

JAERI-M

9 6 8 1

LOCA時内面酸化によるジルカロイ  
被覆管の脆化

—模擬燃料棒による内面酸化実験(2)—  
UO<sub>2</sub>—水蒸気反応および急冷の影響

1981年9月

上塚 寛・古田照夫・川崎 了

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.

LOCA時内面酸化によるジルカロイ被覆管の脆化  
—模擬燃料棒による内面酸化実験(2)—  
UO<sub>2</sub>—水蒸気反応および急冷の影響

日本原子力研究所東海研究所安全工学部  
上塚 寛・古田照夫・川崎 了

(1981年8月25日受理)

軽水炉のLOCA時に燃料棒が破裂した場合に生じる内面酸化によるジルカロイ被覆脆化におよぼすUO<sub>2</sub>—水蒸気反応および酸化後の急冷の影響を調べるために、UO<sub>2</sub>ペレット内蔵模擬燃料棒を用いて内面酸化実験を行った。模擬燃料棒を流速 1.6 g/cm<sup>2</sup>・minの水蒸気流中で破裂させ、900～1150°Cの各温度で4分間等温酸化した。酸化後のジルカロイ被覆脆化挙動は100°Cでのリング圧縮試験で調べた。その結果、内面酸化したジルカロイ被覆の脆化は主に吸収水素量に影響されることがわかった。

吸収水素量の分析値は最大2050 wt. ppmであり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット内蔵模擬燃料棒を用いた実験結果と定量的にほぼ一致した。又、UO<sub>2</sub>—水蒸気反応による付加的な脆化は認められなかった。従って、LOCA条件下の破裂燃料棒内におけるUO<sub>2</sub>—水蒸気反応に伴って発生する水素が被覆脆化に寄与する可能性はほとんどないと考えられる。

酸化後空冷したジルカロイ被覆と水中に急冷したジルカロイ被覆の間での脆化挙動の差はほとんど認められなかった。

Zircaloy Cladding Embrittlement due to Inner Surface Oxidation During  
a LOCA

— Inner Surface Oxidation Experiment using a Simulated Fuel Rod (2) —  
Influences of  $\text{UO}_2$ -Steam Reaction and Rapid Cooling

Hiroshi UETSUKA, Teruo FURUTA and Satoru KAWASAKI

Division of Reactor Safety, Tokai Research Establishment, JAERI

( Received August 25, 1981)

The influences of  $\text{UO}_2$ -steam reaction and rapid cooling on the embrittlement of zircaloy-4 cladding due to inner surface oxidation occurring in an LWR loss-of-coolant accident were studied using simulated fuel rod containing  $\text{UO}_2$  pellets. This simulated fuel rod was heated from outside until the isothermal oxidation temperature between 900 and 1150°C was obtained after the cladding burst. This exposed the inner surface of the cladding to the environmental atmosphere, provided by steam flowing at a constant rate of 1.6 g/cm<sup>2</sup>min. The embrittlement of the specimen due to inner surface oxidation is influenced primarily by the amount of the hydrogen absorbed by the zircaloy-4. The maximum value, 2050 wt.ppm of absorbed hydrogen agreed quantitatively with that had been analyzed in the same type experiment using simulated fuel rod containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets. Additional embrittlement of the specimen due to  $\text{UO}_2$ -steam reaction was not observed in the ring compression tests conducted at 100°C on test pieces constituted of sliced sections of oxidized specimen. The difference in embrittlement behavior between oxidized cladding cooled by air after oxidation and that quenched into water was also hardly observed.

Keywords: LOCA, Zircaloy Cladding, Tube Burst, Steam Oxidation,  
Inner Surface Oxidation, Hydrogen Absorption, Ring Compression,  
Hydrogen Embrittlement,  $\text{UO}_2$ -steam Reaction, Rapid Cooling

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実 験 .....	2
2.1 模擬燃料棒 .....	2
2.2 水蒸気中バースト実験装置および試験法 .....	2
2.3 脆化評価試験 .....	3
3. 結 果 .....	3
4. 考 察 .....	5
4.1 内面酸化による被覆脆化におよぼす $\text{UO}_2$ -水蒸気反応の影響 .....	5
4.1.1 $\text{UO}_2$ -水蒸気反応 .....	5
4.1.2 実験結果による検討 .....	6
4.2 被覆脆化挙動におよぼす急冷の影響 .....	8
5. 結 論 .....	9
謝 辞 .....	10
参考文献 .....	10

## CONTENTS

1.	Introduction	-----	1
2.	Experiments	-----	2
2.1	Simulated Fuel Rod	-----	2
2.2	Apparatus for Rod Burst Test in Steam and Experimental Method	-----	2
2.3	Experiment for Embrittlement Evaluation	-----	3
3.	Results	-----	3
4.	Discussions	-----	5
4.1	Influence of $UO_2$ -Steam Reaction on The Cladding Embrittlement due to Inner Surface Oxidation	-----	5
4.1.1	$UO_2$ -Steam Reaction	-----	5
4.1.2	Investigation by Experimental Results	-----	6
4.2	Influence of Rapid Cooling on The Cladding Embrittlement Behavior	-----	8
5.	Conclusions	-----	9
	Acknowledgement	-----	10
	References	-----	10

## 1. 緒 言

軽水炉の冷却材喪失事故（LOCA）時における燃料棒の健全性を評価することは原子炉安全性研究の中で重要な課題の一つである。

軽水炉の一次冷却系配管大破断を想定したLOCA安全解析における計算結果ではP.C.T.（Peak Clad Temperature）ノードにおける燃料被覆表面の最高温度は $1000^{\circ}\text{C}$ 程度まで上昇し、被覆の一部は非常用炉心冷却水によってクエンチされるまでの数分間、高温水蒸気雰囲気中で激しい酸化を受けると予想されている。現在稼動中の軽水炉においてはそのほとんどで燃料被覆材としてジルカロイ-2（BWR）、ジルカロイ-4（PWR）が使用されているが、ジルカロイは高温で水蒸気との反応によって酸素を吸収し、酸化が著しい場合には脆化することが多くの実験<sup>(1)~(6)</sup>によって明らかにされている。これらの実験結果に基づいて、現行のECCS性能評価のための安全評価指針では、LOCA時における燃料棒の健全性を保証するために被覆の酸化に関して上限を設定している。

この上限の酸化条件（被覆の最高温度と酸化量）は従来十分な安全余裕を含むものであると考えられていた。しかし、LOCA時に燃料被覆管が破裂した場合に生じる被覆内面の酸化挙動は被覆外面の酸化とは異なる特殊な酸化挙動であることが指摘され<sup>(7)</sup>、内面酸化による被覆管脆化挙動も検討する必要があるが生じた。そのために著者等は $\text{UO}_2$ ペレットの代りに $\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレットを内蔵した模擬燃料棒を用いて被覆管内面酸化模擬実験<sup>(8)</sup>を実施し、内面酸化が生じた場合には比較的少量の酸化でも被覆管が脆化する可能性のあること、又、脆化の主因がジルカロイ被覆中に吸収された水素による水素脆化であることを明らかにした。

ところで、 $\text{UO}_2$ も高温では水蒸気と反応し水素を発生させることが知られている<sup>(9)</sup>。従って $\text{UO}_2$ -水蒸気反応に伴って発生する水素がLOCA時の被覆管内面酸化挙動、とりわけ被覆の脆化にどの程度影響を与えるかを実験的に明らかにする必要がある。又、ジルカロイの水素脆化は結晶粒界や粒内に析出する水素化物の存在に起因し、脆化の程度は水素化物の析出形態に強く依存することが知られている<sup>(10)(11)</sup>。そして、水素化物の析出形態は熱処理の影響<sup>(12)</sup>をうけることも明らかにされているので内面酸化による被覆の脆化挙動に及ぼす冷却速度の影響についても検討する必要がある。

本研究では $\text{UO}_2$ ペレットおよび $\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレットを内蔵した模擬燃料棒を用いて被覆管内面酸化実験を行い、内面酸化後の脆化挙動の違いを調べると同時に冷却速度の違いによる脆化挙動の差異についても検討を加えた。

## 2. 実 験

### 2.1 模擬燃料棒

実験に用いた試料はPWR用ジルカロイ-4被覆管(外径10.75mm, 内径9.30mm)である。その組成を表1に示す。このジルカロイ-4管から図1に模式的に示す模擬燃料棒を製作し実験に供した。模擬燃料棒の被覆管長さは200mm, 被覆管内部には $Al_2O_3$ ペレット又は $UO_2$ ペレット(外径9.0mm, 長さ10.0mm)を充填した。模擬燃料棒を所定の等温酸化温度に至る昇温中に破裂させるために被覆内部にアルゴンガスを充填した。充填圧力は20~50kg/cm<sup>2</sup>とした。又, 模擬燃料棒内空隙容積は約1.4ccである。

### 2.2 水蒸気中バースト実験装置および試験法

水蒸気流中バースト実験装置の模式図を図2に示す。本装置は赤外線瞬間加熱装置(赤外線ゴールドイメージ炉本体, トランス, SCR温度制御器, 温度プログラムユニット)および水蒸気発生装置から構成される。実験では, 模擬燃料棒を赤外炉中心にセットし, 水蒸気流中で急速加熱し破裂させ等温酸化を行ったが, 被覆表面温度測定および赤外炉温度制御のために模擬燃料棒軸方向中心位置に二組の熱電対(Pt-Pt/13%Rh, 0.3mm $\phi$ )をスポット溶接している。赤外炉の昇温および等温保持は予めプログラム設定した。本実験における燃料棒表面の温度履歴を模式的に図3に示す。模擬燃料棒は約1分間で900~1150°Cの所定温度まで昇温させた。昇温中約850~920°Cで破裂した。破裂後は被覆内面も破裂開口から侵入した水蒸気によって酸化されることになる。所定の等温酸化温度までの平均昇温速度は約15~20°C/秒であった。等温酸化時における模擬燃料棒の軸方向温度分布を調べるために, 軸方向中心位置と中心位置から上下に60mm離れた位置の3点に熱電対をスポット溶接し, 中心位置温度を1000~1100°Cの温度範囲中の一定温度に保持して温度測定した。その結果, 3点の熱電対の指示温度の違いは最高で約20°Cであった。900~1150°Cの所定温度で4分間等温酸化した後, 模擬燃料棒を速やかに炉外に取り出し空冷あるいは水冷した。空冷の場合の冷却速度は保持温度から700°Cまでの温度域で15°C/秒以上, 保持温度から500°Cまでの平均では約6~7°C/秒であった。一方, 水冷の場合には保持温度から水冷直前の温度(~900°C)までの平均冷却速度は約25°C/秒であり, 水中における急冷時の冷却速度は1000°C/秒程度であった。但し, 熱電対は模擬燃料棒外表面に溶接してあるため, 測定した結果は被覆全体の平均冷却速度よりも大き目になっていると考えられる。本実験における等温酸化中の水蒸気流量<sup>\*</sup>(steam flow rate)は1.60g/cm<sup>2</sup>・minであった。

\* 水蒸気流速(m/sec)で表現するのが一般的であるが, 平均的な流速の測定が困難であるので便宜上, 単位面積・単位時間あたりの流量(g/cm<sup>2</sup>・min)で表わす。



### 2.3 脆化評価試験

所定の条件で酸化させた模擬燃料棒を精密切断機によって図4に模式的に示すように長さ15 mmのリング状試片に切断した。切断個数は1燃料棒あたり9個である。

切断に際しては被覆管に無理な力が加わらないように注意した。酸化後の模擬燃料棒の延性は切り出したリング状試片を100°Cで圧縮試験し、その際の圧縮変位量によって評価した。具体的には図5に模式的に示すように、荷重-変位曲線で荷重が最大荷重を経てその80%に低下するまでの変位 ( $d_{0.8}$ ) で評価した。リング圧縮試験にはインストロン万能試験機を用い、圧縮速度は20 mm/minとした。又、破裂開口を含むリング状試片は圧縮試験の際に、破裂開口面が圧縮方向と平行になるようにセットした。一部の模擬燃料棒については圧縮破壊したリング状試片の破片(約5 mm角)をガス分析し、吸収水素量を測定した。

## 3. 結 果

今回の実験で得られた結果の一部を表2と表3にまとめて示す。表2には実験した18本の模擬燃料棒について実験条件(酸化温度、保持時間、水蒸気流量)および実験結果のうち破裂開口部面積、更に各模擬燃料棒から切り出したリング状試片の圧縮変位量 ( $d_{0.8}$ ) を示してある。圧縮変位量は破裂開口部からの距離(破裂開口中心と切り出した各リング状試片の中心位置との距離)で整理して示している。すなわち、破裂開口からの距離が「0」であれば、それは破裂開口を含むリング状試片であり、「-30」であればそのリング状試片の中心が破裂開口中心から下方へ30 mm離れていることを意味する。又、圧縮変位量が5 mm以上であった場合にはすべて5.0と表示している。Rod No.140, 142, 143, 144, 145, 158の6本の模擬燃料棒は $Al_2O_3$ ペレットを内蔵したタイプであり、他の12本は $UO_2$ ペレットを内蔵したタイプである。又、Rod No.7~13の6本は等温酸化後水中に急冷し、他は空冷した。

破裂開口部面積は最小で1.4 mm<sup>2</sup>、最大で5.3 mm<sup>2</sup>であり、多くは2~3 mm<sup>2</sup>である。水素分析は $UO_2$ を内蔵した模擬燃料棒のうち等温酸化後空冷した6本について行った。その結果を表3に示す。水素分析値は表2における変位量と同様に破裂開口中心からの距離で整理して示している。又、各分析値の下に同一試片についての圧縮変位量も示す。吸収水素量の分析値は同一の模擬燃料棒でも分析した試片の位置の違いによって大幅に異っている。又、圧縮変位量と吸収水素量は極めて良く対応している。

図6に、900~1150°Cの各温度で4分間等温酸化後空冷した $Al_2O_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒について、圧縮試験における変位量を破裂開口部からの距離との関係で示す。900°Cで酸化した試片では、延性の低下はほとんど見られない。しかし、950°Cで酸化した試片では、破裂開口から上下に30~45 mm離れた位置の圧縮変位量が1.3~2.3 mmであり、明らかな延性の低下が見られる。又、990°Cの場合、破裂開口から上方に30~60 mm離れた位置での変位量は1.0 mm程度にすぎない。酸化温度が1050°C以上である場合の延性低下は更に

### 2.3 脆化評価試験

所定の条件で酸化させた模擬燃料棒を精密切断機によって図4に模式的に示すように長さ15 mmのリング状試片に切断した。切断個数は1燃料棒あたり9個である。

切断に際しては被覆管に無理な力が加わらないように注意した。酸化後の模擬燃料棒の延性は切り出したリング状試片を100°Cで圧縮試験し、その際の圧縮変位量によって評価した。具体的には図5に模式的に示すように、荷重-変位曲線で荷重が最大荷重を経てその80%に低下するまでの変位( $d_{0.8}$ )で評価した。リング圧縮試験にはインストロン万能試験機を用い、圧縮速度は20 mm/minとした。又、破裂開口を含むリング状試片は圧縮試験の際に、破裂開口面が圧縮方向と平行になるようにセットした。一部の模擬燃料棒については圧縮破壊したリング状試片の破片(約5 mm角)をガス分析し、吸収水素量を測定した。

## 3. 結 果

今回の実験で得られた結果の一部を表2と表3にまとめて示す。表2には実験した18本の模擬燃料棒について実験条件(酸化温度、保持時間、水蒸気流量)および実験結果のうち破裂開口部面積、更に各模擬燃料棒から切り出したリング状試片の圧縮変位量( $d_{0.8}$ )を示している。圧縮変位量は破裂開口部からの距離(破裂開口中心と切り出した各リング状試片の中心位置との距離)で整理して示している。すなわち、破裂開口からの距離が「0」であれば、それは破裂開口を含むリング状試片であり、「-30」であればそのリング状試片の中心が破裂開口中心から下方へ30 mm離れていることを意味する。又、圧縮変位量が5 mm以上であった場合にはすべて5.0と表示している。Rod No.140, 142, 143, 144, 145, 158の6本の模擬燃料棒は $Al_2O_3$ ペレットを内蔵したタイプであり、他の12本は $UO_2$ ペレットを内蔵したタイプである。又、Rod No.7~13の6本は等温酸化後水中に急冷し、他は空冷した。

破裂開口部面積は最小で1.4 mm<sup>2</sup>、最大で5.3 mm<sup>2</sup>であり、多くは2~3 mm<sup>2</sup>である。水素分析は $UO_2$ を内蔵した模擬燃料棒のうち等温酸化後空冷した6本について行った。その結果を表3に示す。水素分析値は表2における変位量と同様に破裂開口中心からの距離で整理して示している。又、各分析値の下に同一試片についての圧縮変位量も示す。吸収水素量の分析値は同一の模擬燃料棒でも分析した試片の位置の違いによって大幅に異っている。又、圧縮変位量と吸収水素量は極めて良く対応している。

図6に、900~1150°Cの各温度で4分間等温酸化後空冷した $Al_2O_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒について、圧縮試験における変位量を破裂開口部からの距離との関係で示す。900°Cで酸化した試片では、延性の低下はほとんど見られない。しかし、950°Cで酸化した試片では、破裂開口から上下に30~45 mm離れた位置の圧縮変位量が1.3~2.3 mmであり、明らかな延性の低下が見られる。又、990°Cの場合、破裂開口から上方に30~60 mm離れた位置での変位量は1.0 mm程度にすぎない。酸化温度が1050°C以上である場合の延性低下は更に

顕著である。特に破裂開口から15～45 mm離れた位置では著しい脆化（圧縮変位量が0.5 mm以下）が認められる。又、軸方向における脆化あるいは延性低下の様相は破裂開口部を中心としてその上下でほぼ対称であり、最大の脆化や延性低下が見られるのは多くの場合破裂開口から上下に30 mm離れた位置である。

図7に、900～1142°Cの各温度で4分間等温酸化後空冷したUO<sub>2</sub>ペレット内蔵模擬燃料棒について、圧縮試験における変位量を破裂開口部からの距離との関係で示す。図6で示したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット内蔵模擬燃料棒の場合と同様、900°Cで酸化した試片では延性の低下はほとんど見られない。しかし、950°C、1000°Cで酸化した試片は、破裂開口から下方へ30 mmあるいは上方へ45 mm離れた位置で1.4～2.4 mmという変位量の最小値を示し、明らかに延性が低下していると言える。又、酸化温度が1050°C、1097°C、1142°Cの場合には0.5 mm以下の極めて小さな変位量を示す位置があり、著しく脆化している。しかも著しい脆化を示す位置は酸化温度が高温であるほど多い。各模擬燃料棒について最大の脆化や延性低下が見られるのは破裂開口から上下に30～45 mm離れた位置である。又、各燃料棒の軸方向における脆化や延性低下の様相は破裂開口部を中心としてその上下でほぼ対称である。これらの結果はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット内蔵模擬燃料棒の試験結果と良く一致している。

図8には、900～1150°Cの各温度で4分間等温酸化した後、水中で急冷したUO<sub>2</sub>ペレット内蔵模擬燃料棒についての圧縮試験結果を図6、7と同様に示す。900°Cで酸化した試片では、空冷の場合と同様に延性の低下はほとんど見られない。酸化温度が950°C、1000°Cである場合、破裂開口の上方約30～45 mmの位置での圧縮変位量（ $d_{0.8}$ ）は2.4～3.1 mmであり延性の低下が見られるが、延性低下の程度は空冷の場合（ $d_{0.8} = 1.4 \sim 2.4$  mm）に比較するとやや小さい。しかし、酸化温度が1050°C、1100°C、1150°Cと更に高温である場合には、0.1～0.2 mmという極めて小さな変位量しか示さない位置があり、これらの試片は著しく脆化していると言える。又、著しい脆化を示す位置は酸化温度が高温であるほど多い。酸化した模擬燃料棒の圧縮試験において顕著な脆化や延性低下が認められるのは破裂開口から上下に30～45 mm離れた位置である。又、軸方向における脆化や延性低下の様相は破裂開口を中心としてその上下でほぼ対称であるが、脆化あるいは延性低下を示す範囲は破裂開口の上方側の方がやや広い。これらの結果は酸化後急冷した模擬燃料棒の圧縮試験結果と良く一致している。

## 4. 考 察

4.1 内面酸化による被覆脆化におよぼす  $\text{UO}_2$ -水蒸気反応の影響4.1.1  $\text{UO}_2$ -水蒸気反応

水蒸気中における  $\text{UO}_2$  の酸化速度式は  $900 \sim 1835^\circ\text{C}$  の温度範囲で次のように報告され<sup>(9)</sup>ている。

$$w^2/t = 8.4 \times 10^4 \exp[(-48000 \pm 1900)/RT] \text{ m}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \quad (1)$$

$w$  : 単位面積あたりの重量増 (mg/cm<sup>2</sup>)  
 $t$  : 酸化時間 (sec.)  
 $R$  : 気体定数 (cal/mol·K)  
 $T$  : 酸化温度 (K)

又、川崎等<sup>(6)</sup>は水蒸気中におけるジルカロイ-4 の酸化速度式を  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  の温度範囲で次のように報告している。

$$w^2/t = 0.468 \exp(-40710/RT) \text{ g}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \quad (2)$$

上記(1), (2)式によって、 $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$  の各温度でジルカロイ-4 および  $\text{UO}_2$  を4分間等温酸化した場合の酸化重量増を計算した結果を表4に示す。この結果から、 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  の温度範囲における  $\text{UO}_2$ -水蒸気反応による重量増加はジルカロイ-4 水蒸気反応による重量増加の約10%であることがわかる。従って、水蒸気反応に伴う発生水素量も10%程度ということになる。

一方、熱力学的に考察すると LOCA 条件下における  $\text{UO}_2$ -水蒸気反応はほとんど生じないと結論される。U-O系には20を超える化合物があると言われているが、それらの中で熱力学的に安定な相は  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$  の4相である。又、軽水炉燃料として用いられる二酸化ウランはO/U比が2の化学量論的な化合物  $\text{UO}_2$  ではなくて超化学量論的な  $\text{UO}_{2+x}$  (例えば  $\text{UO}_{2.02}$ ) である。従って、燃料棒の被覆- $\text{UO}_2$  ペレット間のギャップにおける  $\text{UO}_2$  の水蒸気反応は熱力学的には  $\langle \text{UO}_{2+x} \rangle \rightarrow \langle \text{U}_4\text{O}_9 \rangle$  の平衡を考慮することによって計算される。水蒸気中におけるこの2相の間の平衡に対する酸素ポテンシャルは水蒸気の状態すなわち水蒸気と水素の分圧比 ( $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ) によって支配され、次のように定義される。<sup>(13)</sup>

$$\mu_{\text{O}_2} \text{ (J/mol)} = -483000 + 88.78T + 38.29 \cdot T \cdot \log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) \quad (3)$$

(3)式によって、 $T=1273\text{K}$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) で  $\mu_{\text{O}_2}$  が  $\langle \text{UO}_{2+x} \rangle$  平衡を超えて  $\langle \text{U}_4\text{O}_9 \rangle$  を形成するための分圧条件を計算すると、( $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ )  $> 2.0 \times 10^3$  となる。 $\langle \text{UO}_{2+x} \rangle$  が ( $\text{H}_2\text{O}$ ) によって酸化されると ( $\text{H}_2$ ) が発生し、( $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ) 比は減少する。 $T=1273\text{K}$  で酸化を進行させるための分圧条件が成立しないようにするには僅かの ( $\text{H}_2$ ) が発生すれ

ばよいことになるので有限の ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の供給に対しては反応が停止することになる。又、LOCAで問題となる  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  という酸化温度条件に対するこの分圧条件は、 $4.6 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^2$  の範囲であり、いずれの場合にも雰囲気のごとく水蒸気で占められる条件でなければ酸化反応は進行しないことになる。

以上の計算は単純に  $\langle \text{UO}_{2+x} \rangle$  相と安定な  $\text{U}_4\text{O}_9$  相との平衡のみを熱力学的に考察したものである。しかし、実際には  $\text{UO}_{2+x_1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_{2+x_2} + \text{H}_2$  ( $x_1 < x_2 < 0.25$ ;  $\text{U}_4\text{O}_9$  の O/U 比は 2.25) という反応が生じるはずである。ただ、この反応について同様の熱力学的考察を行うことは  $x_1, x_2$  の値が特定できないから不可能である。しかし、 $\langle \text{UO}_{2+x_1} \rangle$  と  $\langle \text{UO}_{2+x_2} \rangle$  の間の平衡に対する酸素ポテンシャルも ( $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ) 比に支配されると考えられ、水素がある程度の割合で存在するような条件下での反応速度は小さいと予想できよう。しかも、前報<sup>(8)</sup>で明らかにしたように、破裂被覆内面でジルカロイ-水蒸気反応に伴って発生する水素が燃料棒外へ流出することはほとんどなく、被覆内面の酸化反応が生じている間は雰囲気のある程度の割合を水素が占めていると考えられる。

(1)式で示される水蒸気中における  $\text{UO}_2$  の酸化反応速度は水蒸気流中における実験、すなわち、( $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ) 比が大きく酸素ポテンシャルも相対的に大きい条件で得られた結果である。従って、酸素ポテンシャルがより小さいLOCA時の破裂燃料棒内における  $\text{UO}_2$ -水蒸気反応に伴って発生する水素の量はジルカロイ-水蒸気反応に伴う発生量に比較すると実質的には無視できる程度のものであろう。

#### 4.1.2 実験結果による検討

図9に  $1097^\circ\text{C}$  で4分間等温酸化した後空冷した  $\text{UO}_2$  ペレット内蔵模擬燃料棒について、 $100^\circ\text{C}$  のリング圧縮試験における変位量と吸収水素量を破裂開口からの距離との関係で示す。破裂開口から上下に  $30 \sim 45 \text{ mm}$  離れた位置での変位量は  $0.5 \text{ mm}$  以下であり、この位置での脆化は著しい。又、これら脆化の著しい位置における吸収水素量はいずれも  $500 \text{ wt. ppm}$  以上である。従って、変位量と吸収水素量は極めて良く対応していると言える。

$900 \sim 1142^\circ\text{C}$  の各温度で4分間等温酸化した後空冷した6本の  $\text{UO}_2$  ペレット内蔵模擬燃料棒について、 $100^\circ\text{C}$  での圧縮試験における変位量と吸収水素量の関係を図10に示す。吸収水素量が約  $500 \text{ wt. ppm}$  までの範囲では、データのバラツキは大きいものの、吸収水素量が多くなるほどリング圧縮試験における変位量は小さくなる傾向がある。一方、吸収水素量がそれ以上の値である場合には、変位量の位はすべて  $1.0 \text{ mm}$  以下であり、しかもその多くは  $0.5 \text{ mm}$  以下の極めて小さな値でしかない。

図9, 10で示した結果、すなわち内面酸化したジルカロイ被覆管のリング圧縮試験で示される被覆脆化がジルカロイ中に吸収される水素の量と良く対応しているという傾向は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ペレット内蔵模擬燃料棒による同一の試験<sup>(8)</sup>で得られた結果と一致している。又、本実験における酸化被覆管中の水素量の分析値は  $10 \sim 2050 \text{ wt. ppm}$  の範囲にあり、この値は酸化温度や水素分析試片を採取した被覆管の軸方向位置の違いにより異なる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ペレット内蔵模擬燃料棒を  $962 \sim 1167^\circ\text{C}$  の各温度で4分間等温酸化した場合の分析値は  $10 \sim 2280 \text{ wt. ppm}$  であった。従って、吸収水素量の分析値は定量的にはほぼ一致していると言え

る。

著者等は、燃料被覆管が破裂し被覆の内面酸化が生じた場合には比較的少量の酸化でも被覆管が脆化する可能性があること、そしてこの脆化がジルカロイ被覆中に吸収された水素による水素脆化であることを既に明らかにした。内面酸化に伴って被覆内面で多量の水素が吸収されるのは、破裂した燃料棒内部の雰囲気<sup>(14)</sup>が外部と異なり滞留水蒸気状態であり、ジルコニウム水蒸気反応 ( $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$ )<sup>(15)</sup>に伴って発生する水素が雰囲気から除去され難く、雰囲気中の水素濃度が高まり、水素が吸収され易くなるためであると考えられる。このような考え方の妥当性は滞留水蒸気中および水素/水蒸気混合雰囲気中のジルカロイ酸化実験によって確認している。

従って、 $UO_2$ -水蒸気反応に伴って無視できない量の水素が発生するのであれば $UO_2$ ペレットの存在は内面酸化挙動とりわけジルカロイ被覆に吸収される水素量に影響を与えられ<sup>(16)</sup>るが、 $Al_2O_3$ ペレットを内蔵した場合と比べて明らかな吸収水素量の差異は認められない。このことは $UO_2$ -水蒸気反応速度による発生水素量の検討結果とも一致している。

従って、破裂被覆内面で $UO_2$ -水蒸気反応が生じ、それに伴って水素が発生したとしてもその量は無視できる程度のものであると考えられる。

図11は、破裂後内面酸化させた $UO_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒と $Al_2O_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒の圧縮試験結果を酸化温度毎に対比させて示す脆化領域比較図である。対比させている6組の試片の酸化温度 ( $900^\circ C$ ,  $950^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1050^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ ) は必ずしも同一ではない (例えば $UO_2$ :  $1100^\circ C$  に対し $Al_2O_3$ :  $1097^\circ C$ , 表2参照)。しかし、その差は最大でも $10^\circ C$ であるので、酸化温度を同一と見なして脆化の様相を比較することは妥当であろう。各酸化燃料棒の脆化位置と脆化程度をわかり易く示すために、図中ではリング圧縮試験の変位量を便宜上4つのランクに分類して表示している。すなわち、 $0 \sim 0.5 \text{ mm}$  (■: 著しい脆化),  $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$  (▨: 脆化),  $1.0 \sim 3.0$  (□: 明らかな延性低下),  $3.0 \sim$  (□: 延性低下ほとんどなし) である。これらの中で著しい脆化と分類した圧縮変位量の範囲 ( $0 \sim 0.5 \text{ mm}$ ) は従来Zero-Ductilityと分類されているものであり、リング圧縮試験でリング試片がほとんど塑性変形することなく破壊する状態に対応するものである。

$900^\circ C$ で酸化した試片ではいずれの場合にも延性の低下は認められない。又、酸化温度 $950^\circ C$ でも、 $UO_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒の延性低下位置は3ヶ所、 $Al_2O_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒では4ヶ所であり、脆化の程度、脆化の範囲ともほとんど差はない。酸化温度が $1000^\circ C$ である場合、 $UO_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒では変位量 $1.0 \text{ mm}$ 以下の脆化位置は認められず明らかな延性低下位置が4ヶ所で見られる程度であるのに対し、 $Al_2O_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒では変位量 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ の脆化位置が3ヶ所あり、脆化程度が大きく脆化範囲も広い。酸化温度が $1050^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ の場合にはいずれの酸化試片でも変位量が $0 \sim 0.5 \text{ mm}$ という著しい脆化を示す位置のあることが認められる。従って、 $UO_2$ ペレットを内蔵した状態で内面酸化反応を生じさせたことによるジルカロイ被覆脆化の促進は、脆化の程度をリング圧縮試験で評価する限りにおいては認められないと言える。

以上の考察から、破裂被覆内面における $UO_2$ -水蒸気反応はLOCAで問題となる酸化温度領域に関してはほとんど生じないと考えられる。又、 $UO_2$ -水蒸気反応が生じたとしても、そ

れが内面酸化によるジルカロイ被覆脆化に付加的な脆化を与える可能性はないと結論できる。

#### 4.2 被覆脆化挙動におよぼす急冷の影響

ジルコニウムの $\alpha$  (h.c.p.)  $\rightarrow$   $\beta$  (b.c.c.) 変態温度は $862^{\circ}\text{C}$ であるが、不純物元素として酸素を $700 \sim 1600$  wt. ppm含有するジルカロイ-2やジルカロイ-4は約 $810 \sim 960^{\circ}\text{C}$ <sup>(17)</sup>の温度範囲で $\alpha$ 相と $\beta$ 相の2相を有する。 $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ 変態温度以上でジルカロイを水蒸気と反応させると、その金属組織は表層から順に $\text{ZrO}_2$ 層、酸素安定化 $\alpha$ -Zr中間層、 $\beta$ -Zr層となり、 $\beta$ -Zrは冷却過程で板状や針状の $\alpha'$ 相(prior- $\beta$ 相)に変態する。 $\text{ZrO}_2$ と酸素安定化 $\alpha$ -Zrはそれ自体が脆性であるため酸化ジルカロイの機械的性質とりわけ延性は $\alpha'$ 相の性質に左右される。

Chung等は $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ 変態温度以上の温度で水蒸気によって酸化したジルカロイの機械的性質(延性、衝撃破壊特性)が $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態温度領域での冷却速度に影響されると報告している。彼等はその原因として、slow cooling ( $\leq 10\text{K/s}$ )では冷却過程におけるジルカロイ中の酸素の再分布の程度が大きいのに対し、high cooling rates ( $\geq 100\text{K/s}$ )ではそれが極めて小さいため $\alpha'$ 相のマイクロ組織が変化することを挙げている。 $\beta \rightarrow \alpha'$ 変態温度領域での冷却速度が速いほど板状 $\alpha'$ 相結晶粒の幅が小さくなることはWoo等<sup>(20)</sup>やSawatzky等<sup>(21)</sup>によって報告されている。

Chung等<sup>(18)</sup>は冷却速度の違いによる機械的性質の差を示すために、等温酸化(酸化温度： $1477\text{K}$ 、 $1588\text{K}$ )した後、 $\sim 5\text{K/s}$ および $\sim 100\text{K/s}$ の二通りの冷却速度で冷却したジルカロイ試片のリング圧縮試験における変位量を残存 $\alpha'$ 相厚さとの関係で整理しているが、その差は小さい。しかも圧縮変位量が約 $1.0\text{mm}$ 以下の脆化領域においては、その差はほとんどない。従って、水素吸収を伴わない水蒸気酸化によるジルカロイの脆化挙動におよぼす冷却速度の影響は実質的にはほとんどないと考えられる。

一方、既に述べたように内面酸化が生じた場合のジルカロイ被覆の脆化はジルカロイ中に吸収される多量の水素による水素脆化である。ジルカロイの水素脆化は結晶粒界や粒内に析出する水素化物の存在に起因し、脆化の程度は水素の析出形態に強く依存することが知られている。又、水素化物の析出形態は熱処理に影響されることが知られている。従って、内面酸化が生じた場合のジルカロイ被覆の脆化挙動に冷却速度がどの程度影響するかという問題は $\alpha'$ 相自体のマイクロ組織変化に基づく上記の議論とは本質的に異なる問題であり、実験的に明らかにされる必要がある。

図12に、酸化後空冷した $\text{UO}_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒の圧縮試験結果と酸化後急冷した $\text{UO}_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒の圧縮試験結果を酸化温度毎に対比させて示す。

各酸化燃料棒の脆化位置と脆化程度をわかり易く示すために、図10の場合と同様にリング圧縮試験の変位量を便宜上4つのランクに分類して表示している。酸化後空冷した試片では、酸化温度が $900^{\circ}\text{C}$ の場合、延性の低下は認められない。又、 $950^{\circ}\text{C}$ では変位量 $1.0 \sim 3.0\text{mm}$ の位置が3ヶ所、 $1000^{\circ}\text{C}$ では4ヶ所あり明らかな延性の低下が見られる。酸化温度が $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$ 、 $1150^{\circ}\text{C}$ の場合には、いずれの酸化試片でも変位量が $0 \sim 0.5\text{mm}$

という著しい脆化が認められ、脆化位置は酸化温度が高温であるほど多い。一方、酸化後急冷した試片では、酸化温度が $900^{\circ}\text{C}$ 、 $950^{\circ}\text{C}$ の場合、変位量が $3.0\text{ mm}$ 以下の位置は認められず、 $1000^{\circ}\text{C}$ の場合にも変位量が $1.0\sim 3.0\text{ mm}$ という延性低下位置は1ヶ所しかない。しかし、 $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$ 、 $1150^{\circ}\text{C}$ で酸化した試片では空冷の場合と同様、変位量が $0\sim 0.5\text{ mm}$ という著しい脆化が認められ、脆化位置は酸化温度が高温であるほど多い。

$950^{\circ}\text{C}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$ で酸化した試片の比較においては、延性低下の程度に若干の違いが認められる。しかし、変位量 $1.0\text{ mm}$ 以下の脆化が見られるのは空冷した試片でも急冷した試片でも酸化温度が $1050^{\circ}\text{C}$ 以上の場合に限られており、脆化をリング圧縮変位量で評価する限りにおいては、内面酸化を生じたジルカロイ被覆の脆化挙動に対して酸化後の冷却速度はほとんど影響しないと考えられる。

比較的低温におけるジルコニウム中の水素の固溶度は非常に小さく( $300^{\circ}\text{C}$ で $65\sim 70\text{ wt. ppm}$ )、固溶限以上に吸収された水素は水水中への急冷のように冷却速度が非常に速い場合(22)(23)にでも冷却過程で析出(23)することが知られている。

一方、著者等は内面酸化に伴って $700\text{ wt. ppm}$ の水素を吸収したジルカロイ試片を透過電顕で観察し、 $\alpha'$ 相結晶粒界近傍に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の水素化物と見られる微細な析出物が析出していることを確かめた。その試片は酸化後空冷したものである。このことは $\beta$ 相温度領域からの冷却過程で $\alpha'$ 相中に析出する水素化物の大きさは、冷却速度が比較的遅い場合にでも極めて小さいことを示している。

従って、本実験において空冷試片と急冷試片の脆化挙動に差が見られないのは、冷却過程で $\alpha'$ 相中に析出した水素化物の析出形態に大きな違いがないためであろう。

## 5. 結 論

軽水炉のLOCA時に燃料棒が破裂した場合に生じる内面酸化によるジルカロイ被覆脆化におよぼす $\text{UO}_2$ -水蒸気反応および酸化後の急冷の影響を調べるために、 $\text{UO}_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒を用いて水蒸気流中破裂・酸化実験を行なった。等温酸化温度 $900\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、酸化時間4分という条件に対して以下の結論が得られた。

- (1) 内面酸化したジルカロイ被覆の脆化は被覆中に吸収された水素による水素脆化である。
- (2) 吸収水素量の分析値は最大 $2050\text{ wt. ppm}$ であり、この値は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒破裂・酸化実験の結果と定量的に一致している。
- (3) 酸化ジルカロイ被覆の脆化の程度を $100^{\circ}\text{C}$ でのリング圧縮試験における変位量で評価した結果、 $\text{UO}_2$ -水蒸気反応による付加的な脆化は認められなかった。
- (4) LOCA条件下の破裂燃料棒内における $\text{UO}_2$ -水蒸気反応に伴って発生する水素の量はジルカロイ-水蒸気反応に伴って発生する量より著しく少ない。
- (5) 酸化後空冷したジルカロイ被覆と水中に急冷したジルカロイ被覆の間での脆化挙動の差はほとんど認められなかった。



という著しい脆化が認められ、脆化位置は酸化温度が高温であるほど多い。一方、酸化後急冷した試片では、酸化温度が $900^{\circ}\text{C}$ 、 $950^{\circ}\text{C}$ の場合、変位量が $3.0\text{ mm}$ 以下の位置は認められず、 $1000^{\circ}\text{C}$ の場合にも変位量が $1.0\sim 3.0\text{ mm}$ という延性低下位置は1ヶ所しかない。しかし、 $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$ 、 $1150^{\circ}\text{C}$ で酸化した試片では空冷の場合と同様、変位量が $0\sim 0.5\text{ mm}$ という著しい脆化が認められ、脆化位置は酸化温度が高温であるほど多い。

$950^{\circ}\text{C}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$ で酸化した試片の比較においては、延性低下の程度に若干の違いが認められる。しかし、変位量 $1.0\text{ mm}$ 以下の脆化が見られるのは空冷した試片でも急冷した試片でも酸化温度が $1050^{\circ}\text{C}$ 以上の場合に限られており、脆化をリング圧縮変位量で評価する限りにおいては、内面酸化を生じたジルカロイ被覆の脆化挙動に対して酸化後の冷却速度はほとんど影響しないと考えられる。

比較的低温におけるジルコニウム中の水素の固溶度は非常に小さく<sup>(22)(23)</sup> ( $300^{\circ}\text{C}$ で $65\sim 70\text{ wt. ppm}$ )、固溶限以上に吸収された水素は氷水中への急冷のように冷却速度が非常に速い場合<sup>(23)</sup>にでも冷却過程で析出<sup>(8)</sup>することが知られている。

一方、著者等は内面酸化に伴って $700\text{ wt. ppm}$ の水素を吸収したジルカロイ試片を透過電顕で観察し、 $\alpha'$ 相結晶粒界近傍に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の水素化物と見られる微細な析出物が析出していることを確かめた。その試片は酸化後空冷したものである。このことは $\beta$ 相温度領域からの冷却過程で $\alpha'$ 相中に析出する水素化物の大きさは、冷却速度が比較的遅い場合にでも極めて小さいことを示している。

従って、本実験において空冷試片と急冷試片の脆化挙動に差が見られないのは、冷却過程で $\alpha'$ 相中に析出した水素化物の析出形態に大きな違いがないためであろう。

## 5. 結 論

軽水炉のLOCA時に燃料棒が破裂した場合に生じる内面酸化によるジルカロイ被覆脆化におよぼす $\text{UO}_2$ -水蒸気反応および酸化後の急冷の影響を調べるために、 $\text{UO}_2$ ペレット内蔵模擬燃料棒を用いて水蒸気流中破裂・酸化実験を行なった。等温酸化温度 $900\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、酸化時間4分という条件に対して以下の結論が得られた。

- (1) 内面酸化したジルカロイ被覆の脆化は被覆中に吸収された水素による水素脆化である。
- (2) 吸収水素量の分析値は最大 $2050\text{ wt. ppm}$ であり、この値は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレット内蔵模擬燃料棒破裂・酸化実験の結果と定量的に一致している。
- (3) 酸化ジルカロイ被覆の脆化の程度を $100^{\circ}\text{C}$ でのリング圧縮試験における変位量で評価した結果、 $\text{UO}_2$ -水蒸気反応による付加的な脆化は認められなかった。
- (4) LOCA条件下の破裂燃料棒内における $\text{UO}_2$ -水蒸気反応に伴って発生する水素の量はジルカロイ-水蒸気反応に伴って発生する量より著しく少ない。
- (5) 酸化後空冷したジルカロイ被覆と水中に急冷したジルカロイ被覆の間での脆化挙動の差はほとんど認められなかった。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、酸化ジルカロイ中の水素量を分析して下さった分析センター・星野昭氏と磯修一氏に、又、模擬燃料棒製作に協力していただいた工作課・菊地泰二氏に心から感謝します。

## 参 考 文 献

- (1) Hobson, D.O. and Rittenhouse, P.L. : ORNL-4578 (1972)
- (2) Hardy, D.G. : CONF-730304 (1973)
- (3) Meservey, R.H. and Harzel, R. : IN-1389 (1970)
- (4) Junke, E.F. and White, J.F. : GEMP-731 (1970)
- (5) Bradhurst, D.H. and Heuer, P.M. : J. Nucl. Mater., 55 p.311 (1975)
- (6) Kawasaki, S. et al. : J. Nucl. Sci. Technol., 15(8) pp.589~596 (1978)
- (7) Furuta, T. et al. : J. Nucl. Sci. Technol., 15(10) pp.736~744 (1978)
- (8) 上塚 寛, 古田照夫, 川崎 了 : JAERI-M 9445 (1981)
- (9) Brassfield, H.C. et al. : GEMP-482 (1968)
- (10) Babyak, W.J. et al. : Corrosion of Zirconium Alloys, ANS (1963)
- (11) 原子力安全研究協会 : 軽水炉燃料被覆管のふるまい (1970)
- (12) Kearns, J.J. and Woods, C.R. : J. Nucl. Mater., 20 p.241 (1966)
- (13) Besmann, T.M. and Lindemer, T.B. : Nucl. Technol., 40 p.300 (1978)
- (14) 上塚 寛, 古田照夫, 川崎 了 : JAERI-M 8081 (1979)
- (15) 本間功三 : 私信
- (16) Komatsu, K. et al. : CSNI Specialist Meeting on The Behavior of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions, Spätind, Norway. (1976)
- (17) Chung, H.M. and Kassner, T.F. : J. Nucl. Mater., 84 p.327 (1979)
- (18) Chung, H.M. and Kassner, T.F. : ANL-79-48 (1980)
- (19) Garde, A.M., Chung, H.M. and Kassner, T.F. : ANL-77-30 (1977)
- (20) Woo, O.T. and Tangri, K. : J. Nucl. Mater., 79 p.82 (1979)
- (21) Sawatzky, A., Ledoux, G.A. and Jones, S. : ASTM STP 633  
pp.134~149 (1977)
- (22) Kearns, J.J. : J. Nucl. Mater., 27 pp.64~72 (1968)
- (23) Mishima, Y., Ishino, S. and Nakajima, S. : J. Nucl. Mater., 27  
pp.335~344 (1968)

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、酸化ジルカロイ中の水素量を分析して下さった分析センター・星野昭氏と磯修一氏に、又、模擬燃料棒製作に協力していただいた工作課・菊地泰二氏に心から感謝します。

## 参 考 文 献

- (1) Hobson, D.O. and Rittenhouse, P.L. : ORNL-4578 (1972)
- (2) Hardy, D.G. : CONF-730304 (1973)
- (3) Meservey, R.H. and Harzel, R. : IN-1389 (1970)
- (4) Junke, E.F. and White, J.F. : GEMP-731 (1970)
- (5) Bradhurst, D.H. and Heuer, P.M. : J. Nucl. Mater., 55 p.311 (1975)
- (6) Kawasaki, S. et al. : J. Nucl. Sci. Technol., 15(8) pp.589~596 (1978)
- (7) Furuta, T. et al. : J. Nucl. Sci. Technol., 15(10) pp.736~744 (1978)
- (8) 上塚 寛, 古田照夫, 川崎 了 : JAERI-M 9445 (1981)
- (9) Brassfield, H.C. et al. : GEMP-482 (1968)
- (10) Babyak, W.J. et al. : Corrosion of Zirconium Alloys, ANS (1963)
- (11) 原子力安全研究協会 : 軽水炉燃料被覆管のふるまい (1970)
- (12) Kearns, J.J. and Woods, C.R. : J. Nucl. Mater., 20 p.241 (1966)
- (13) Besmann, T.M. and Lindemer, T.B. : Nucl. Technol., 40 p.300 (1978)
- (14) 上塚 寛, 古田照夫, 川崎 了 : JAERI-M 8081 (1979)
- (15) 本間功三 : 私信
- (16) Komatsu, K. et al. : CSNI Specialist Meeting on The Behavior of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions, Spåting, Norway. (1976)
- (17) Chung, H.M. and Kassner, T.F. : J. Nucl. Mater., 84 p.327 (1979)
- (18) Chung, H.M. and Kassner, T.F. : ANL-79-48 (1980)
- (19) Garde, A.M., Chung, H.M. and Kassner, T.F. : ANL-77-30 (1977)
- (20) Woo, O.T. and Tangri, K. : J. Nucl. Mater., 79 p.82 (1979)
- (21) Sawatzky, A., Ledoux, G.A. and Jones, S. : ASTM STP 633  
pp.134~149 (1977)
- (22) Kearns, J.J. : J. Nucl. Mater., 27 pp.64~72 (1968)
- (23) Mishima, Y., Ishino, S. and Nakajima, S. : J. Nucl. Mater., 27  
pp.335~344 (1968)

Table 1 Chemical composition of zircaloy-4 cladding used in experiment (wt.%)

Sn	Fe	Cr	F <sub>e</sub> +Cr+Ni	Al	B	Cd	Co	Cu	Hf	Mn	Si
1.46	0.22	0.10	0.32	0.0063	<0.00005	<0.00005	<0.0005	0.0010	0.0083	<0.0010	0.0030
Ti	W	U	Pb	Cl	Mg	Ca	C	O	H	N	Zr
0.0010	<0.0010	<0.00035	<0.0010	<0.0020	<0.0005	<0.0005	0.0080	0.1280	0.0020	0.0018	bal.

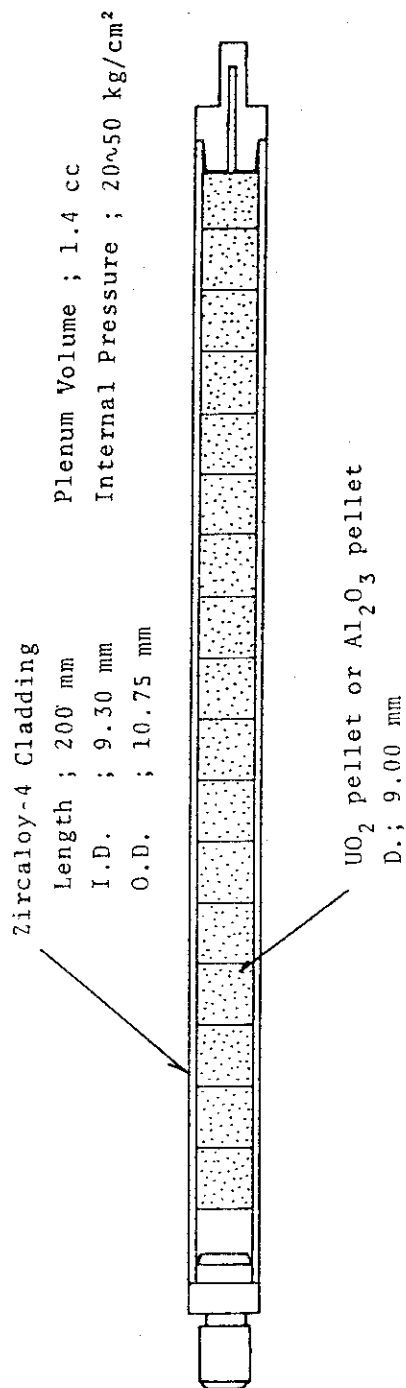


Fig. 1 Schematic illustration of simulated fuel rod

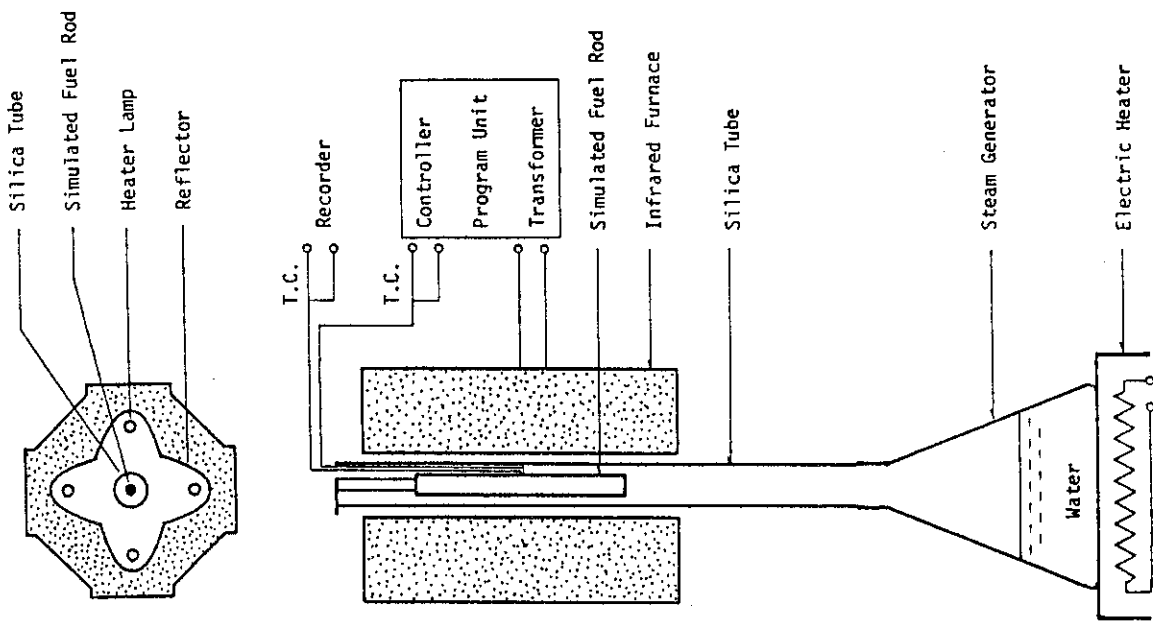


Fig.2 Apparatus for simulated fuel rod burst test

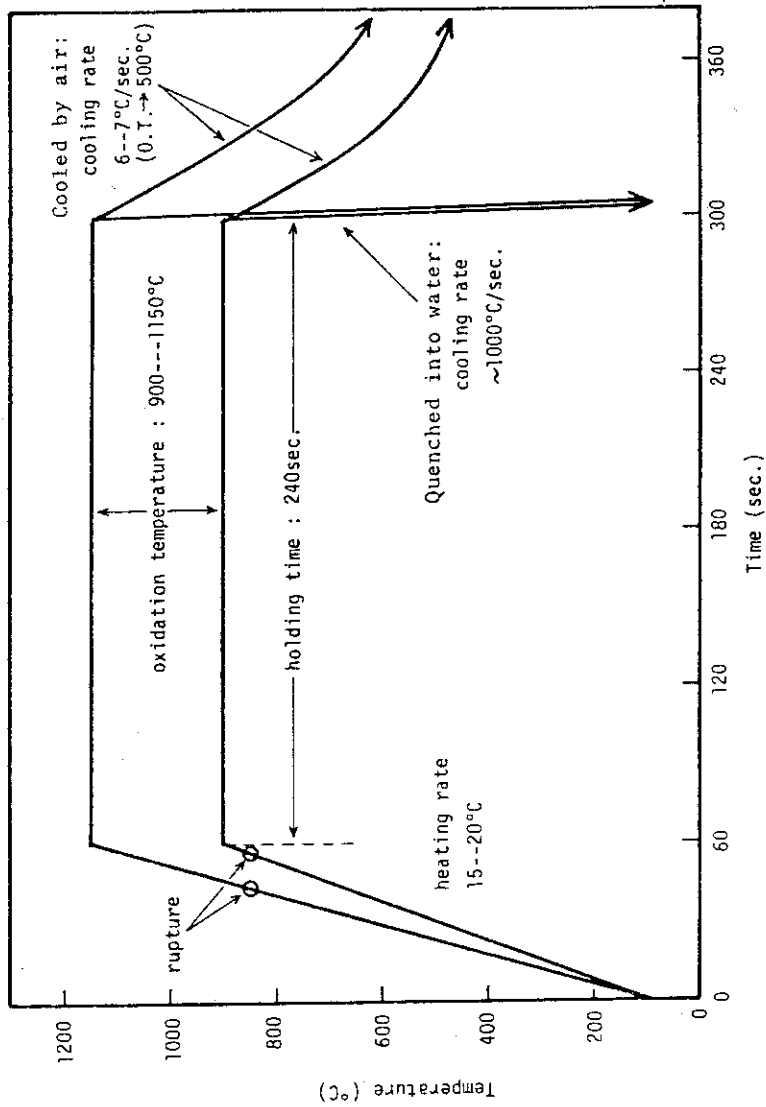


Fig. 3 Examples of temperature history for simulated fuel rod burst test

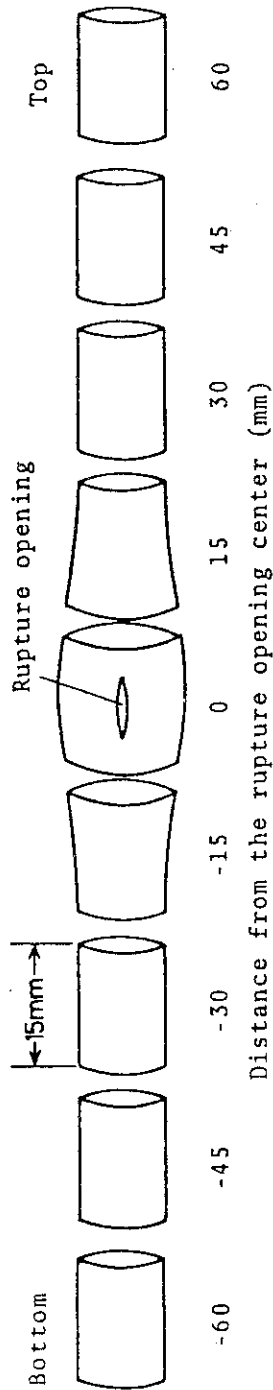


Fig. 4 Sectioning of specimens into test pieces for ring compression test

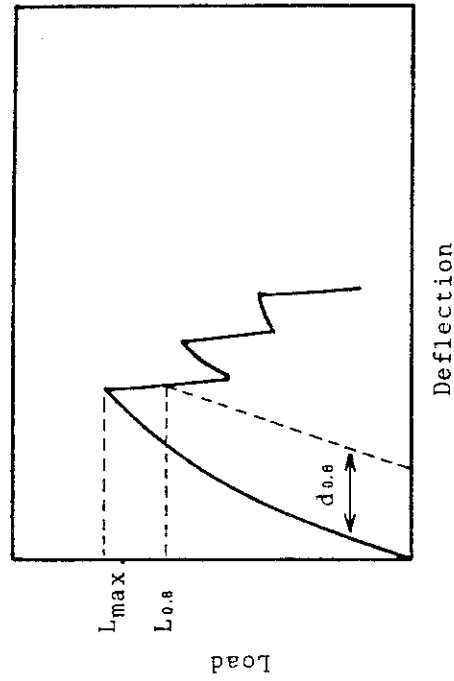


Fig. 5 Schematic illustration of typical Load-vs-Deflection curve from a diametral ring compression test on a segment of oxidized zircaloy cladding.

Table 2 Experimental condition and compression deflection of ring-like tubing as a function of distance from the rupture opening center

Rod No.	Temp. (°C)	Time (min.)	Steam Flow Rate(g/cm <sup>2</sup> min)	Rupture Opening Area (mm <sup>2</sup> )	Distance (mm)											
					-60	-45	-30	-15	0	15	30	45	60			
140	900	4	1.60	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.8	4.9	4.7		
142	950	4	1.60	2.6	5.0	2.2	1.3	4.0	5.0	5.0	5.0	1.9	2.3	4.8		
143	990	4	1.60	1.4	4.0	2.0	1.3	2.4	5.0	2.4	0.9	0.9	0.8	0.8		
144	1050	4	1.60	1.6	2.2	0.8	0.1	1.3	5.0	1.4	0.2	0.4	0.4	5.0		
145	1100	4	1.60	2.3	5.0	0.2	0.1	0.6	2.3	0.2	0.1	0.1	0.5	5.0		
158	1150	4	1.60	1.5	5.0	5.0	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.1	5.0	5.0		
1	900	4	1.60	5.3	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.6	5.0		
2	950	4	1.60	2.7	5.0	4.4	2.4	4.4	4.6	5.0	4.2	1.8	2.6	2.6		
3	1000	4	1.60	2.1	5.0	3.9	1.4	4.5	4.6	4.8	2.6	2.4	2.8	2.8		
4	1050	4	1.60	3.0	5.0	3.0	0.4	5.0	5.0	4.4	1.8	0.3	0.9	0.9		
5	1097	4	1.60	2.7	1.6	0.5	0.2	1.3	1.3	0.6	0.2	0.3	1.2	1.2		
6	1142	4	1.60	3.1	1.8	0.4	0.1	0.4	1.3	0.2	0.1	0.2	1.3	1.3		
12	900	4	1.60	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
13	950	4	1.60	1.9	5.0	4.1	4.4	5.0	5.0	5.0	4.4	3.1	4.4	4.4		
7	1000	4	1.60	2.9	5.0	4.4	4.4	5.0	5.0	5.0	2.4	3.2	5.0	5.0		
9	1050	4	1.60	2.7	4.8	0.9	0.1	4.7	5.0	3.8	0.1	0.1	3.2	3.2		
10	1100	4	1.60	2.5	5.0	1.4	0.2	1.1	1.1	0.3	0.1	0.1	0.6	0.6		
11	1150	4	1.60	5.1	0.2	0.1	0.1	0.3	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets are contained in rods Nos.140, 142, 143, 144, 145, 158.

Others contain UO<sub>2</sub> pellets.

Rods Nos.7, 9, 10, 11, 12, 13 were quenched after isothermal oxidation, others were cooled by air.

Table 3 Distributions of absorbed hydrogen contents and ring compression deflection values along zircaloy-4 claddings oxidized after rupture

Rod No.	Distance from rupture opening (mm)										
	Bottom	-60	-45	-30	-15	0	15	30	45	60	Top
1		120	100	80	90	50	50	180	210	150	150
		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.6	5.0	5.0
2		110	270	300	60	60	70	190	340	430	430
		5.0	4.4	2.4	4.4	4.6	5.0	4.2	1.8	2.6	2.6
3		80	270	230	80	30	40	150	490	410	410
		5.0	3.9	1.4	4.5	4.6	4.8	2.6	2.4	2.8	2.8
4		10	460	710	50	60	120	220	820	1030	1030
		5.0	3.0	0.4	5.0	5.0	4.4	1.8	0.3	0.9	0.9
5		310	840	790	130	50	220	680	980	90	90
		1.6	0.5	0.3	1.3	1.3	0.6	0.2	0.3	1.2	1.2
6		150	1110	750	210	110	350	1940	2050	80	80
		1.8	0.4	0.1	0.4	1.3	0.2	0.1	0.2	1.3	1.3



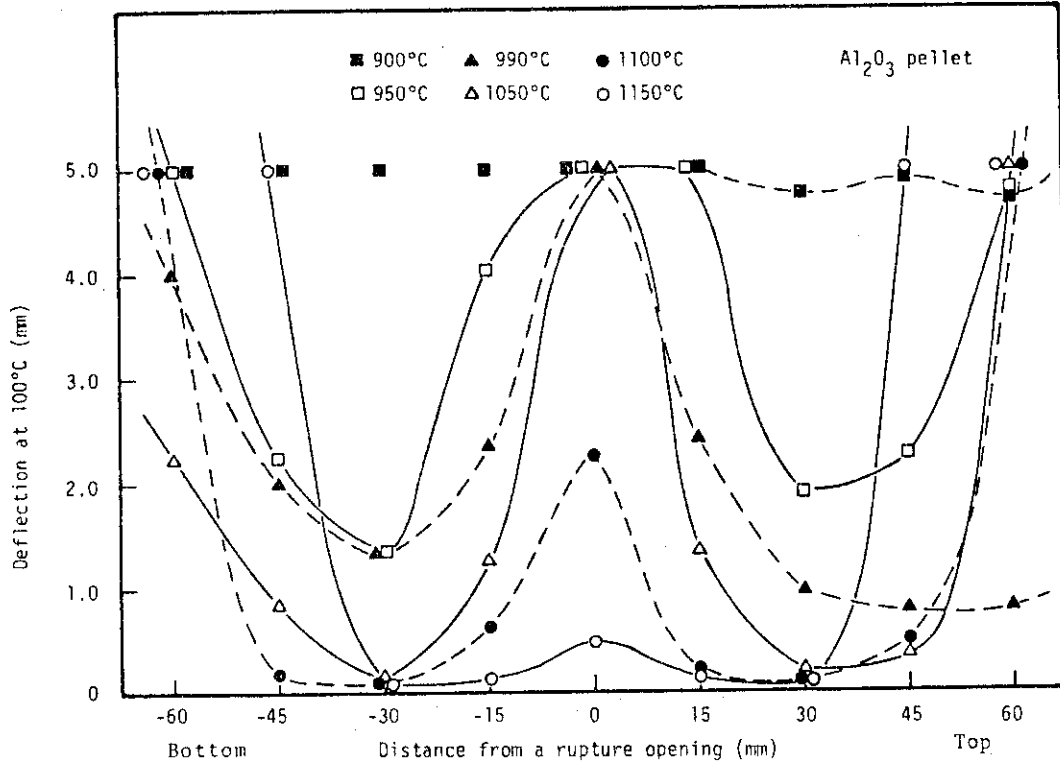


Fig. 6 Distributions of ring compression deflection values along zircaloy-4 claddings oxidized for 4 minutes after rupture in steam, with oxidation temperature as parameter

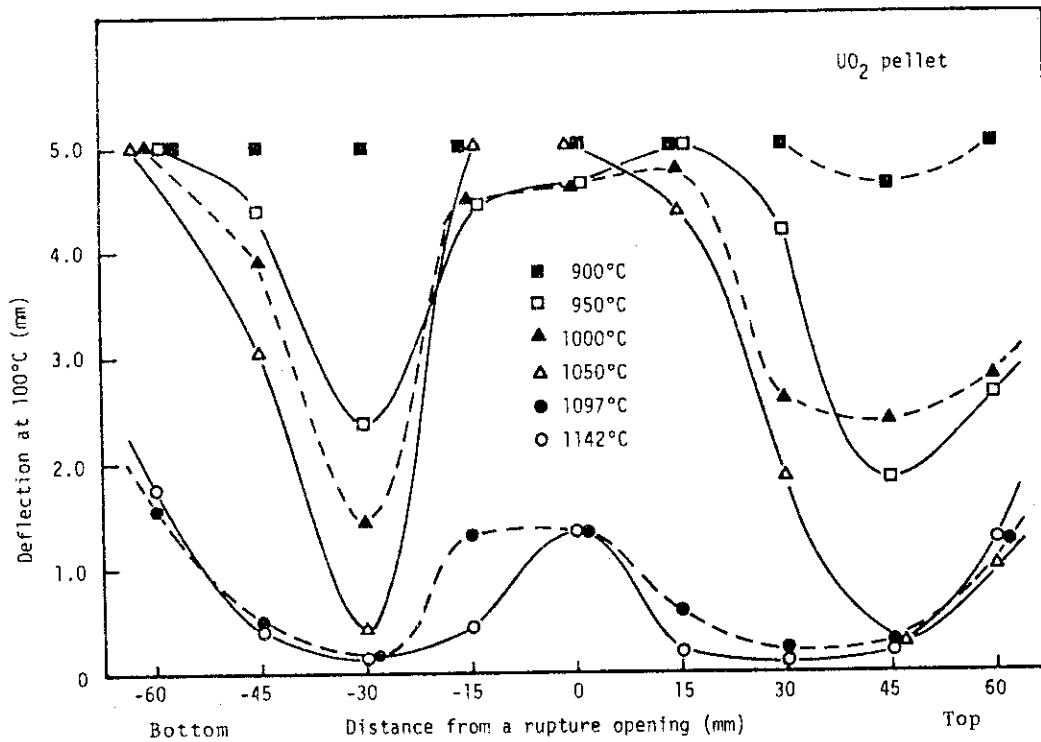


Fig. 7 Distributions of ring compression deflection values along zircaloy-4 claddings oxidized for 4 minutes after rupture in steam, with oxidation temperature as parameter

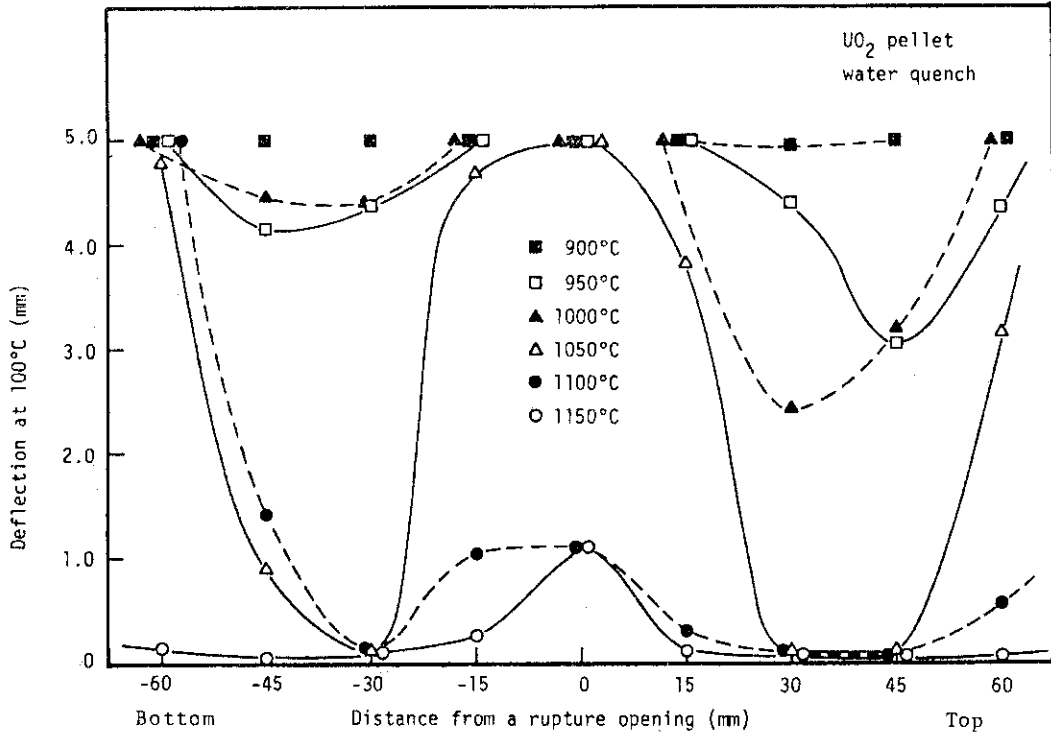


Fig. 8 Distributions of ring compression deflection values along zircaloy-4 claddings oxidized for 4 minutes after rupture in steam, with oxidation temperature as parameter

Table 4 Comparison of the rate of reaction between Zircaloy-steam and UO<sub>2</sub>-steam under several oxidation conditions

Oxidation Condition	Calculated Weight Gain (mg/cm <sup>2</sup> )		Ratio (B)/(A)
	(A) Zircaloy-Steam	(B) UO <sub>2</sub> -Steam	
900°C-4minutes	1.70	0.15	0.09
1000°C-4minutes	3.38	0.34	0.10
1100°C-4minutes	6.07	0.68	0.11
1200°C-4minutes	10.08	1.23	0.12
1300°C-4minutes	15.68	2.07	0.13

(A)  $w^2/t = 0.468 \exp(-40710/RT)$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>sec : KAWASAKI (ref.6)

(B)  $w^2/t = 0.084 \exp(-48000/RT)$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>sec : GEMP-482

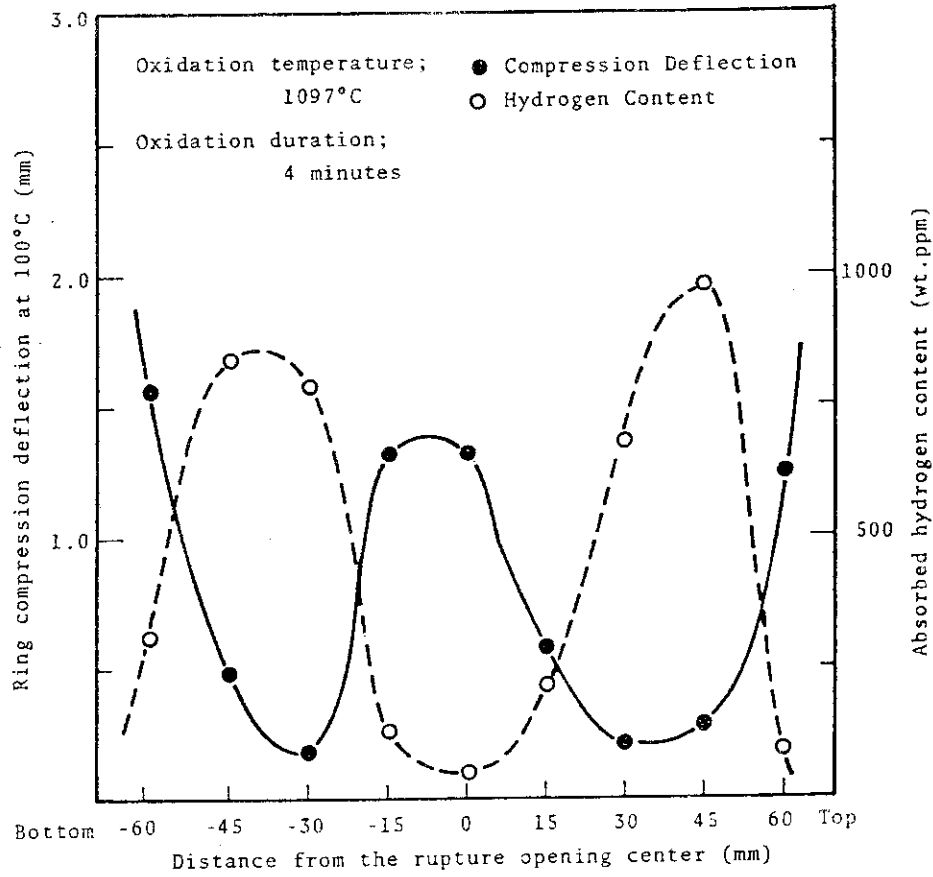


Fig. 9 Correlation between distributions of ring compression deflection and absorbed hydrogen content

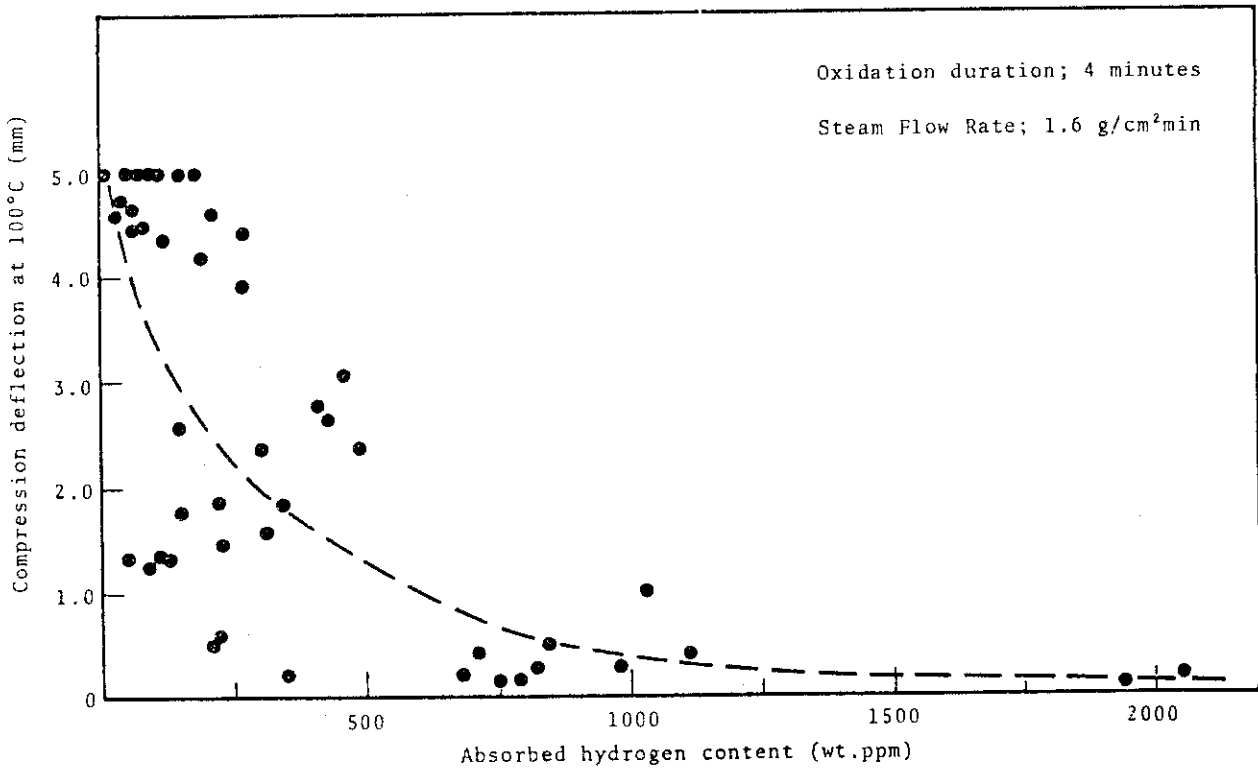


Fig.10 Correlation between values of ring compression deflection and absorbed hydrogen content measured at various positions and on specimens oxidized at the temperatures of 900 ~ 1142°C

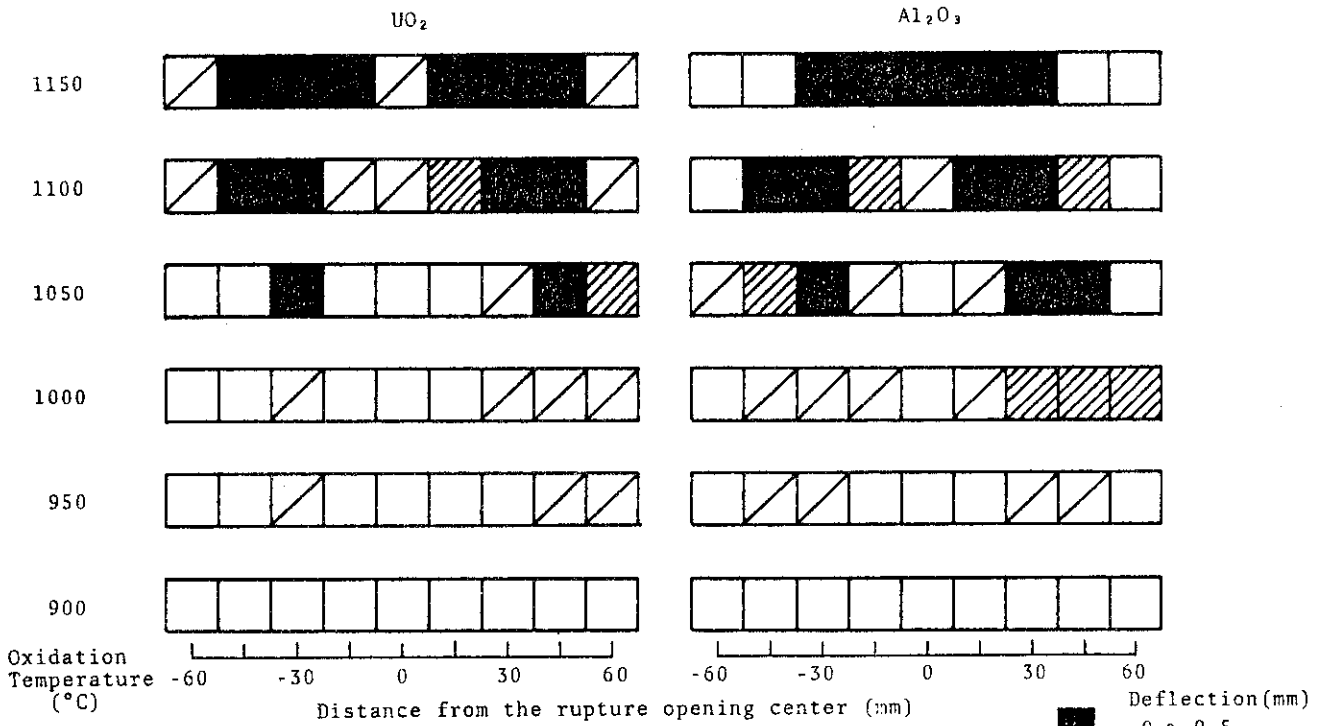


Fig. 11 Comparison of embrittled region of simulated fuel rods containing  $UO_2$  or  $Al_2O_3$  pellets, which were ruptured and isothermally oxidized at the various temperatures for 4 minutes

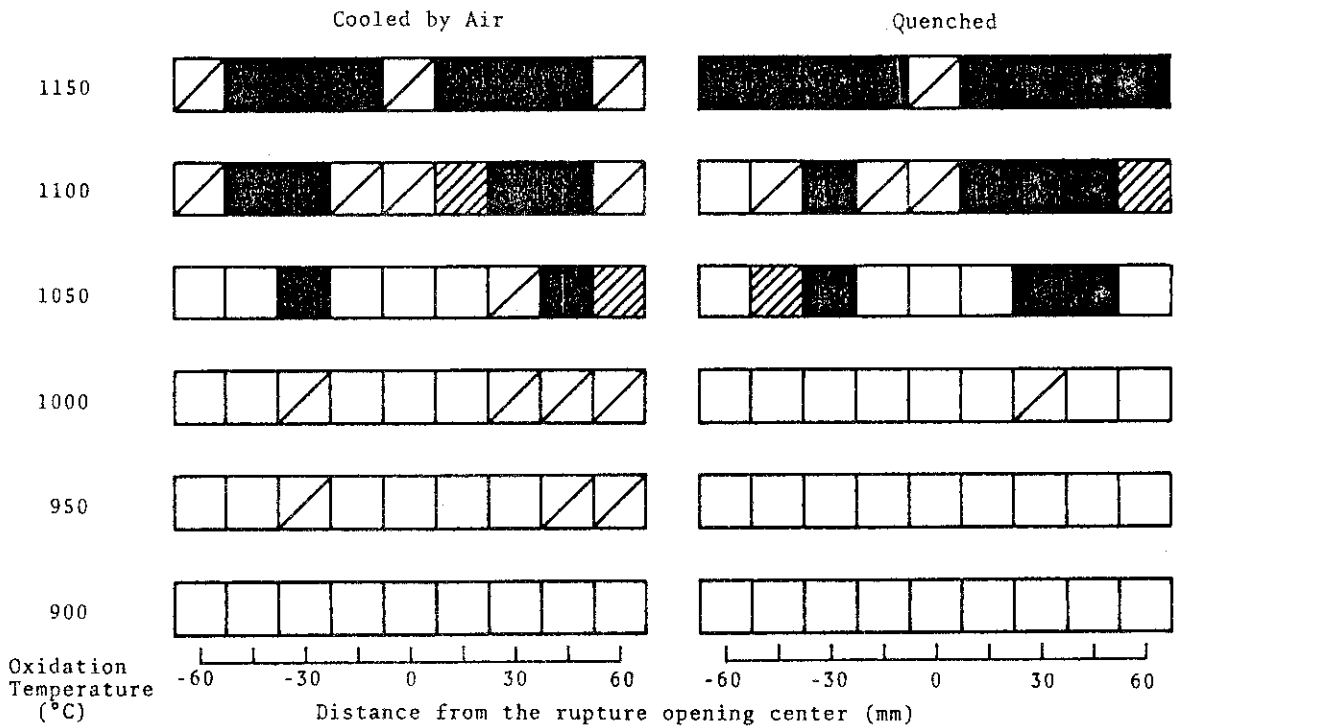


Fig. 12 Comparison of embrittled region of simulated fuel rods containing  $UO_2$  pellets, which were ruptured and isothermally oxidized at the various temperatures for 4 minutes