジルカロイは、事故時に炉心内を流れる水蒸気と酸化反応を生じ発熱する。したがって、高温におけるジルカロイ-水蒸気反応速度はヒートアップ計算にとって非常に重要な項目といえる。更に、ジルカロイは事故中に膨れ変形を起こし、場合によっては破裂にまで至る。破裂が生じた時には、その破裂部から水蒸気が被覆管内面に侵入し、内側表面でも酸化反応を起こす。したがって、破裂被覆管では内側表面で起こる酸化反応も外側表面と同様に発熱に寄与する。そこで、内側表面でどの程度の酸化反応が生ずるかもヒートアップ計算にとって重要な項目となる。

破裂被覆管内面での酸化評価には、内面に形成される酸化膜の厚さと拡がり程度を目安とすることができる。内面での酸化膜形成は、被覆管のさらされる酸化条件や内面に供給される水蒸気状態によって影響を受けることが予想される。つまり、酸化温度、酸化時間、水蒸気流速や破裂部の大きさなどの要因によって酸化膜形成は影響を受ける。そこで、内側表面酸化膜の膜厚と拡がりに対する要因について検討を加え、酸化膜厚の反応速度式を利用して評価を行った。

2. 方 法

加圧水型炉(15×15)用ジルカロイ-4被覆管を用い、Fig. 1に示すような模擬燃料棒を製作した。図中のAおよびB型は予め加圧して、赤外線瞬間加熱炉によって破裂・酸化を行う外熱型模擬燃料棒であり、各々の長さはA型200mm、B型で500mmである。両者を用いた試験では、模擬燃料棒の膨れを破裂に伴う温度の不均一さや昇温と冷却過程の温度および時間変動を少なくすることができる利点がある。しかし、試験片に生ずるふくれは外熱のため小さく、ふくれ変形は実機燃料棒を模擬できない。そこで、図中のC型模擬燃料棒はAやB型と違って内熱型模擬燃料棒であり、AおよびB型で模擬できない条件について行うことを目的として製作した。しかし、試験長が長い試験片の軸(長手)方向における温度不均一が生ずる欠点がある。なお、このC型試験片は筆者らが緊急冷却水の流路減少率を調べるために行っている集合体実験と同一のものである⁽²⁾。これら模擬燃料棒には初期における実機燃料棒とほぼ同じ0.14~0.15mmのペレット-被覆半径ギャップを与えるように製作したアルミナペレットが充填されている。

外熱型模擬燃料棒(AおよびB型)の破裂・酸化試験装置の概要をFig. 2に示す。燃料棒

1. 緒 言

軽水炉の想定冷却材喪失事故時に、放射性核分裂生成物が周辺に放出されることを抑制する目的で設けられる非常用炉心冷却系の設計上の機能及び性能を評価するため、非常用炉心冷却系の安全評価が行われる。この解析にあたり、炉心のヒートアップ計算がなされるが、この発熱源の一つとして金属-水反応が考慮される。

燃料被覆管として用いられるジルカロイは、事故時に炉心内を流れる水蒸気と酸化反応を生じ発熱する。したがって、高温におけるジルカロイ-水蒸気反応速度はヒートアップ計算にとって非常に重要な項目といえる。更に、ジルカロイは事故中に膨れ変形を起こし、場合によっては破裂にまで至る。破裂が生じた時には、その破裂部から水蒸気が被覆管内面に侵入し、内側表面でも酸化反応を起こす。したがって、破裂被覆管では内側表面で起こる酸化反応も外側表面と同様に発熱に寄与する。そこで、内側表面でどの程度の酸化反応が生ずるかもヒートアップ計算にとって重要な項目となる。

破裂被覆管内面での酸化評価には、内面に形成される酸化膜の厚さと拡がり程度を目安とすることができる。内面での酸化膜形成は、被覆管のさらされる酸化条件や内面に供給される水蒸気状態によって影響を受けることが予想される。つまり、酸化温度、酸化時間、水蒸気流速や破裂部の大きさなどの要因によって酸化膜形成は影響を受ける。そこで、内側表面酸化膜の膜厚と拡がりに対する要因について検討を加え、酸化膜厚の反応速度式を利用して評価を行った。

2. 方 法

加圧水型炉(15×15)用ジルカロイ-4被覆管を用い、Fig. 1に示すような模擬燃料棒を製作した。図中のAおよびB型は予め加圧して、赤外線瞬間加熱炉によって破裂・酸化を行う外熱型模擬燃料棒であり、各々の長さはA型200mm、B型で500mmである。両者を用いた試験では、模擬燃料棒の膨れを破裂に伴う温度の不均一さや昇温と冷却過程の温度および時間変動を少なくすることができる利点がある。しかし、試験片に生ずるふくれは外熱のため小さく、ふくれ変形は実機燃料棒を模擬できない。そこで、図中のC型模擬燃料棒はAやB型と違って内熱型模擬燃料棒であり、AおよびB型で模擬できない条件について行うことを目的として製作した。しかし、試験長が長い試験片の軸(長手)方向における温度不均一が生ずる欠点がある。なお、このC型試験片は筆者らが緊急冷却水の流路減少率を調べるために行っている集合体実験と同一のものである⁽²⁾。これら模擬燃料棒には初期における実機燃料棒とほぼ同じ0.14~0.15mmのペレット-被覆半径ギャップを与えるように製作したアルミナペレットが充填されている。

外熱型模擬燃料棒(AおよびB型)の破裂・酸化試験装置の概要をFig. 2に示す。燃料棒

の温度測定は被覆管表面にPt-13Rh/Pt熱電対を点溶接して行った。外熱型試験では、酸化温度900~1,150°C, 酸化時間約30~240秒, そして模擬燃料棒の外側表面を流れる水蒸気流量を2~1,400 g/m²・s の範囲で変化させていくつかの試験を行った。この赤外線瞬間加熱炉による加熱時の温度変化は、試験片の破裂部をはさむ軸方向約30mmの範囲内で±10°C程度であり、軸方向250~300mmの間での温度差は±20°C以内であった。

内熱型模擬燃料棒(C型)における試験時の温度と圧力変化をFig. 3に示す。図中の熱電対TC-1は最も上部に取付けられたもので、TC-2, 3は各々TC-1より150, 300mm下方に位置している。なお、熱電対はCA非接地型で、被覆管表面にタンタル板を狭んで点溶接されている。このC型試験片の800°Cから1000°Cまでの昇温速度は約1°C/s程度であり、外熱型の約15°C/sに比べてかなり遅くなっている。また、酸化温度からの冷却速度も2.5°C/s(1,000°C~900°C)ほどで昇温時と同じようになり時間を要している。この試験片における最高温度付近での温度と時間ならびに破裂位置と熱電対の位置関係をFig. 4に示す。破裂位置は中央熱電対TC-2より51mm下方でその軸方向における長さは15.5mmである。温度は下方が最も高く、上方になるにつれて低くなっている。各々の熱電対の平均温度はTC-1で1,009°C(1,282K), TC-2で1,013°C(1,286K), TC-3で1,024°C(1,297K)である。

破裂・酸化終了後、各試験片は破裂開口中心を原点として、Fig. 5に図示した長さ15mmの各要素に切断した。この各要素から1/4片を採取し、樹脂に埋込み研磨及び腐食して光学顕微鏡により酸化膜厚を測定した。

3. 結 果

内面酸化に影響を与えている各要因について、破裂開口中心から軸方向への酸化膜厚の変化としてFigs. 6-8に示す。

酸化時間を一定の240秒とした場合の酸化温度による膜厚の変化をFig. 6に示す。この試験に用いた模擬燃料棒はB型であり、その全長は500mmである。また、水蒸気流量は267 g/m²・sである。内面の酸化膜厚さは、破裂部、とくに破裂開口付近で最も厚く、破裂位置から軸方向に離れるにつれて膜厚が減少している。更に、酸化温度が900°Cから高くなるにしたがい、破裂部付近における酸化膜厚が厚くなっている。

つぎに、水蒸気流量を1,530 g/m²・sとした場合をFig. 7に示す。用いた模擬燃料棒は前と同様B型である。水蒸気流量が前図の場合に比べて約6倍ほど多いため、同一酸化温度でも形成酸化膜が認められなくなる軸方向の距離は遠くなる。なお、この図における内面酸化膜厚の温度および破裂位置からの距離に対する変化は前図と全く同じである。

酸化温度を1,050°C一定とした場合の酸化時間に対する酸化膜厚の変化をFig. 8に示す。図中には著者ら⁽³⁾によって求められた酸化膜厚の反応速度式から計算した値も各々示してある。なお、この速度式は供給水蒸気が十分でしかも変形を伴わない場合から求められたものである。この試験に用いられた模擬燃料棒はA型の全長200mmのものであり、Fig. 6に示され

の温度測定は被覆管表面にPt-13Rh/Pt熱電対を点溶接して行った。外熱型試験では、酸化温度900~1,150℃、酸化時間約30~240秒、そして模擬燃料棒の外側表面を流れる水蒸気流量を2~1,400 g/m²・sの範囲で変化させていくつかの試験を行った。この赤外線瞬間加熱炉による加熱時の温度変化は、試験片の破裂部をはさむ軸方向約30mmの範囲内で±10℃程度であり、軸方向250~300mmの間での温度差は±20℃以内であった。

内熱型模擬燃料棒(C型)における試験時の温度と圧力変化をFig. 3に示す。図中の熱電対TC-1は最も上部に取付けられたもので、TC-2, 3は各々TC-1より150, 300mm下方に位置している。なお、熱電対はCA非接地型で、被覆管表面にタンタル板を狭んで点溶接されている。このC型試験片の800℃から1000℃までの昇温速度は約1℃/s程度であり、外熱型の約15℃/sに比べてかなり遅くなっている。また、酸化温度からの冷却速度も2.5℃/s(1,000℃~900℃)ほどで昇温時と同じようになり時間を要している。この試験片における最高温度付近での温度と時間ならびに破裂位置と熱電対の位置関係をFig. 4に示す。破裂位置は中央熱電対TC-2より51mm下方でその軸方向における長さは15.5mmである。温度は下方が最も高く、上方になるにつれて低くなっている。各々の熱電対の平均温度はTC-1で1,009℃(1,282K)、TC-2で1,013℃(1,286K)、TC-3で1,024℃(1,297K)である。

破裂・酸化終了後、各試験片は破裂開口中心を原点として、Fig. 5に図示した長さ15mmの各要素に切断した。この各要素から1/4片を採取し、樹脂に埋込み研磨及び腐食して光学顕微鏡により酸化膜厚を測定した。

3. 結 果

内面酸化に影響を与えている各要因について、破裂開口中心から軸方向への酸化膜厚の変化としてFigs. 6-8に示す。

酸化時間を一定の240秒とした場合の酸化温度による膜厚の変化をFig. 6に示す。この試験に用いた模擬燃料棒はB型であり、その全長は500mmである。また、水蒸気流量は267 g/m²・sである。内面の酸化膜厚さは、破裂部、とくに破裂開口付近で最も厚く、破裂位置から軸方向に離れるにつれて膜厚が減少している。更に、酸化温度が900℃から高くなるにしたがい、破裂部付近における酸化膜厚が厚くなっている。

つぎに、水蒸気流量を1,530 g/m²・sとした場合をFig. 7に示す。用いた模擬燃料棒は前と同様B型である。水蒸気流量が前図の場合に比べて約6倍ほど多いため、同一酸化温度でも形成酸化膜が認められなくなる軸方向の距離は遠くなる。なお、この図における内面酸化膜厚の温度および破裂位置からの距離に対する変化は前図と全く同じである。

酸化温度を1,050℃一定とした場合の酸化時間に対する酸化膜厚の変化をFig. 8に示す。図中には著者ら⁽³⁾によって求められた酸化膜厚の反応速度式から計算した値も各々示してある。なお、この速度式は供給水蒸気が十分でしかも変形を伴わない場合から求められたものである。この試験に用いられた模擬燃料棒はA型の全長200mmのものであり、Fig. 6に示され

る酸化温度 1,050℃ に比べて、酸化膜の存在する範囲が短くなっている。なお、水蒸気流量は $267 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ である。酸化膜厚の破裂位置からの距離による変化は Figs. 6, 7 と同様である。酸化時間が長くなるにつれて、破裂部付近の膜厚は段々厚くなる。しかし、ここで注意すべき重要な結果として、破裂位置付近での酸化膜厚は反応速度式から計算される値よりも大きくなっている。この原因は、酸化前に生じた膨れ変形によって酸化が加速されたためである⁽⁴⁾。

内面酸化膜の拡がりを評価するため、Fig. 9 に示したような三種類の拡がり長さを求めてみた。即ち、第一は実測される酸化膜厚が零となる拡がり長さ (Limit in Measurement) 第二は、酸化膜厚の反応速度式⁽³⁾、即ち、

$$\delta^2 = 215 \times 10^6 \exp(-35,900/RT) \cdot t \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 δ : 酸化膜 (μm) R : ガス定数 ($\text{cal/mole} \cdot \text{K}$)
T : 温度 (K) t : 時間 (s)

から、求められた膜厚値以上の厚さを示す拡がり長さ (Limit in Calculation)、第三は、実測された膜厚は破裂からの距離によって変化しているから、もし、一定の膜厚、即ち、速度式(1)から与えられる膜厚が破裂位置から拡がったと仮定した時に求められる実測の拡がりに相当する拡がり長さ (Equivalent Limit) である。つまり、図中の曲線に囲まれた面積が計算された膜厚とこの拡がり長さの積に等しい。

酸化温度の内面酸化膜拡がりに対する影響をまとめると Fig. 10 になる。まず、酸化膜の観察される範囲 (Limit in Measurement—図中の○印) は、水蒸気流量 $267 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ の場合 900℃ から高温になるにしたがい拡がっている。一方、水蒸気流量 $1,530 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ と多い場合には、900～1,000℃の間では拡がりが大きくなるが、1,050℃では減少している。この温度変化に対する拡がりの変化は、破裂開口から供給される水蒸気量に関係していると考えられる。供給水蒸気量が同じならば、温度が高くなるにつれて反応が激しく進行するため、破裂部付近で主として水蒸気が消費されてしまい、破裂部から遠方への水蒸気供給が不十分となり、酸化膜の末端は破裂部に近づくものと推察できる。したがって、供給水蒸気量が多い場合には、温度が高くなるにつれて、破裂部より遠方まで酸化が進むと考えられる。速度式で計算される値以上の膜厚が存在する拡がり (Limit in Calculation—図中の△印) は温度と共に減少している。第三の計算値の膜厚が拡がるとした時の等価な拡がり (Equivalent Limit—図中の□印) も温度上昇につれて減少しているが、900—1,150℃の酸化温度範囲で 80mm 以上の値となっている。

酸化時間の変化を Fig. 11 に示す三種類の定義による酸化膜の拡がりは、全て酸化時間と共に増加し、その増加は実験的に時間の 1/2 乗に比例しているのが認められる。したがって、酸化温度に滞在している状態によって拡がりを算出することが可能であると考えられる。なお、前述したように用いた模擬燃料棒が短いため、この図中の拡がりは Fig. 10 のものに比べて小さくなっていることに注意されたい。

水蒸気流量による拡がりの変化を Fig. 12 に示す。これらの模擬燃料棒の破裂開口面積は $1-5 \text{ mm}^2$ 程度で冷却材喪失事故時に起こると思われる破裂に比べてかなり小さいものである。この結果も水蒸気流量が増えると拡がりが大きくなる傾向を示している。水蒸気流量が 40 g

$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ を越えると、等価な拡がり (Equivalent Limit) で 80 mm 以上の値が認められる。以上の結果から判断すれば、破裂した被覆管内側に供給される水蒸気量が多ければ拡がりは大きくなる。つまり、破裂開口が大きい場合には、被覆管外側を流れる水蒸気量が少なく (流速が小さい) ても拡がりが増大されるのではないと思われる。

内熱型模擬燃料棒による結果を Figs. 13 と 14 に示す。模擬燃料棒に取付けられた 3 本の熱電対による酸化試験中の平均温度も同時に示してある。また、図中の斜線で示した箇所が軸方向における破裂開口である。水蒸気量 $138 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ で酸化温度が約 $1,015^\circ\text{C}$ ($1,288 \text{ K}$) で 200 秒間試験した結果を Fig. 13 に示す。この試験片の軸方向 300 mm にわたる温度差は 15 K と非常に小さい場合である。酸化膜厚は破裂開口よりもむしろやや離れた位置で最も厚く、外熱型試験と異なった傾向が認められる。膜厚の反応速度式(1)で、温度 $1,015^\circ\text{C}$ と時間 200 秒を与えて計算した膜厚は $19 \mu\text{m}$ となり、この値以上の膜厚が存在する拡がり (Limit in Calculation) は 132 mm となる。また、膜厚 $19 \mu\text{m}$ 一定とした時に相当する拡がり (Equivalent Limit) は 268 mm と非常に大きい。そこで、この試験片の温度と時間の関係を示した Fig. 4 から、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上に滞在した 240 秒の間、最高温度である $1,030^\circ\text{C}$ ($1,303 \text{ K}$) であったと仮定して膜厚を計算すると $22 \mu\text{m}$ となり、相当する拡がり (Equivalent Limit) は 231 mm である。一方、計算膜厚 $22 \mu\text{m}$ と最高膜厚 $35.5 \mu\text{m}$ の比は 1.6 となり、後述する変形による酸化の加速を考慮に入れても説明しにくいほどの膜厚が認められている。この原因として、温度測定を行った熱電対の取付け方と位置が考えられる。即ち、前述した熱電対の取付け方で行っている模擬燃料集合体の破裂試験の結果から、真の温度は熱電対指示温度よりも約 30°C ほど高いと考えられる。そこで、温度を 30°C 高くした $1,045^\circ\text{C}$ ($1,318 \text{ K}$) で 200 秒の酸化として再計算すると膜厚は $22 \mu\text{m}$ となる。また、最高温度 ($1,030^\circ\text{C}$) を同様に 30°C 高くして $1,060^\circ\text{C}$ 200 秒の酸化と仮定すると、約 $26 \mu\text{m}$ となる。各々に対する最高膜厚の比は前者で 1.6 、後者は 1.4 である。したがって、熱電対の指示温度補正と取付け位置を考慮し、更に変形による酸化の加速を加味すれば、Fig. 13 の酸化膜厚は一応生じ得るものと思われる。

つぎに、酸化温度約 990°C ($1,263 \text{ K}$) で 256 秒行った場合を Fig. 14 に示す。この試験片の破裂部は軸方向で 26 mm となっている。位置による膜厚変化も Fig. 13 同様に破裂開口より離れたところで最も厚い膜厚が認められる。軸方向温度差は Fig. 13 に比べてやや大きい。酸化膜が観察される範囲で 20 K である。酸化温度 990°C とした時の膜厚は $18 \mu\text{m}$ 、一方、前述の理由による温度補正を考慮した $1,020^\circ\text{C}$ ($1,293 \text{ K}$) で 256 秒とすると膜厚は $22 \mu\text{m}$ となる。これらの値と最高膜厚の比は、Fig. 13 の試料の場合よりも大きくなるが、先に述べた理由にもとずいて計算値と違っていると考えられる。

4. 討 論

4.1 酸化膜

破裂した被覆管の内側表面には、外側表面と違った酸化膜が形成される場合がある。この点については、著者らによって別に詳しく調べられている。この典型的な両酸化膜を Photo. 1 に示す。写真(b)は外側表面に形成する酸化膜と同一のものであって、酸化膜は緻密で厚さも均一である。一方、写真(c)は内側表面だけに形成される酸化膜であって、酸化膜は多孔質で厚さも不均一である。このような酸化膜は外熱型模擬燃料棒の試験では観察されなかったが、Fig. 13 の内熱型模擬燃料棒試験で破裂位置から軸方向に上下 60 mm 離れた位置で顕著に認められた。しかし、この酸化膜は写真からわかるように厚さが不均一であり、しかも、クラックまたは孔を多数含んでいる。したがって、実効の厚さを正しく評価できないので、Fig. 13 中では省略してある。

多孔質酸化膜が形成される場合は、破裂被覆管の内側雰囲気が変わっており、著者らの他の試験結果から判断すると酸化反応が他の場合と比べて著るしく変動する。したがって、このような酸化膜が存在するときの酸化評価には注意を払う必要がある。

4.2 反応速度式

酸化反応による膜厚の生成速度に関する研究はいくつか行われている。それらの結果によると、膜厚は 1,000°C 以上では反応時間の 1/2 乗則によって記述することができる。これまでに報告された反応定数の温度に対する変化を Fig. 15 にまとめた。

著者らによって求められた反応速度式⁽³⁾は、Cathcart⁽⁵⁾らによって求められたものと非常に良い一致を認め、しかも、最も大きな反応速度を与える Baker-Just⁽¹⁾の値に比べて温度が高くなるにつれて両者の差は大きくなる。換言すれば、Baker-Just の値で計算するならば、高温ほど酸化反応を過大に評価していることになる。著者らと Cathcart⁽⁵⁾らの違いは、1,000 ~ 1,300°C の範囲にわたり酸化膜厚さとして高々 2% 程度しか違っていない。したがって、両者の式を用いて酸化膜厚を評価するかぎり Figs. 10 ~ 14 で示した三種の拡がりの値はほとんど同じである。一方、最も大きな反応速度を与える Baker-Just の値と著者らの値を比較すると、酸化膜厚さとして 1,000°C で約 7%、1,050°C で約 11%、1,100°C で約 26% ほど Baker-Just による値が大きくなる。したがって、Figs. 10 ~ 14 で示した計算値以上の膜厚をもつ拡がり (Limit in Calculation) 及び計算値の膜厚が拡がったとした拡がり (Equivalent Limit) とともに小さくなる。即ち、Fig. 10 の水蒸気流量 267 g/m²·s で相当する拡がり (Equivalent Limit) を例にとると、1,000°C で 130 mm が 121 mm、1,050°C で 115 mm が 104 mm、1,100°C で 113 mm が 90 mm と各々 Baker-Just の計算値を用いると小さくなる。また、Fig. 13 で温度補正を加えた 1,045°C で

200秒の酸化とした場合 Baker-Just による計算では膜厚が $24.5 \mu\text{m}$ 、そして相当する拡がり (Equivalent Limit) は著者らによる 231mm に対して 209mm となる。したがって、用いる反応速度によって膜の拡がりはかなり変わることがわかる。

4.3 破裂部付近の膜厚

被覆管の破裂部付近で形成される酸化膜の膜厚は、たとえば、Fig. 8 に認められるように膜厚の速度式(1)から計算された値よりも大きい。この原因は破裂までに膨れ変形を起こし、その後に酸化されたためである。⁽⁴⁾ この酸化促進現象を評価するため、Fig. 8 の各例について実測値と計算値の比較を行って Table 1 に示す。計算値に対する実測値の増加率は表から 1.2 ~ 1.3 倍程度となっている。著者らが酸化前の変形によって酸化が加速される割合を求めた結果から、変形温度を一定としたときの変形量による酸化膜の増加率は変形量と共に増加する。変形量が 20% 程度であると酸化膜の増加率は約 1.3 倍となり、それ以上の変形量では飽和する傾向を認めた。したがって、Table 1 の結果はこの効果による酸化の加速で十分説明することができる。

ヒートアップ計算に際しても、被覆管の破裂部付近では酸化がそれ以前の膨れ変形によって加速される効果を考慮する必要があるものと思われる。

4.4 破裂開口

外熱型模擬燃料棒で行った試験では、最大でも 5mm^2 程度の破裂開口しか得ることができなかった。このため、大きな破裂開口を得るため内熱型模擬燃料棒を使用した。しかし、前述したように大きな破裂開口を得ても他の条件を正確に把握することがむづかかった。それでも、破裂開口が大きくなると、Figs. 13 ~ 14 で認められたように酸化膜の拡がりはかなり大きな値となっている。Kassner⁽⁹⁾ は、直接通電加熱を利用した試験を実施しているが、その中から一例を Fig. 16 に示す。この試験片の破裂開口は軸方向約 10mm であり、Figs. 13 ~ 14 に比べてやや小さい。試験時の温度評価は $1,410 \sim 1,580 \text{K}$ と非常に温度差が大きく、しかも温度測定点が図で明きらかでないが、一応平均の $1,495 \text{K}$ として評価を行った。膜厚の速度式(1)から求められる膜厚は $53.5 \mu\text{m}$ となり、この厚さ以上の膜厚をもつ拡がり (Limit in Calculation) は 40mm 、また、この膜厚が拡がったとした拡がり (Equivalent Limit) は 87mm となる。更に、破裂部付近での膜厚が計算値よりも厚く、本試験の結果と一致している。以上の結果を考えても、破裂開口が大きくなると、酸化膜の拡がりはかなり大きくなることが理解できる。

実機の燃料棒で起こると予想される破裂による破裂部の大きさを考えるため、筆者らの行っている集合体での破裂の大きさを Table 2 にまとめた。集合体は 7×7 (49 本) で構成され、外周の 24 本と内部の 25 本 (5×5) に区別してみると、内部燃料棒の破裂部は外周のそれよりも大きい。この原因は、集合体試験時の温度が外周は内周よりも低いためであると考えられる。また、集合体の各燃料棒に与えた初期内圧では 50kg/cm^2 (室温) の場合に最も破

裂部が大きくなっている。燃料棒の中では62mmの破裂部を示すものもあるが、平均として15~29mmの破裂部が認められる。このように破裂部が大きくなると、先に述べたように被覆管外側の水蒸気流量が多くなるにしたがって酸化膜の拡がりは大きくなるので、破裂部から供給される水蒸気量も多くなって酸化膜の拡がりはかなり大きくなると考えられる。

4.5 二酸化ウランペレット

本試験に用いた模擬燃料棒中には、二酸化ウランペレットでなく、アルミナペレットが充填されている。水蒸気は、アルミナと高温でもほとんど反応しないのに対して、二酸化ウランと800℃以上で反応し、次の反応速度式(2)が与えられている。即ち、

$$W^2 = 0.084 \exp \left[(-48000 \pm 1900) / RT \right] \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)^{(10)}$$

ここに、W：重量増加 (mg/cm²)， R：ガス定数
T：温度 (K) t：時間 (s)

である。

この(2)式と著者らによって求められた重量増加によるジルカロイの水蒸気反応速度式⁽³⁾を比較すると、900~1,300℃の範囲でジルカロイ反応量の約10%に相当する二酸化ウランの反応が起こることになる。したがって、破裂した被覆の内側表面へ水蒸気が多量に供給されジルカロイと同時に二酸化ウランでも反応が起こるなら、供給水蒸気の一部が二酸化ウランによって消費され、水蒸気の破裂部から遠方への供給が阻止される。つまり、酸化膜の拡がり長さが減少する可能性が考えられる。

二酸化ウランの熱膨脹はアルミナに比べて、約2倍ほど大きく、しかも、二酸化ウランは照射によってスウェリングを起こしたり、また、ペレットの割れなどによって、被覆とペレットのギャップは減少する。したがって、本試験で用いた模擬燃料棒のギャップと異なることが予想される。ギャップが小さくなれば、同程度の破裂が起こっても、当然侵入する水蒸気は減少することになる。供給水蒸気量が少なければ、Fig. 10にみられるように酸化膜の拡がりは小さくなると考えられる。

以上、本試験に用いたアルミナペレットよりも二酸化ウランペレットが破裂被覆管に充填されている場合の方が、酸化膜の拡がりが小さくなる可能性が指摘できる。

5. 結 論

模擬燃料棒を用いて破裂・酸化試験を行い、破裂した燃料棒の内側表面に形成される酸化膜の拡がりを調べた結果、次の事柄が明きらかにされた。

1. 酸化膜の拡がりは酸化温度と時間に影響される。破裂被覆管の内面への水蒸気供給が多ければ酸化温度が高くなるにつれて、拡がりは大きくなる。しかし、水蒸気供給を一定にすれば酸化温度が高くなるにつれて拡がりは小さくなる。また、拡がりは酸化時間が長くなるにつれて被覆管軸方向で拡がっていく。

裂部が大きくなっている。燃料棒の中では62mmの破裂部を示すものもあるが、平均として15～29mmの破裂部が認められる。このように破裂部が大きくなると、先に述べたように被覆管外側の水蒸気流量が多くなるにしたがって酸化膜の拡がりは大きくなるので、破裂部から供給される水蒸気量も多くなって酸化膜の拡がりはかなり大きくなると考えられる。

4.5 二酸化ウランペレット

本試験に用いた模擬燃料棒中には、二酸化ウランペレットでなく、アルミナペレットが充填されている。水蒸気は、アルミナと高温でもほとんど反応しないのに対して、二酸化ウランと800℃以上で反応し、次の反応速度式(2)が与えられている。即ち、

$$W^2 = 0.084 \exp \left[\frac{(-48000 \pm 1900)}{RT} \right] \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)^{(10)}$$

ここに、W：重量増加 (mg/cm²)、 R：ガス定数
T：温度 (K) t：時間 (s)

である。

この(2)式と著者らによって求められた重量増加によるジルカロイの水蒸気反応速度式⁽³⁾を比較すると、900～1,300℃の範囲でジルカロイ反応量の約10%に相当する二酸化ウランの反応が起こることになる。したがって、破裂した被覆の内側表面へ水蒸気が多量に供給されジルカロイと同時に二酸化ウランでも反応が起こるなら、供給水蒸気の一部が二酸化ウランによって消費され、水蒸気の破裂部から遠方への供給が阻止される。つまり、酸化膜の拡がり長さが減少する可能性が考えられる。

二酸化ウランの熱膨脹はアルミナに比べて、約2倍ほど大きく、しかも、二酸化ウランは照射によってスウェリングを起こしたり、また、ペレットの割れなどによって、被覆とペレットのギャップは減少する。したがって、本試験で用いた模擬燃料棒のギャップと異なることが予想される。ギャップが小さくなれば、同程度の破裂が起こっても、当然侵入する水蒸気は減少することになる。供給水蒸気量が少なければ、Fig. 10にみられるように酸化膜の拡がりは小さくなると考えられる。

以上、本試験に用いたアルミナペレットよりも二酸化ウランペレットが破裂被覆管に充填されている場合の方が、酸化膜の拡がりが小さくなる可能性が指摘できる。

5. 結 論

模擬燃料棒を用いて破裂・酸化試験を行い、破裂した燃料棒の内側表面に形成される酸化膜の拡がりを調べた結果、次の事柄が明きらかにされた。

1. 酸化膜の拡がりは酸化温度と時間に影響される。破裂被覆管の内面への水蒸気供給が多ければ酸化温度が高くなるにつれて、拡がりは大きくなる。しかし、水蒸気供給を一定にすれば酸化温度が高くなるにつれて拡がりは小さくなる。また、拡がりは酸化時間が長くなるにつれて被覆管軸方向で拡がっていく。

2. 酸化膜の拡がりは、破裂被覆管の外側を流れる水蒸気流量が大きくなるにつれて大きくなる。
3. 酸化膜の拡がりは、破裂部が大きくなるにつれて大きくなる。
4. 破裂部付近での酸化膜は、酸化前の変形によって影響をうけ、膜厚が他の部分に比べて厚くなる。

参 考 文 献

- (1) Baker, L. and Just, L. C. : ANL-6548 (1962)
- (2) Hashimoto, M. et al. : JAERI-M9233 (1980)
- (3) Kawasaki, S., Furuta, T. and Suzuki, M. : J. Nucl. Sci. Technol., 15 (1978) 589
- (4) Furuta, T. and Kawasaki, S. : *ibid.*, 17 (1980) 243
- (5) Cathcart, J. V. : ORNL/NUREG/TM-41, (1976)
- (6) Homma, K. et al. : Preprint 1974 Fall Meeting, AESJ, II-B7, (1974)
- (7) Ikeda, S., et al. : J. Japan Inst. Metal, 39 (1975) 710
- (8) Leistikow, S., et al. : KFK-2587, (1978)
- (9) Kassner, T. F., et al. : ANL-79-48 (1979)
- (10) Brassfield, H. C., et al. : GEMP-482 (1968)

2. 酸化膜の広がり、破裂被覆管の外側を流れる水蒸気流量が大きくなるにつれて大きくなる。
3. 酸化膜の広がり、破裂部が大きくなるにつれて大きくなる。
4. 破裂部付近での酸化膜は、酸化前の変形によって影響を受け、膜厚が他の部分に比べて厚くなる。

参 考 文 献

- (1) Baker, L. and Just, L. C. : ANL-6548 (1962)
- (2) Hashimoto, M. et al. : JAERI-M9233 (1980)
- (3) Kawasaki, S., Furuta, T. and Suzuki, M. : J. Nucl. Sci. Technol., 15 (1978) 589
- (4) Furuta, T. and Kawasaki, S. : *ibid.*, 17 (1980) 243
- (5) Cathcart, J. V. : ORNL/NUREG/TM-41, (1976)
- (6) Homma, K. et al. : Preprint 1974 Fall Meeting, AESJ, II-B7, (1974)
- (7) Ikeda, S., et al. : J. Japan Inst. Metal, 39 (1975) 710
- (8) Leistikow, S., et al. : KFK-2587, (1978)
- (9) Kassner, T. F., et al. : ANL-79-48 (1979)
- (10) Brassfield, H. C., et al. : GEMP-482 (1968)

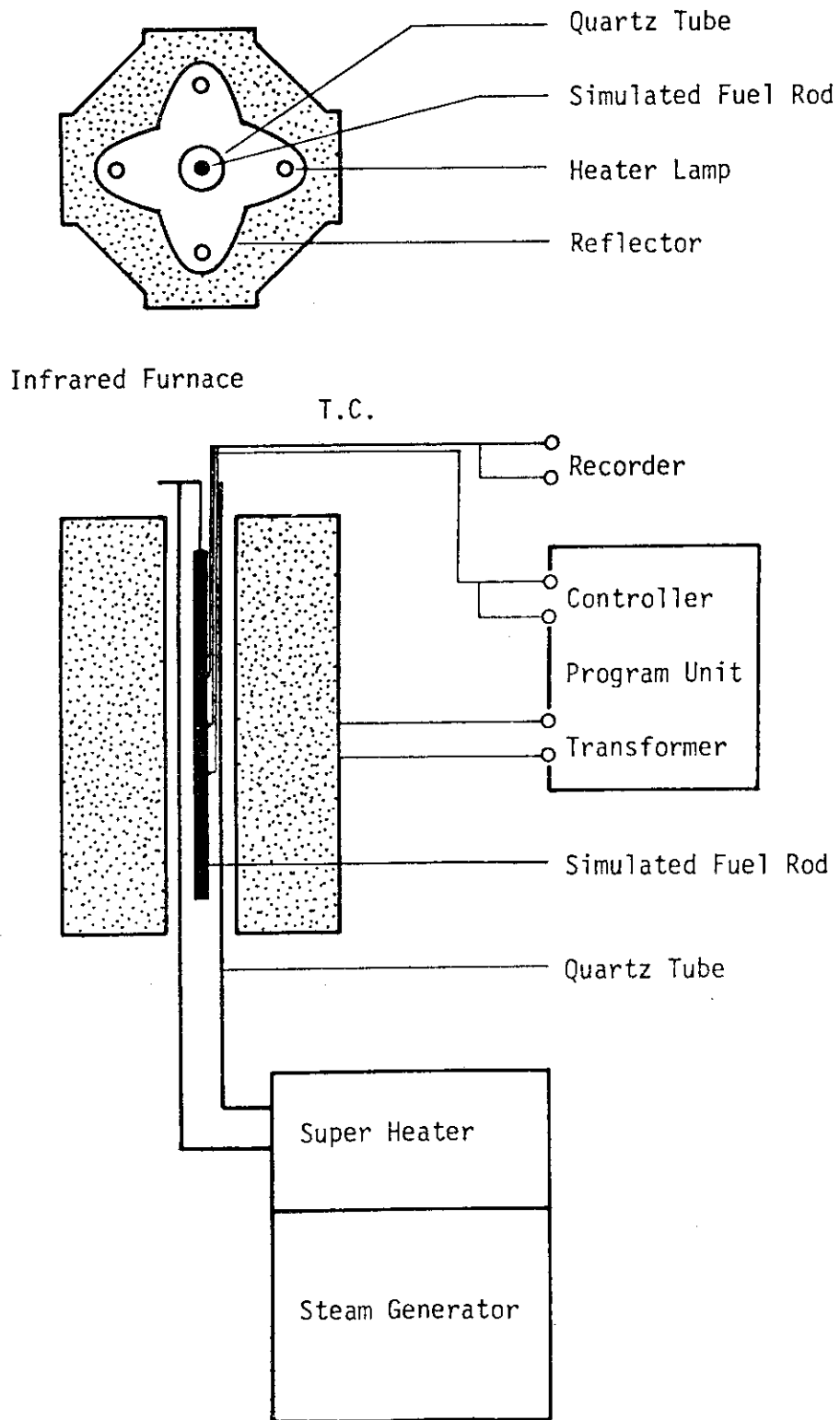


Fig. 2 Schematic illustration of experimental apparatus

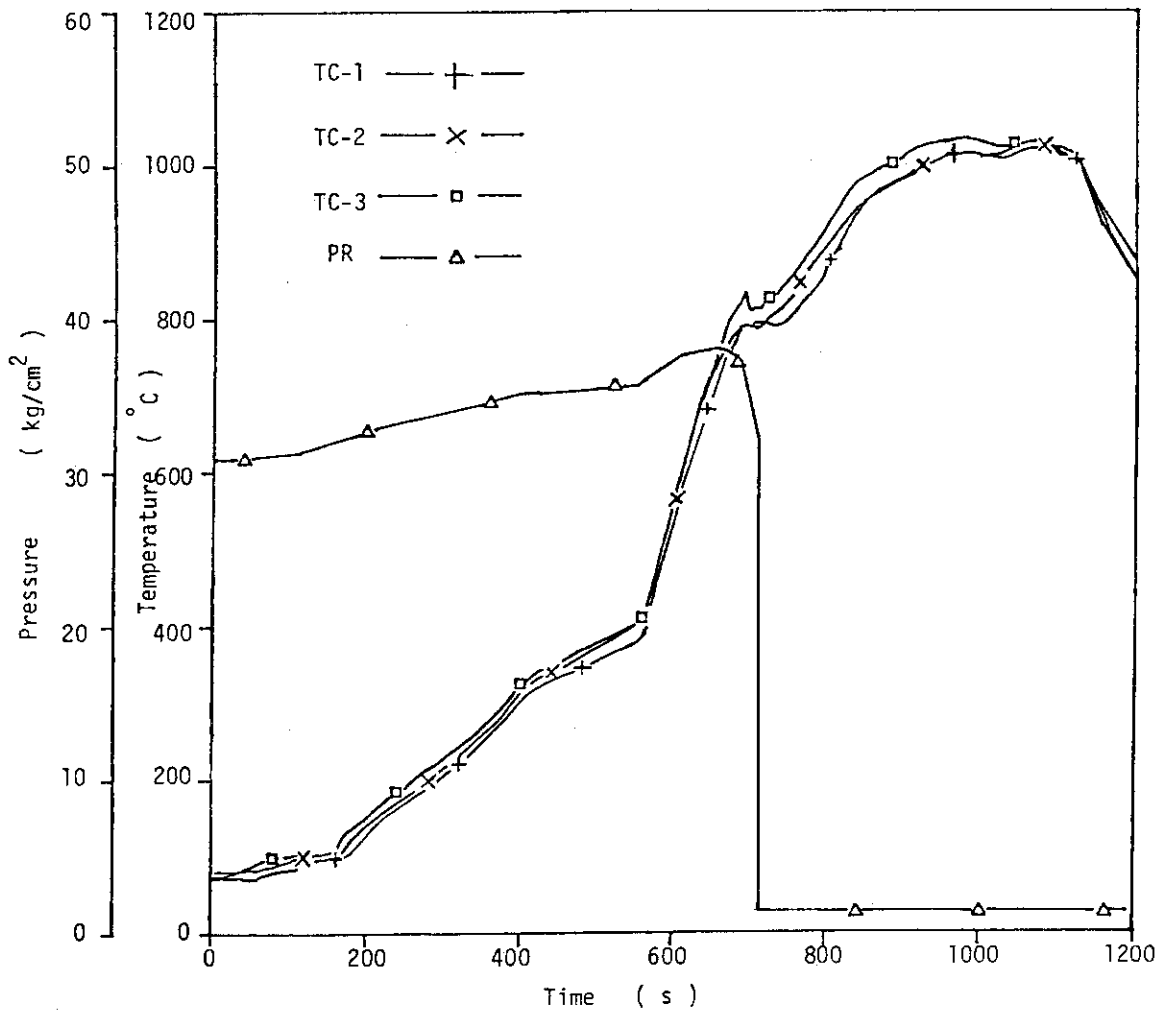


Fig. 3 Temperature and Pressure of the Rod as a Function of Heat Time

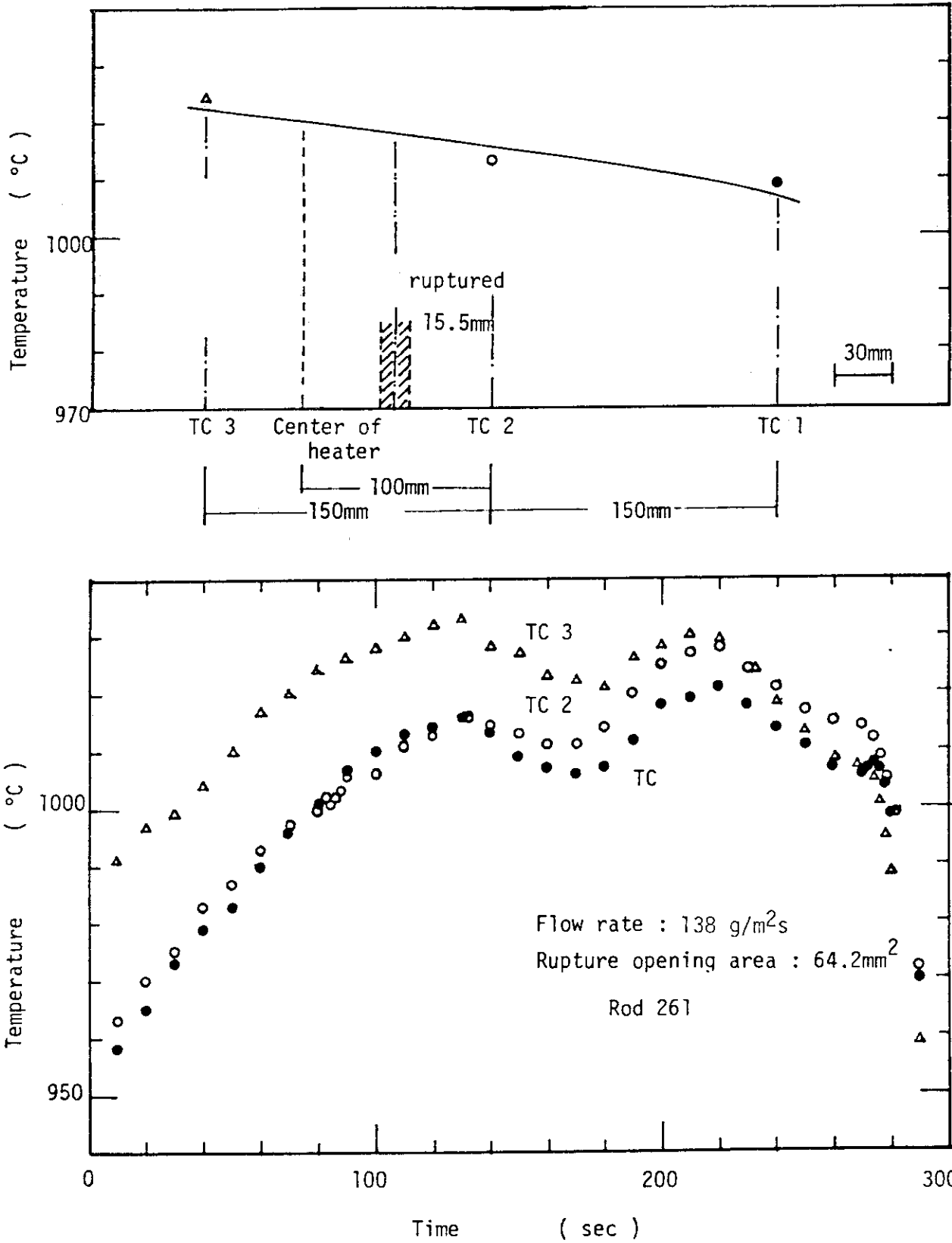


Fig. 4 Temperature history of the Rod No.261 specimen and location of thermocouples

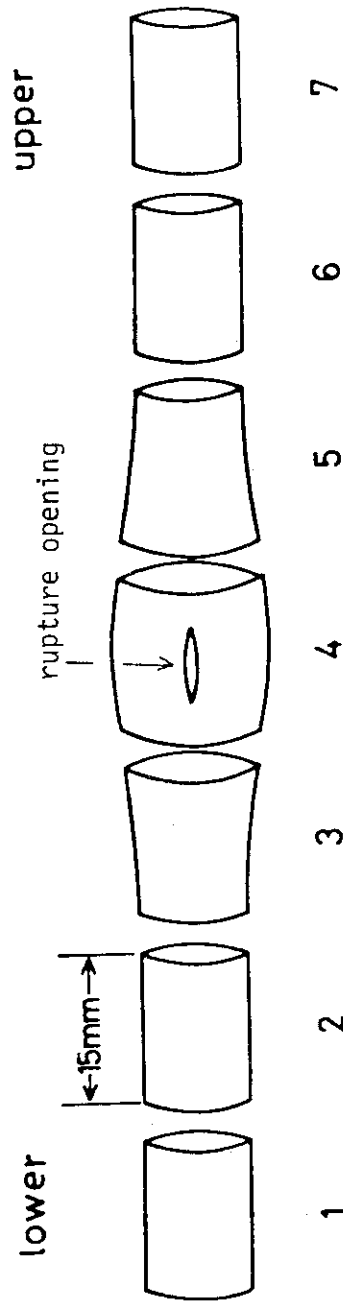


Fig. 5 Schematic illustration of segments sectioned from ruptured cladding

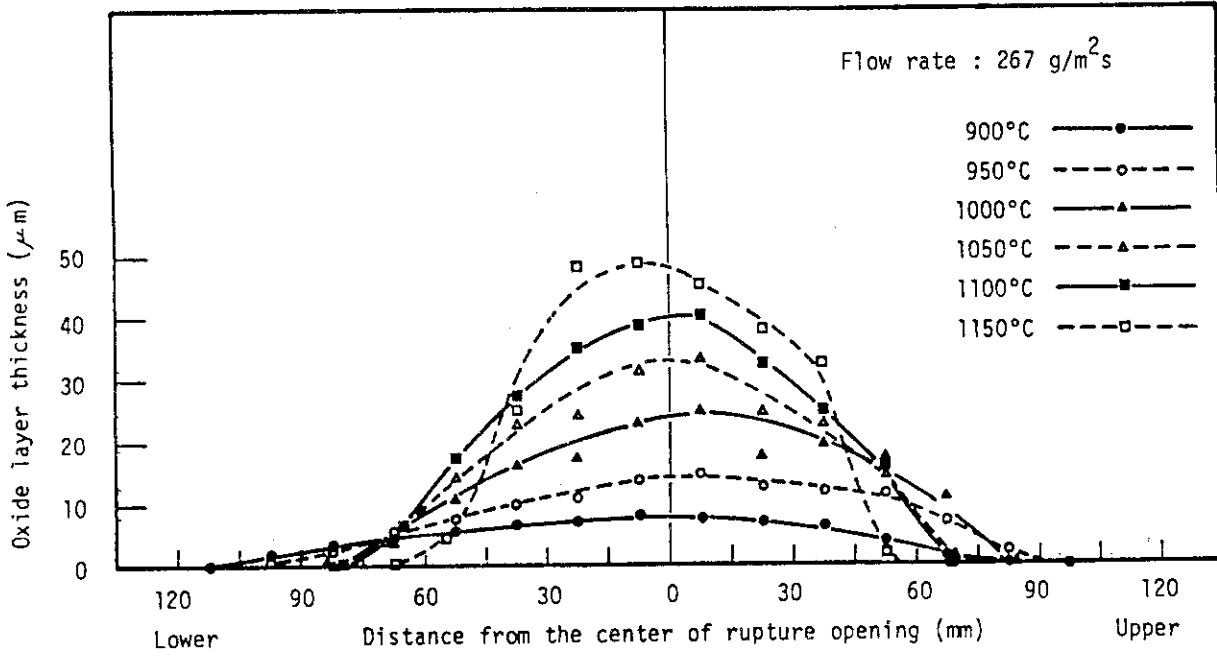


Fig. 6 Variations of inner surface oxide layer thickness of specimens ruptured and oxidized in flowing steam for 4 min. as a function of distance from the center of rupture opening

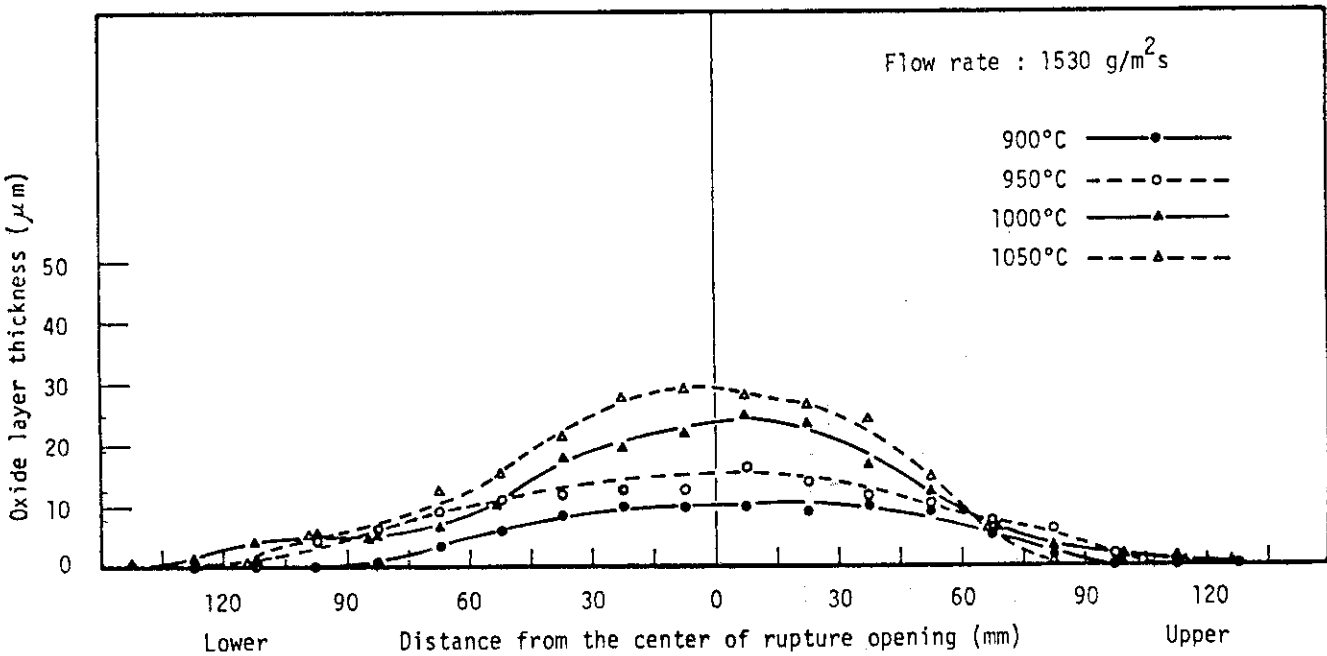


Fig. 7 Variations of inner surface oxide layer thickness of specimens ruptured and oxidized in flowing steam for 4 min. as a function of distance from the center of rupture opening

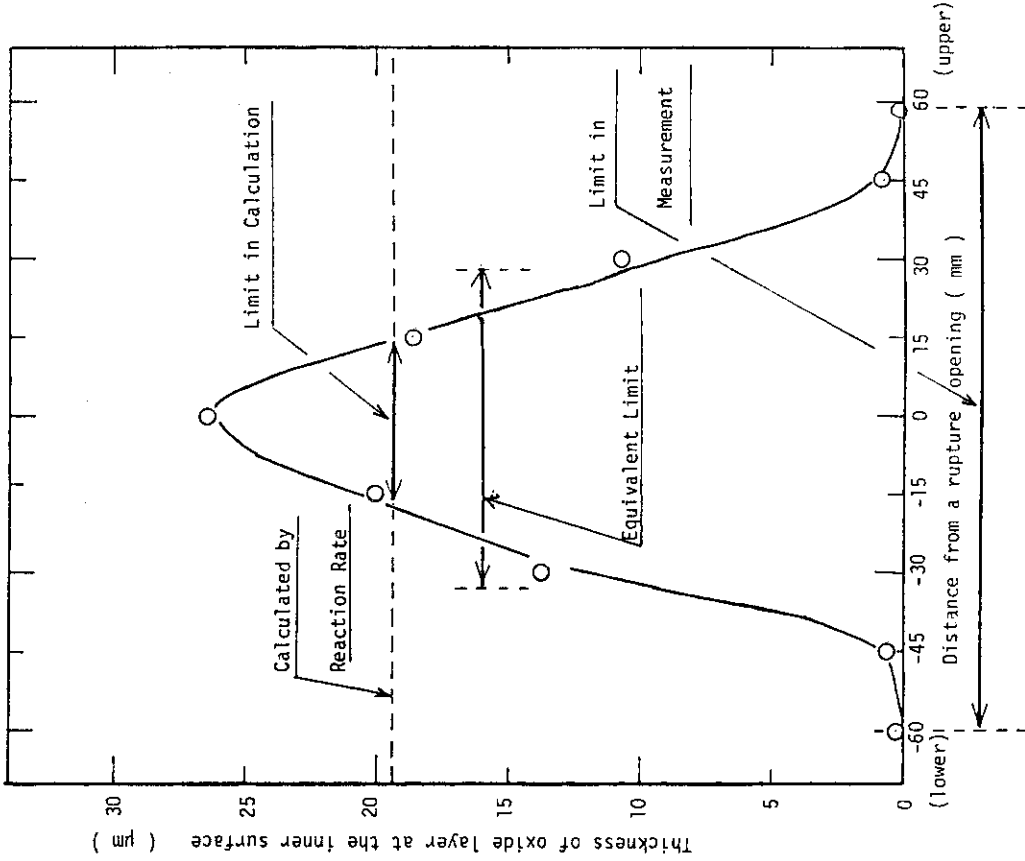


Fig. 9 Definition in the Extent of Oxide Layer at the Inner Surface of Burst Cladding

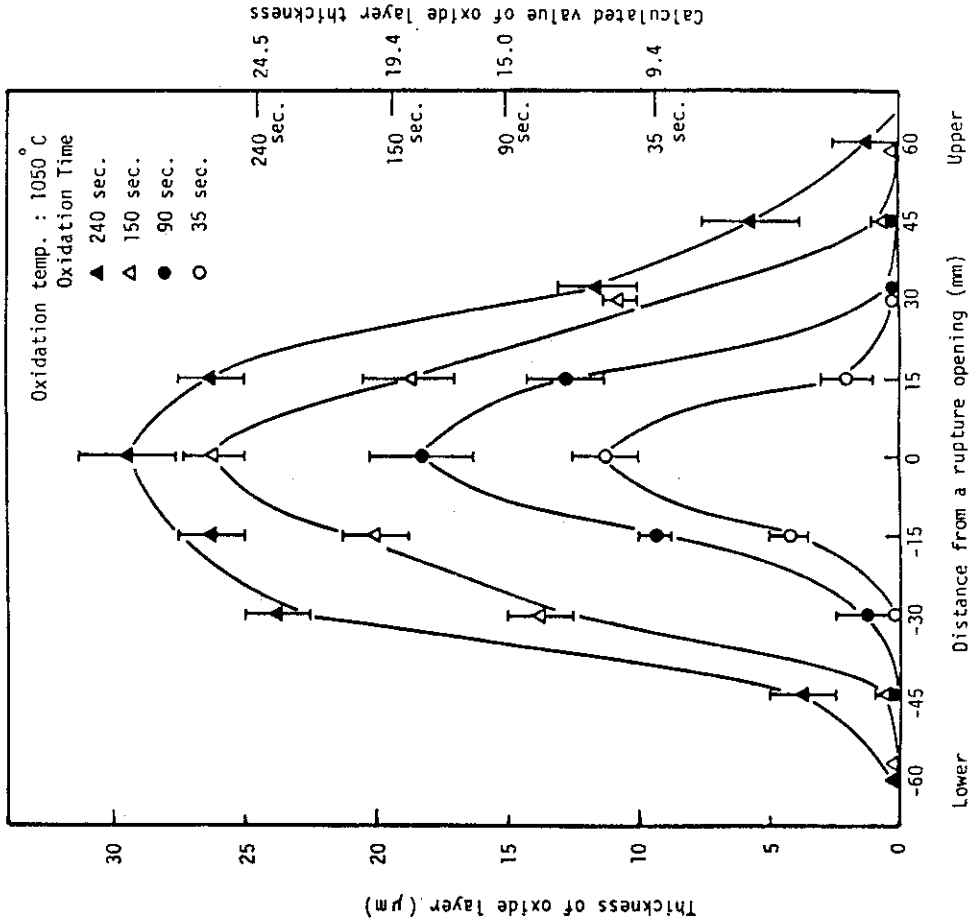


Fig. 8 Inner surface oxide layer thickness of fuel claddings ruptured and oxidized in flowing steam with flow rate of $267\text{g/m}^2\text{-s}$ as a function of distance from a rupture opening

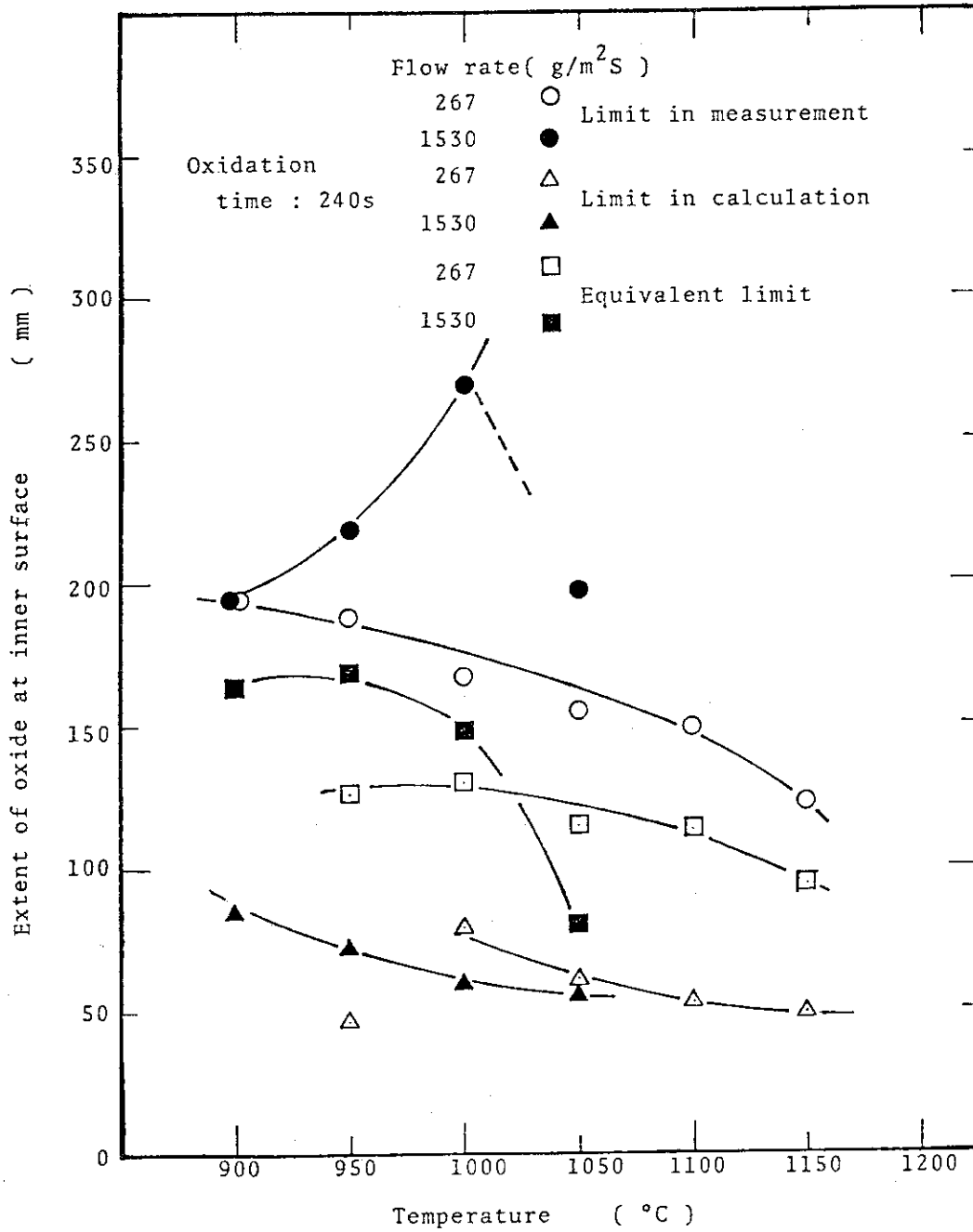


Fig. 10 Effect of oxidation temperature on extent of oxide at inner surface (Data from 500mm-long rods)

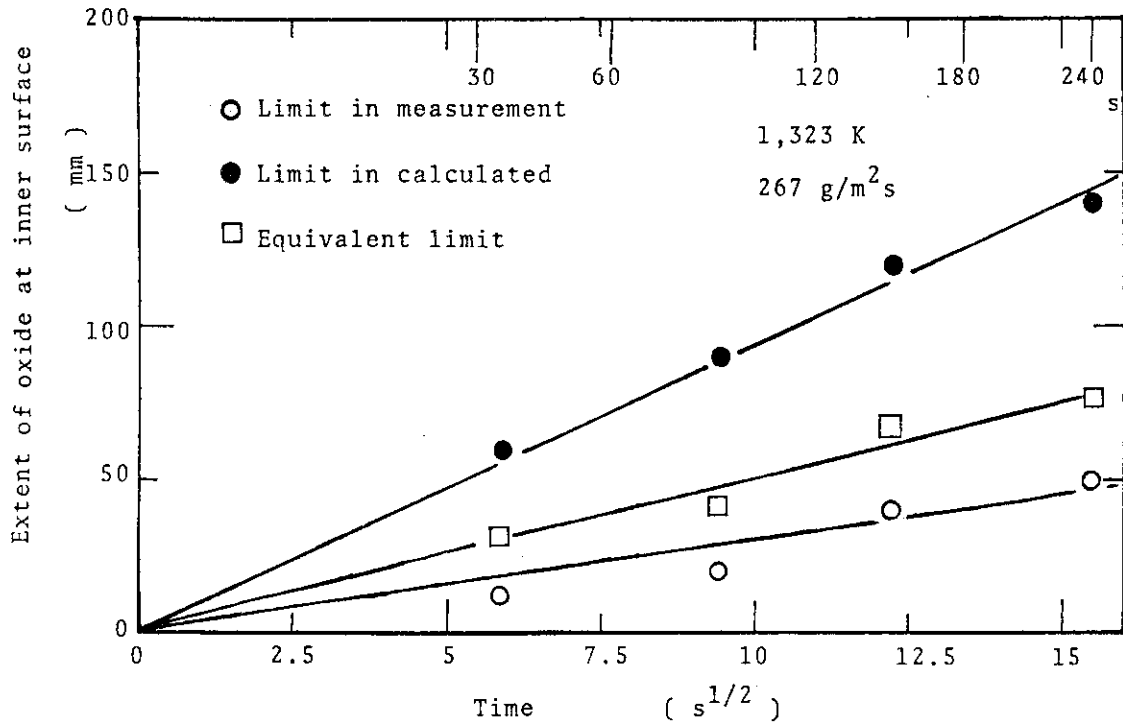


Fig. 11 Effect of reaction time on extent of oxide at inner surface (Data from 200 mm-long rods)

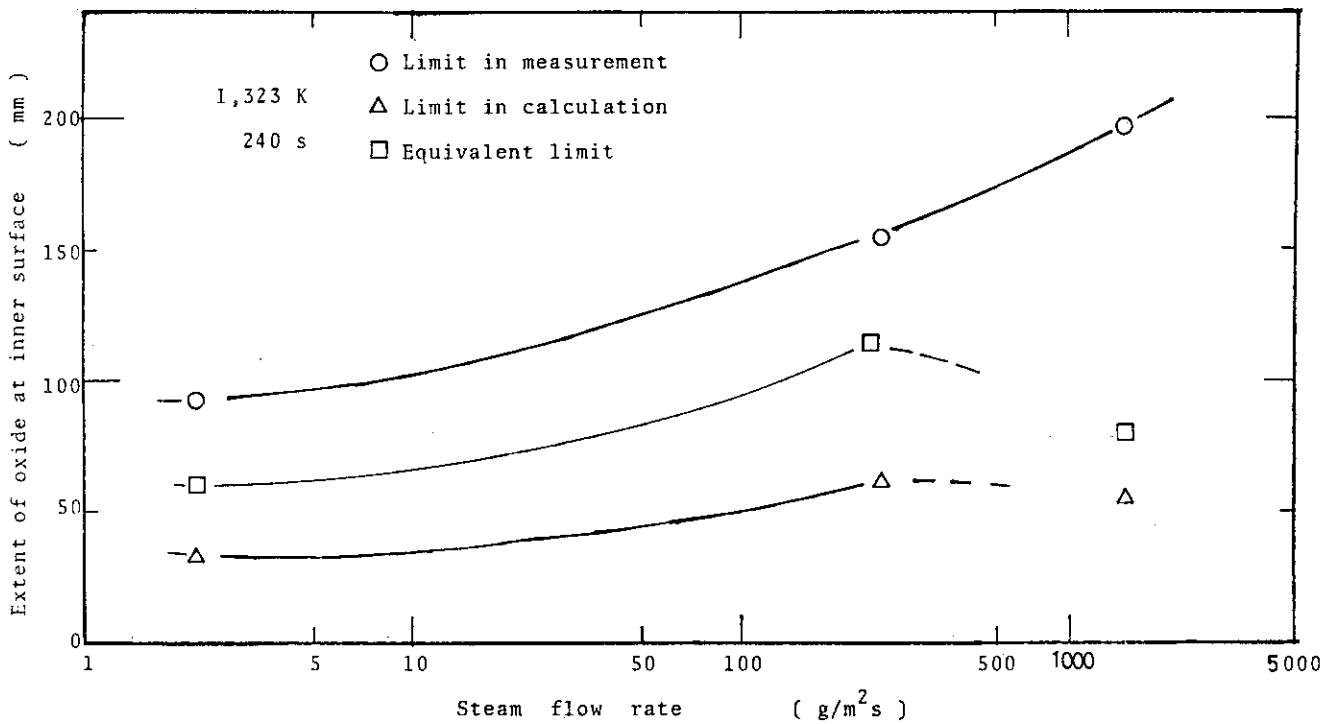


Fig. 12 Effect of steam flow rate outside on extent of oxide at inner surface

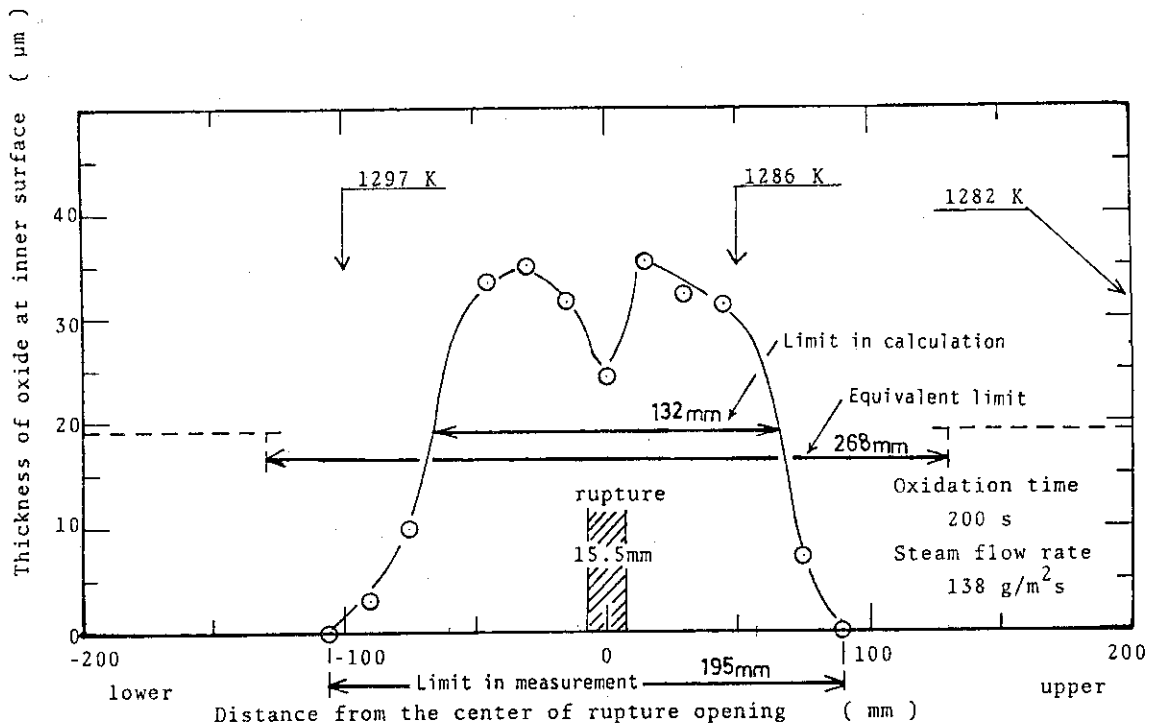


Fig. 13 Effect of rupture size on extent of oxide at inner surface of burst cladding oxidized at about 1288 K

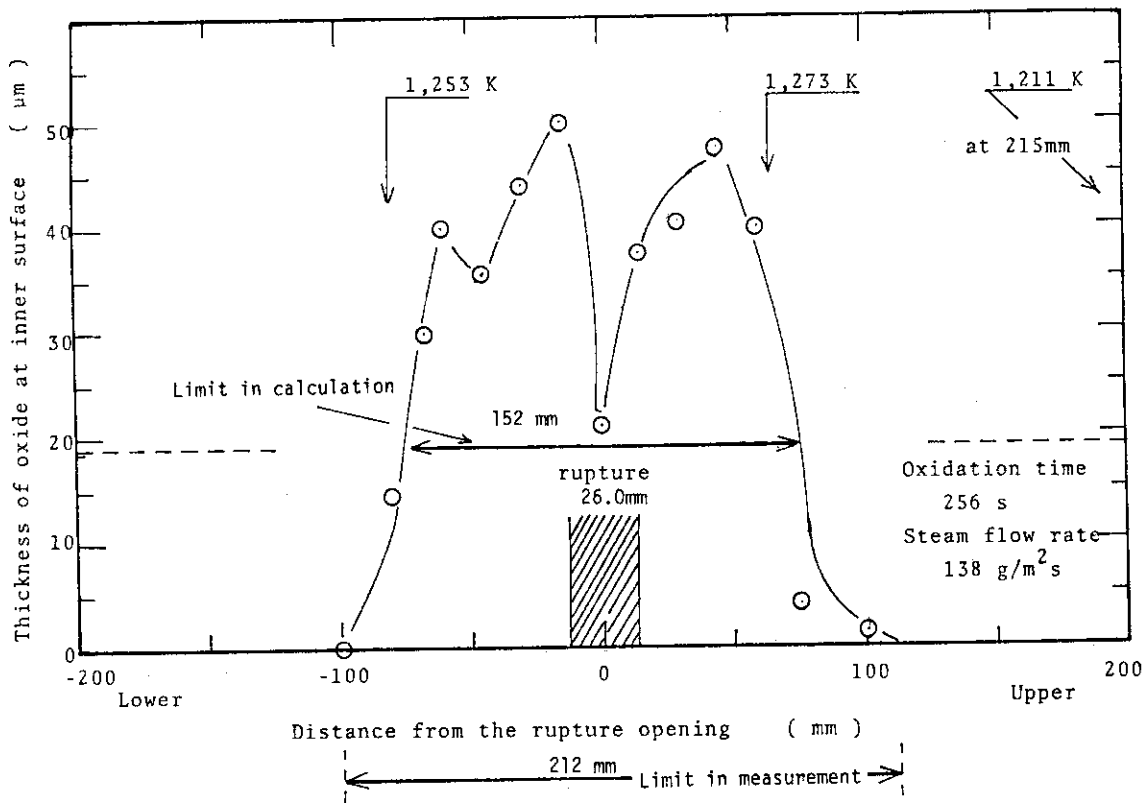


Fig. 14 Effect of rupture size on extent of oxide at inner surface of burst cladding oxidized at about 1263 K

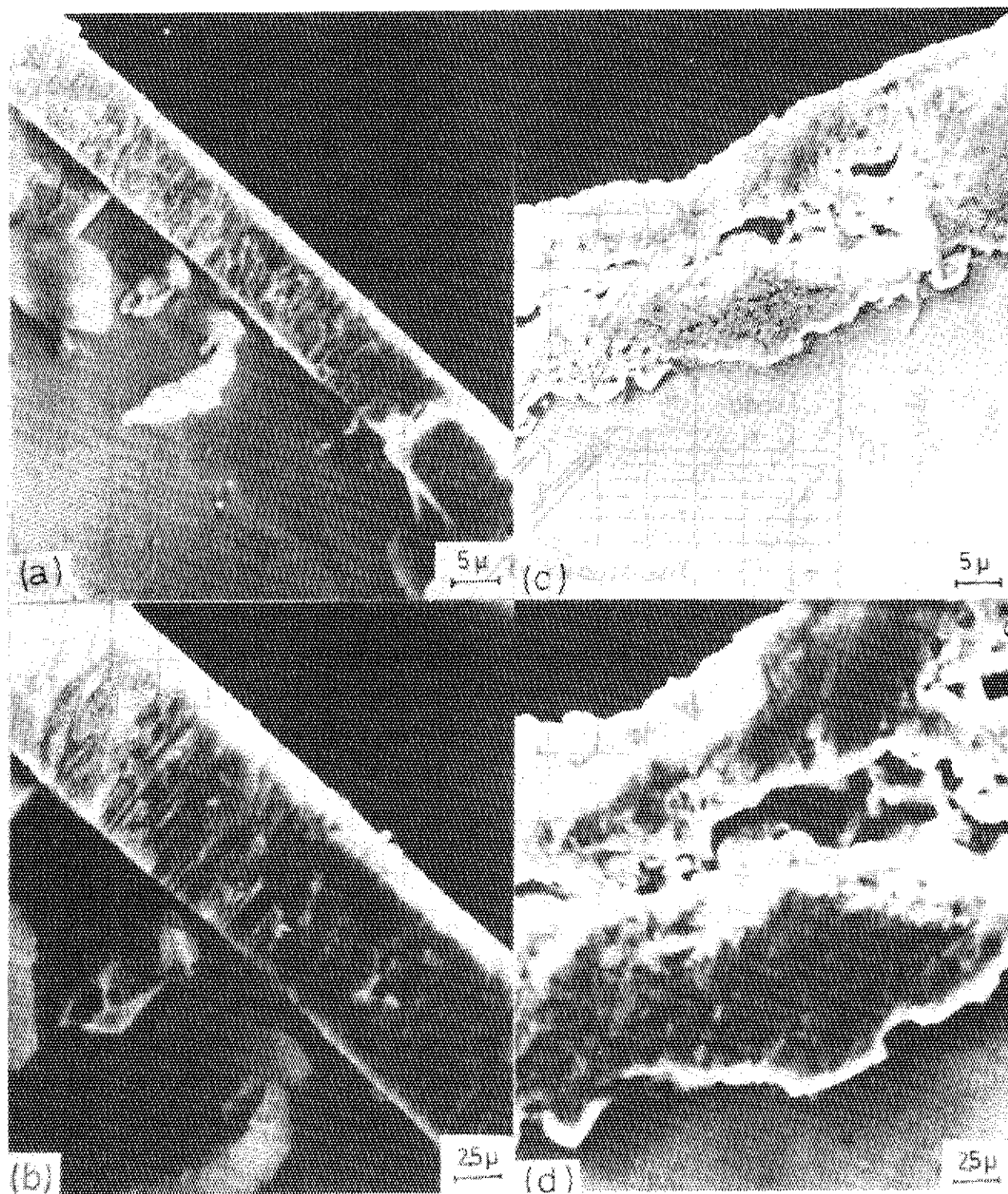


Photo. 1 Electronmicrographs of Oxide Layers

(a) and (b) : composed of monoclinic zirconia

(c) and (d) : composed of monoclinic and tetragonal zirconia

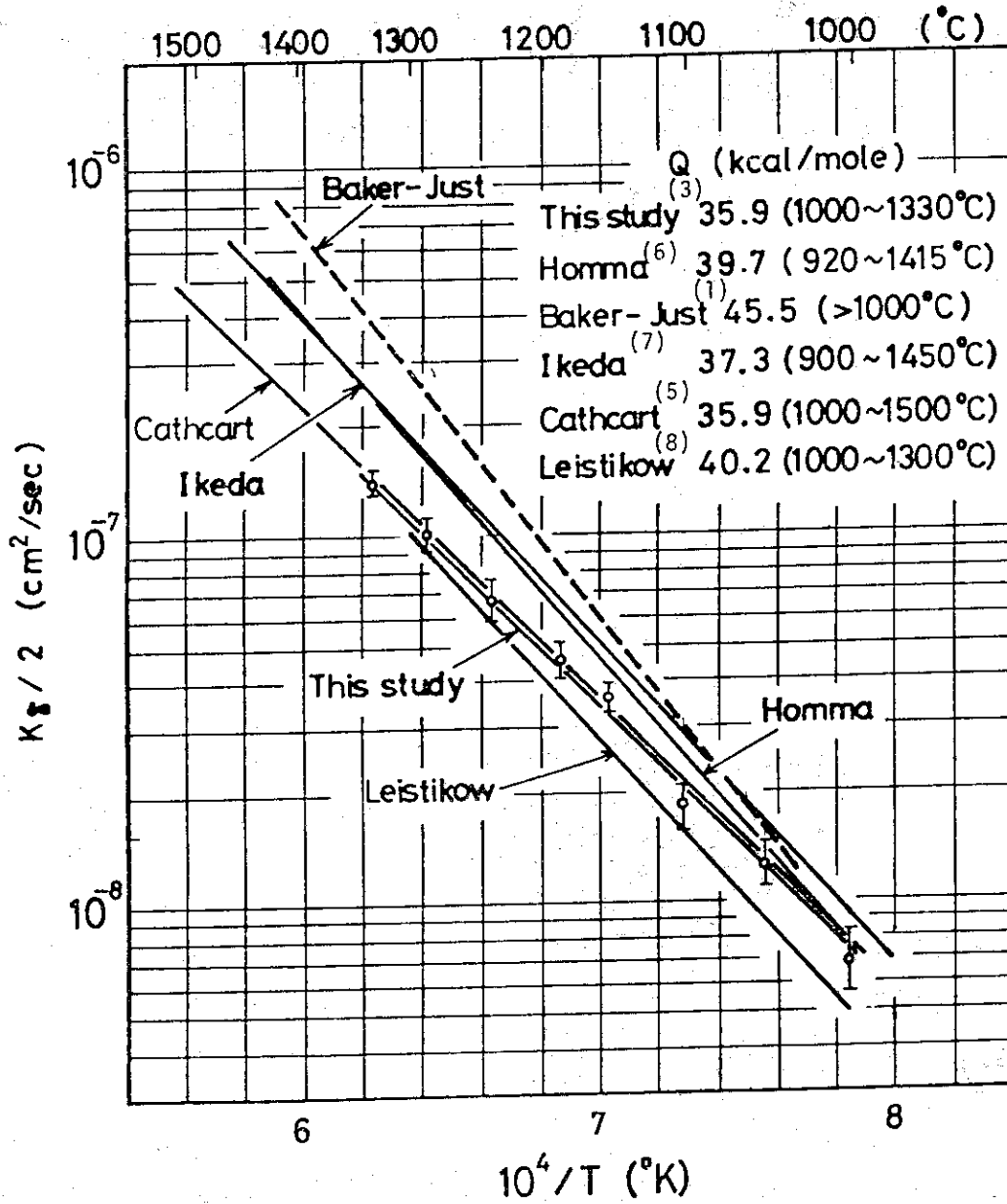


Fig. 15 Parabolic rate law constants for ZrO_2 thickness as a functions of temperature.

Table 1 Comparison measured with calculated value in thickness of oxide layer at the inner surface of burst cladding

Temperature Thickness	35 s	90 s	150 s	240 s
Measured (μm)	12.5	18.2	25.8	29.4
Calculated (μm)	9.4	15.0	19.4	24.5
Measured/Calculated	1.3	1.2	1.3	1.2

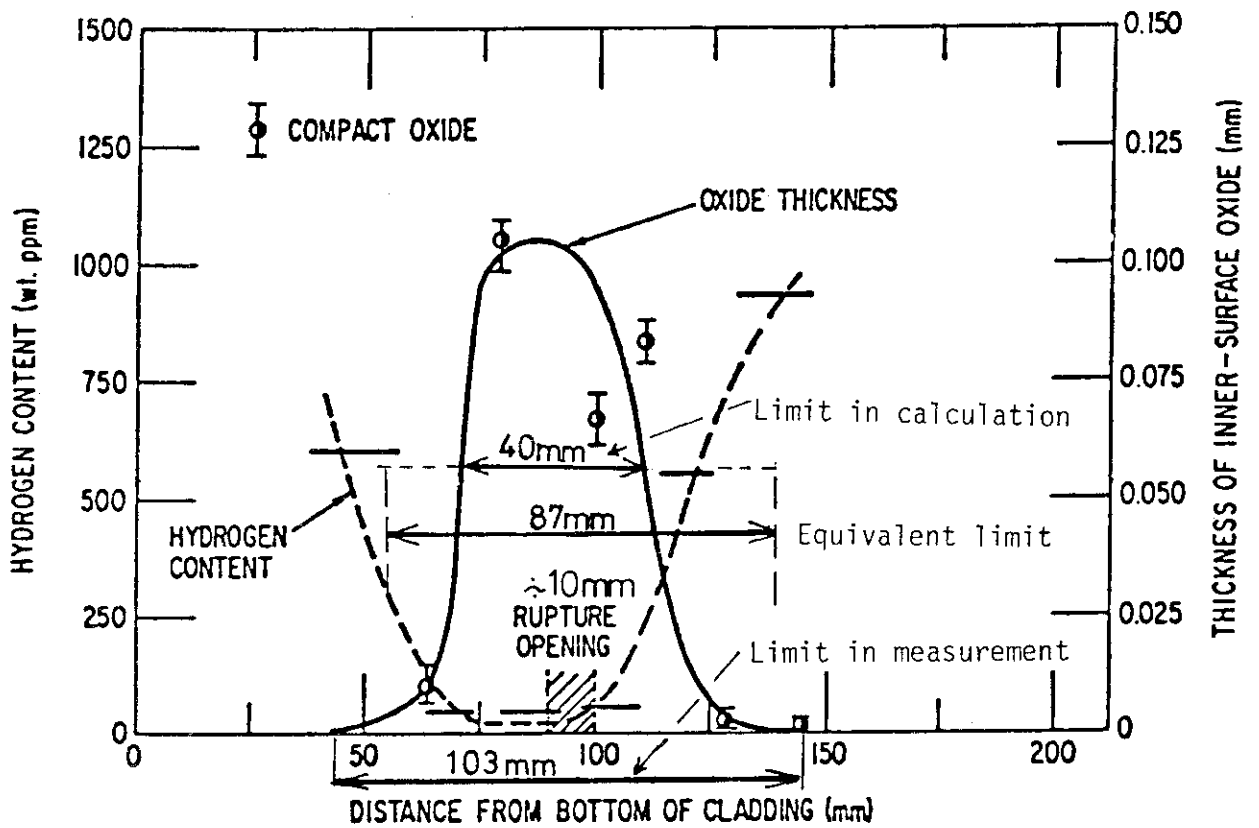


Fig. 16 Hydrogen Content and Thickness of Inner-surface Oxide Layer as a Function of Axial Distance along a Zircaloy Tube Oxidized in Steam for 0.24 ks at 1410-1580 K.

(ANL - 79 - 48) (9)

Table 2 Length of rupture opening axially in bundle-burst tests
An Example of Temperature History for Clad during a LOCA
Transient

Length (mm)	Ass. No	7806 20 kg/cm ²	7808 35 kg/cm ²	7805 50 kg/cm ²	7807 70 kg/cm ²
Maximum in Ass.		35	40	62	38
Average of Ass.		15	19	29	19
Average of interior rods		16	19	33	21
Average of exterior rods		14	18	25	17

