



JAEA-Research

2024-018

DOI:10.11484/jaea-research-2024-018

クロムの高温水蒸気中酸化挙動に関する研究

Study on High Temperature Steam Oxidation Behavior of Chromium

根本 義之

Yoshiyuki NEMOTO

原子力科学研究所

原子力基礎工学研究センター

Nuclear Science and Engineering Center

Nuclear Science Research Institute

March 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

クロムの高温水蒸気中酸化挙動に関する研究

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所
原子力基礎工学研究センター

根本 義之

(2024年12月3日受理)

本研究は、従来のジルコニウム合金製の燃料被覆管の外表面にクロム(Cr)をコーティングし、耐酸化性を向上させたコーティング被覆管の事故時挙動解析に資するために、Crの高温水蒸気中での酸化挙動の水蒸気流量依存性及び温度依存性に関して検討したものである。コーティング被覆管は事故耐性燃料(Accident Tolerant Fuel: ATF)被覆管の一つとして開発が進められているが、重大事故時のコーティング被覆管の挙動解析を高精度で行えるよう計算コード等を整備しておくことは、安全性評価等の観点で重要であり、そのためにはCrの事故条件で想定される温度範囲や流量条件の高温水蒸気中での酸化速度式が必要である。本研究では、熱天秤を用いた高温水蒸気中での酸化試験の結果に基づき、考えられる事故条件を包括する温度範囲、水蒸気流量条件でのCrの酸化速度式を提案した。この結果は、今後の重大事故解析コードSAMPSON等での解析に用いることが可能であり、それによりコーティング被覆管の開発に貢献することが出来ると考えられる。

Study on High Temperature Steam Oxidation Behavior of Chromium

Yoshiyuki NEMOTO

Nuclear Science and Engineering Center
Nuclear Science Research Institute
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 3, 2024)

The author aimed to contribute to the analysis of the accident behavior of coated cladding with improved oxidation resistance by chromium (Cr) coating on the outer surface of conventional zirconium alloy fuel cladding, and investigated dependence of the oxidation behavior of Cr on the steam flow rate and on temperature. Coated cladding is being developed as one of the Accident Tolerant Fuel (ATF) claddings, and it is important to analyze the behavior of coated cladding under accidental conditions with high accuracy in the purpose of safety evaluation, for which the oxidation kinetics of Cr in high temperature steam is necessary. In this study, based on the results of oxidation tests in high temperature steam using a thermobalance, an oxidation kinetics for Cr in the temperature range and steam flow rate that encompass the conditions of considerable accident was proposed. The results can be used for future analyses in analysis codes such as SAMPSON, thereby contributing to the development of coated cladding.

Keywords: ATF, Cr Coated Cladding, Severe Accident, Oxidation Kinetics

目 次

1. 序論	1
2. 実験方法	2
2.1 試料	2
2.2 酸化試験条件	2
2.3 酸化試験後の評価	4
3. 結果	5
3.1 高温水蒸気中酸化試験 20 時間実施後の試料の評価結果	5
3.2 酸化挙動の評価結果	7
3.3 酸化速度式の評価結果	10
4. 考察	12
4.1 酸化試験後の試料の酸化層及び水素吸収について	12
4.2 酸化挙動の条件依存性について	12
5. 結論	14
参考文献	15

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Specimen	2
2.2 Oxidation test condition	2
2.3 Evaluation of specimen after oxidation test	4
3. Result	5
3.1 Specimen evaluation after high temperature oxidation test for 20h	5
3.2 Oxidation behavior	7
3.3 Oxidation kinetics	10
4. Discussion	12
4.1 Oxide layer and hydrogen absorption after oxidation test	12
4.2 Oxidation behavior dependence on test condition	12
5. Conclusion	14
References	15

表リスト

Table 1 Atmospheric condition for oxidation tests -----3
 Table 2 List of constant A and activation energy Q on each steam flow condition ----- 11

図リスト

Fig.1 Pure Cr specimen after cut in $2.0 \times 10 \times 10$ mm -----2
 Fig.2 Picture of specimen surface after oxidation tests in steam, in each condition -----5
 Fig.3 Typical Raman spectrum obtained on the surface of the pure Cr specimens after oxidation test in high temperature steam -----5
 Fig.4 History of H desorption during measurement on pure Cr specimens after oxidation test in high temperature steam with Ar carrier gas flow rate at 76 mL/min -----6
 Fig.5 Hydrogen content in pure Cr specimens after oxidation test in steam with carrier Ar gas flow rate at 76 mL/min -----6
 Fig.6 Mass gain profile obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 76 mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature -----7
 Fig.7 Mass gain profile obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 490 mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature -----7
 Fig.8 Mass gain profile up to 7200 s obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 76mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature -----8
 Fig.9 Mass gain profile up to 7200 s obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 490 mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature -----8
 Fig.10 Mass gain profile up to 7200 s obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 38 mL/min and at 280 mL/min -----9

Fig.11 Picture of specimen surface after oxidation tests in steam, in each condition -----9

Fig.12 Mass gain profile on 0.5 power on time obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 38, 76, 280 and 490 mL/min ----- 10

Fig.13 Arrhenius plot of the oxidation kinetics (k_p) estimated in this report and in a literature ----- 11

This is a blank page.

1.序論

福島第一原子力発電所で発生した重大事故以降、事故耐性燃料(Accident Tolerant Fuel: ATF)の開発が進められている。燃料ペレットの開発の他、燃料被覆管材料の開発が行われているが、その中でも従来のジルコニウム(Zr)合金製被覆管の表面に、より耐酸化性の高いクロム(Cr)をコーティングしたコーティング被覆管の開発は、加圧水型軽水炉(Pressurized Water Reactor: PWR)への早期の導入を目指して進められている¹⁾。Cr コーティングの手法としては、Crを被覆管表面に物理蒸着(Physical Vapor Deposition: PVD)する手法の他、微細なCr粒子を被覆管母材表面に吹き付けるコールドスプレイ、電気化学メッキ等の手法での試作及び試作材を用いての冷却水損失事故(Loss Of Coolant Accident: LOCA)模擬試験等による特性評価が行われている²⁻²⁰⁾。

経済協力開発機構(Organization for Economic Co-operation and Development : OECD)傘下の原子力機関(Nuclear Energy Agency: NEA)においては、ATF 開発に係る各国機関の参加を募り QUENCH-ATF プロジェクトを 2021 年から開始させた²¹⁾。このプロジェクトにおいてはドイツのカールスルーエ工科大学(Karlsruhe Institute of Technology: KIT)の QUENCH 施設で、ATF 被覆管を用いて製作した模擬燃料集合体を用いて、事故模擬試験を複数回実施する計画である。ATF 被覆管としてはコーティング被覆管を使用する計画であり、また各国の重大事故解析コードでの解析を行うベンチマークも計画されている。国産の解析コードとしては、(一財)エネルギー総合工学研究所が開発した SAMPSON があり、これを用いてのベンチマーク解析への参加が考えられる。

これまでの LOCA 模擬試験の結果等^{2, 3, 6, 7, 10-12, 14-18)}から、コーティング被覆管は内圧による破裂や、Cr と Zr の共晶温度 1334℃前後での共晶反応による熔融に至るまでは、外面の Cr コーティングされた面のみが高温水蒸気に曝され酸化反応が生じる。つまりその場合においては、母材である Zr 合金は、Cr 層で保護されるため、水蒸気に直接には曝されず酸化しにくい条件となる。そのため、この温度範囲の条件における、燃料被覆管の酸化に関する解析では Cr の酸化速度式を用いることとなる。Cr の酸化速度式についてはフランス原子力・代替エネルギー庁(Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives: CEA)の J.-C. Brachet らが文献調査及び自らの研究結果について報告¹⁰⁾しているが、報告件数はあまりなく、またその酸化速度式の根拠となる酸化試験条件の詳細情報も限られている。今後 QUENCH-ATF プロジェクトでのベンチマーク解析等を SAMPSON 等の解析コードを用いて行う際には、Cr の酸化挙動について温度や水蒸気供給量等の条件依存性を明らかにし、それに基づく酸化速度式を構築し、解析コードに導入する必要があると考えられる。

以上から、本研究では、Cr の高温水蒸気中での酸化試験を、事故時に想定される温度及び水蒸気流量の範囲で複数回を行い、その結果に基づいて酸化速度式の構築を行った。

2.実験方法

2.1 試料

試料は(株)ニラコ製の純度 99.9%の純クロム(Cr)の板材を使用した。受取時の寸法は 2.0 × 50 × 50 mm であったが、これを切断加工し、Fig.1 に示す 2.0 × 10 × 10 mm の板材として酸化試験に用いた。



Fig.1 Pure Cr specimen after cut in 2.0 × 10 × 10 mm

2.2 酸化試験条件

純 Cr の高温水蒸気中での酸化挙動を評価するため、Netzsch 社製の熱天秤、STA449 F3-JN26 Jupiter を用いて高温水蒸気中酸化試験を実施した。また、同社の水蒸気発生装置 HC9800-JN26 を用いて、露点 60℃の水蒸気を発生させ、試験に用いた。水蒸気キャリアガスとしては、純度 99.99%以上のアルゴン(Ar)を用いた。それによって得られた露点 60℃の水蒸気を含む Ar ガスを熱天秤のチャンバーに導入して酸化試験を行った。

以下に水蒸気の露点とモル数の関係について詳細を述べる。まず、ある温度 $T(K)$ での飽和水蒸気圧 $e_s(Pa)$ は以下の式で与えられる²²⁾。

$$e_s = 611 \times \exp \{17.27 \times (T - 273.16) / (T - 35.86)\} \quad (1)$$

理想気体の状態方程式から、水蒸気の密度 $\rho_v(kg/m^3)$ は以下の式で与えられる。

$$\rho_v = M_v \times e_s / (1000RT) \quad (2)$$

ここで M_v は水の平均分子量(=18.02)、 R は気体定数 8.31 J/mol K である。以上の式(1)、式(2)から Ar ガス中の、露点を 60℃に制御した水蒸気のモル数は、0.007199 mol/L と算出することが出来る。

本研究では純 Cr の酸化挙動の水蒸気流量依存性を検討するため、流量(水蒸気を含むアルゴンガスの流量)を 4 条件に変化させて実験を行った。また熱天秤は天秤室に水蒸気等の反応性のガスを侵入させないため、常時天秤室保護用の Ar ガスを 20 mL/min の流量で天秤室から導入して実験を行った。Table 1 に水蒸気及びアルゴンの流量等の条件をまとめる。表中には水蒸気キャリアとしての Ar ガス流量を示しているが、天秤室保護用の Ar ガスはこれとは別に、常に 20 mL/min の流量で別途導入しているため、Ar のモル量、流速、分圧に関してはその Ar ガス

も考慮し算出している。試験チャンバーに導入される水蒸気の毎秒当たりのモル数の値は上記の露点を 60℃に制御した大気圧での水蒸気のモル数と水蒸気キャリアの Ar ガス流量から算出した。また試料表面の単位面積あたりに供給されるモル数の計算は、このモル数の値を試験片の表面積(2.0 × 10 × 10 mm = 280 mm²)で除することで求めた。流速の計算は試験チャンバーを直径 25 mm の円筒形として流量から換算した。

Table 1 Atmospheric condition for oxidation tests

Mass flow (mL/min)	Molar quantity (mol/s)		Velocity (m/s)		Partial pressure (hPa)		Available H ₂ O on surface (mol/m ² /s)
	H ₂ O	Ar	H ₂ O	Ar	H ₂ O	Ar	
38	4.56x10 ⁻⁶	4.32x10 ⁻⁵	1.88x10 ⁻⁴	1.97x10 ⁻³	96.8	916.4	0.0163
76	9.12x10 ⁻⁶	7.14x10 ⁻⁵	3.69x10 ⁻⁴	3.26x10 ⁻³	114.7	898.5	0.0326
280	3.36x10 ⁻⁵	2.23x10 ⁻⁴	1.33x10 ⁻³	1.02x10 ⁻²	132.6	880.7	0.1200
490	5.88x10 ⁻⁵	3.79x10 ⁻⁴	2.32x10 ⁻³	1.73x10 ⁻²	135.9	877.3	0.2100

*Mass flow of the protective Ar gas (20 mL/min) should be considered separately in addition.

なお、流量を 76 mL/min に設定した際に試料表面に供給される H₂O のモル数 0.0326 mol/m²/s は、これまでに著者らが行った MDA(Mitsubishi Developed Alloy)被覆管及び Cr コーティング被覆管の酸化試験の際とほぼ同じ値である²³⁾。またこれまでに行われたドイツ KIT の QUENCH 施設を用いた模擬燃料集合体を用いた LOCA 模擬試験の際の水蒸気量は、換算すると約 0.05 mol/m²/s である²⁴⁾。つまり本研究での水蒸気流量条件は、これまでの重大事故研究における標準的な水蒸気流量を包括すると言える。

酸化試験においては、まず室温でチャンバー内の空気を排出し Ar ガスで置換した。その後、目的とする温度まで Ar ガス中で 20 °C/min の昇温速度で加熱した。温度を安定させるため目標温度で 5 min 保持した後、水蒸気を導入させ、一定時間保持し、目的とした保持時間が経過した後、水蒸気の導入を停止し、その後は Ar ガス中で 40 °C/min で 600 °C まで降温させたのち自然冷却し室温にまで戻した。高温水蒸気中での保持時間は 7200-72000 s とし、酸化試験の一定保持温度は 650 °C から、試験装置の上限温度である 1150 °C の範囲で設定し、実験を行った。

2.3 酸化試験後の評価

酸化試験後の試料の評価として外観観察及びラマン分光分析による酸化層の組成評価を行った。また酸化試験前後の試験片の水素吸収量を評価するため、昇温脱離分析法(Thermal Desorption Spectrometry: TDS)による水素測定を行った。水素測定は、純度 99.995%以上の高純度 Ar ガスを 50 mL/min の流量で導入した石英チャンバー中で、試験片を昇温速度 100 °C/h で室温から 1000 °Cまで昇温し、その間、5 min ごとに質量分析器での放出ガスの分析を行い、測定中に放出された水素の累積値を評価した。

3.結果

3.1 高温水蒸気中酸化試験 20 時間実施後の試料の評価結果

まず、水蒸気流量を 76 及び 490 mL/min に設定した条件で、650-1150 °C の各温度に 20 h 保持する酸化試験を実施した。Fig.2 に酸化試験後の試験片の外観写真を示す。Fig.1 に示した酸化試験前の試験片は表面が金属光沢を示していたが、酸化試験後はいずれの試料でも表面が酸化膜で覆われ、黒緑色に変化していた。

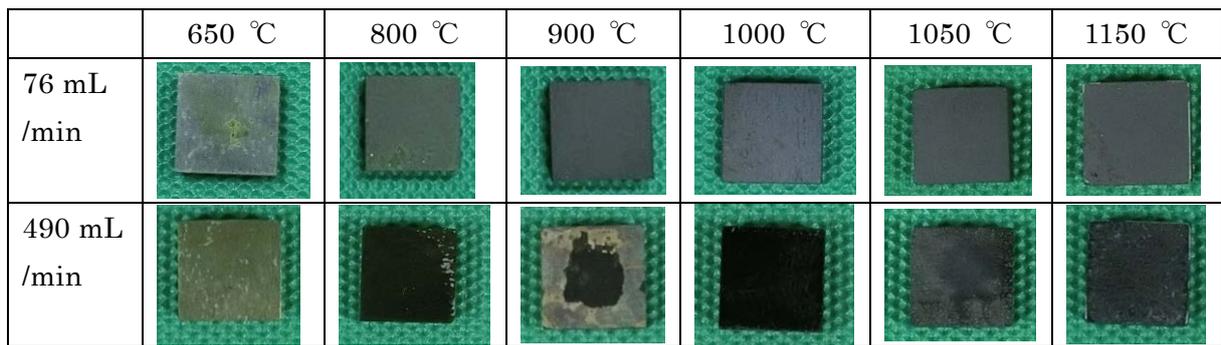


Fig.2 Picture of specimen surface after oxidation tests in steam, in each condition

また Fig.3 に一例として、490 mL/min の水蒸気中で、650 及び 1150 °C で 20 h 保持する酸化試験を行った試料の表面で得られた、ラマン分光分析の結果を示す。本研究での酸化試験後の試料表面のラマン分光分析では、いずれもほぼ同じスペクトルが得られた。これらのラマンスペクトルは、これまでの研究で示されている Cr_2O_3 のラマンスペクトル^{25, 26)}と一致するため、本研究での酸化試験後に純 Cr の試料表面に生成した酸化物は、いずれも Cr_2O_3 であったと考えられる。

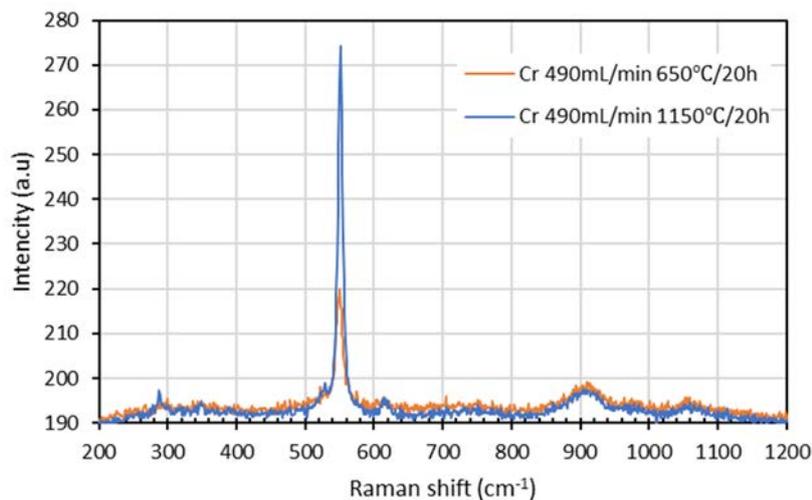


Fig.3 Typical Raman spectrum obtained on the surface of the pure Cr specimens after oxidation test in high temperature steam

また Fig.4 に酸化試験前後の純 Cr 試験片の、TDS 測定中に得られた、放出水素量の温度依存性を示す。ここで用いた酸化試験後の試験片は 76 mL/min の水蒸気中で、650-1150 °C の各温度で 20 h の酸化試験を行ったものである。温度の上昇に伴い水素の放出量が増加する傾向となった。また Fig.5 に、水素放出量の各試料での累積値をまとめる。酸化温度 1000 °C の試験片で最大の水素量となったが、これまでに報告²⁷⁾したジルカロイ 4 (Zry4) の受取まま材での水素量の約 5 wt.ppm と同程度であり、また 1000 °C で 4 min の高温水蒸気中酸化試験後の値²⁷⁾である約 80 wt.ppm に比較すると小さい値となった。

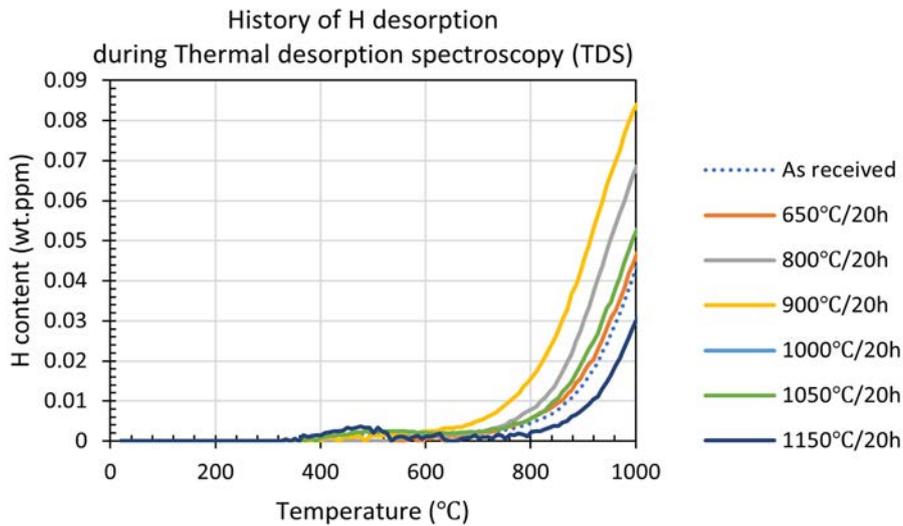


Fig.4 History of H desorption during measurement on pure Cr specimens after oxidation test in high temperature steam with Ar carrier gas flow rate at 76 mL/min

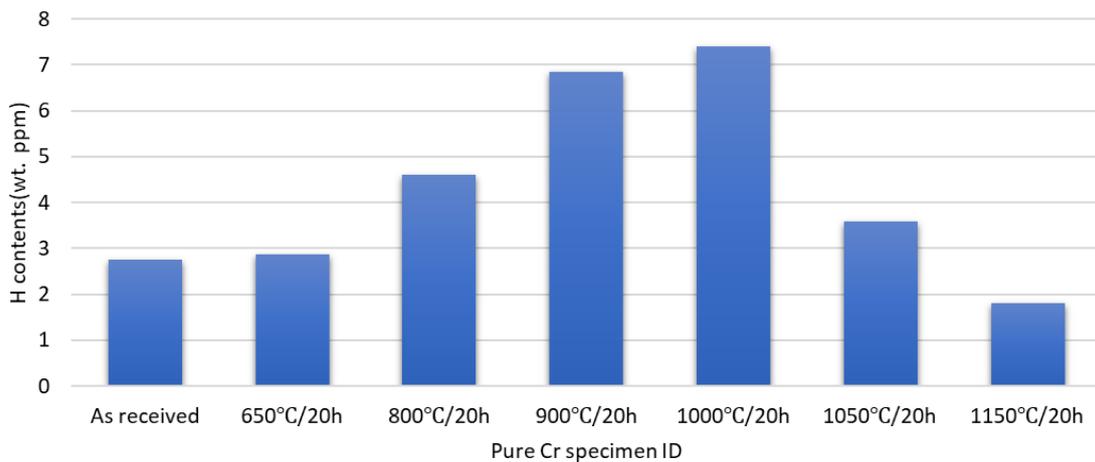


Fig.5 Hydrogen content in pure Cr specimens after oxidation test in steam with carrier Ar gas flow rate at 76 mL/min

3.2 酸化挙動の評価結果

Fig.6 及び Fig.7 にそれぞれの水蒸気流量条件での酸化試験における重量増加(酸化量)の経時変化を示す。温度が高い程、酸化による重量増加は早い傾向となっている。また、それぞれの図の右側に拡大図を示す。酸化による重量増加が比較的遅い低温での酸化試験においては、数時間経過の後は重量増加が飽和し、特に 76 mL/min の条件では 650、800 °C で、490 mL/min の条件では 650、800、900 °C で重量が減少に転じる様子が見られた。

また Fig.6 と 7 を比較すると、同じ温度条件でも流量が 490 mL/min の場合において 76 mL/min の場合よりも重量増加が大きくなる傾向が見られた。

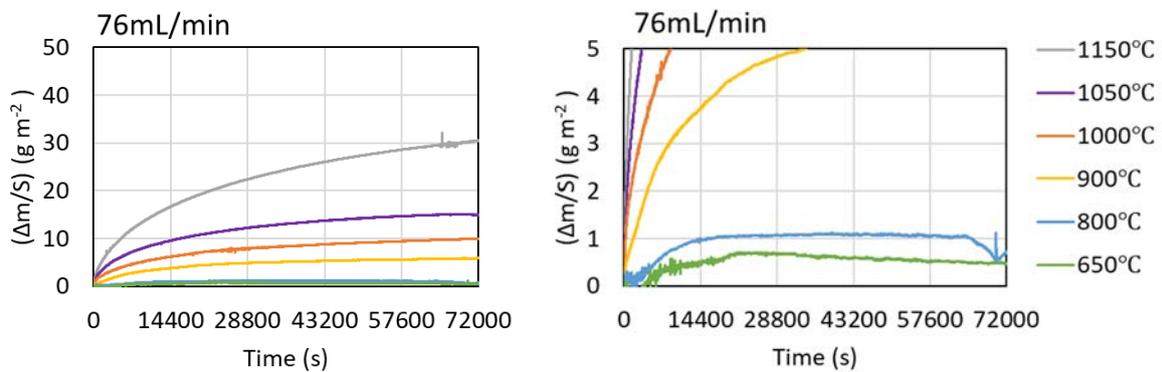


Fig.6 Mass gain profile obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 76 mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature

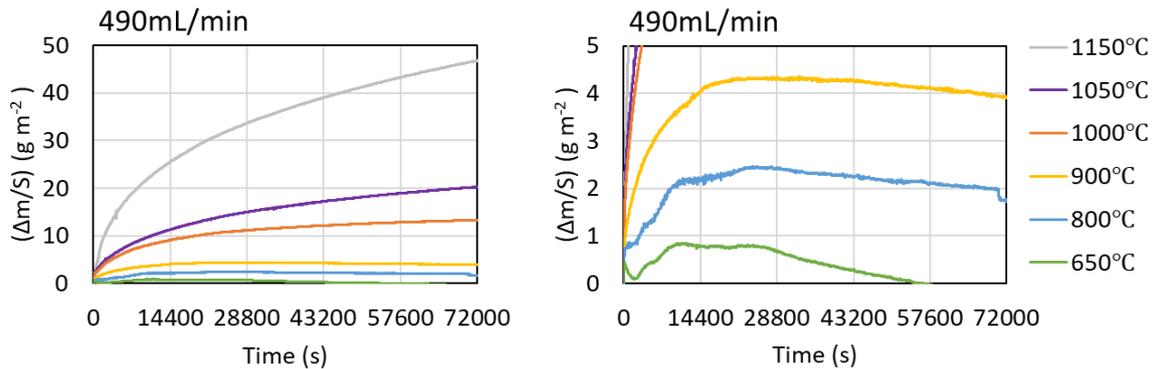


Fig.7 Mass gain profile obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 490 mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature

原子炉の重大事故に関してこれまでに行われている研究や、福島第一原子力発電所事故において得られた知見では、燃料の温度は冷却機能の損失後、短時間で昇温することが示されている²⁸⁾。そのため重大事故解析コードでの評価も、短時間で高温に達する条件で行われることが多い。また多くの LOCA 模擬試験では、運転温度から 1200 °C まで 300 °C/min で昇温する条件で試験を行っている^{7, 11, 14, 15, 17)}。同様にドイツ KIT の QUENCH 施設を用いた模擬燃料集合体を用いた LOCA 模擬試験の際の昇温速度も同程度である²⁴⁾。Fig.6、7 に示した結果では特に 800 °C 以下の温度の場合、酸化による重量増加は数時間で飽和することが示された。そのため本研究での純 Cr の酸化挙動の評価は 2 時間までの範囲で行うことで十分と判断した。

Fig.8 及び Fig.9 に水蒸気流量が 76、490 mL/min の場合での 7200 s(2 h)までの酸化試験における重量増加(酸化量)の経時変化を示す。また、それぞれの図の右側に拡大図を示す。いずれの流量条件でも時間と共に重量が増加する傾向は 800 °C 以上の温度では明らかだが、750 °C 以下での重量変化は明らかでない。そのため、以降の酸化速度定数の評価等は、800 °C 以上の温度条件のデータのみで行うこととした。

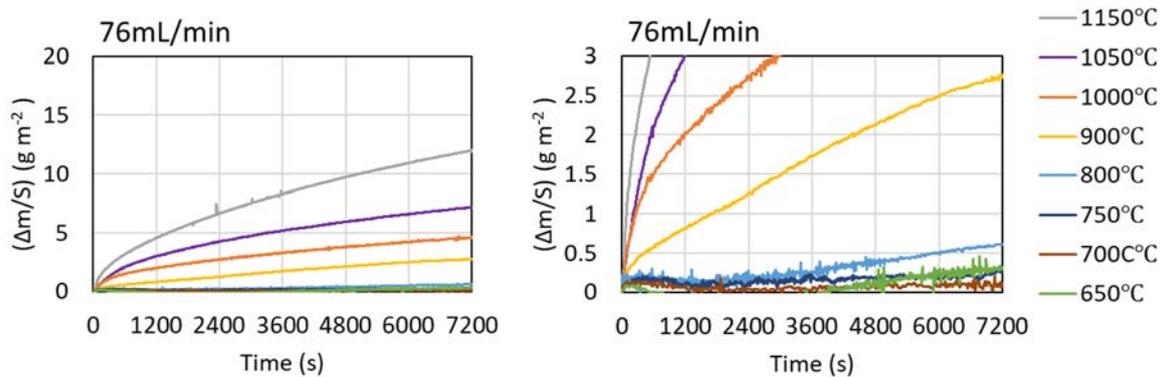


Fig.8 Mass gain profile up to 7200 s obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 76mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature

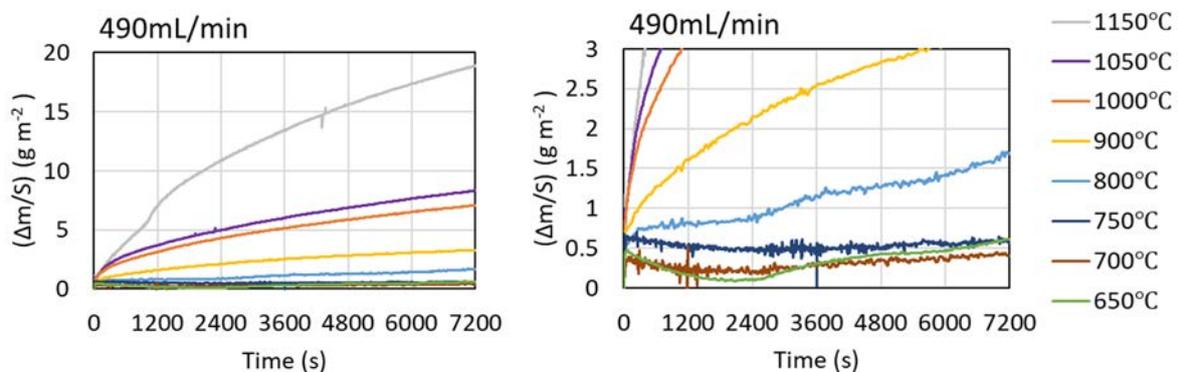


Fig.9 Mass gain profile up to 7200 s obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 490mL/min. Right side is an enlargement to show detail of the profile at lower temperature

Fig.10 に流量が 38、280 mL/min の場合での 7200 s(2 h)までの酸化試験における重量増加(酸化量)の経時変化を示す。いずれの場合も、温度が高い程、酸化による重量増加は早い傾向となっている。また、Fig.8、9 に示した 76、490 mL/min の流量の場合と比較すると、76 mL/min 以上では水蒸気流量に依存して酸化速度が速くなる傾向が明らかである。

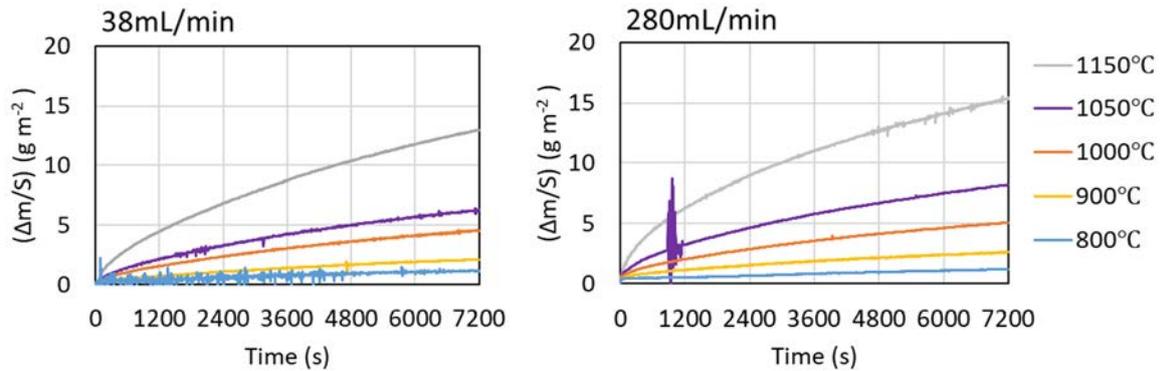


Fig.10 Mass gain profile up to 7200 s obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 38mL/min and at 280 mL/min

Fig. 11 に 38、280 mL/min の流量条件で 2 h までの酸化試験後の試験片の外観写真を示す。Fig.2 の場合と同様に、いずれの試料でも表面が酸化膜で覆われ黒緑色に変化していた。これらの試験片の表面でのラマン分光分析ではいずれも Fig.3 と同じスペクトルが得られ、試料表面に生成した酸化物はいずれも Cr_2O_3 であると評価できた。

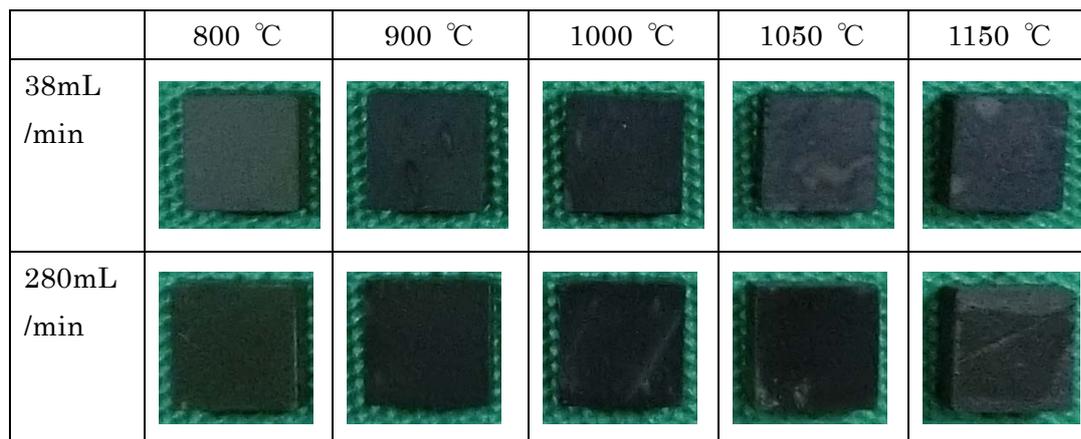


Fig.11 Picture of specimen surface after oxidation tests in steam, in each condition

3.3 酸化速度式の評価結果

Fig.12 に各流量条件での酸化試験における重量増加(酸化量)の経時変化について横軸を時間の0.5乗に変換したグラフを示す。ここでの横軸の最大値は85となっているので、約7200 s(2 h)までのデータである。いずれのデータも経時変化はほぼ直線となり、放物線測に概ね従っていると判断できた。これらのグラフの傾きから、酸化速度定数 k_p を算出することとした。

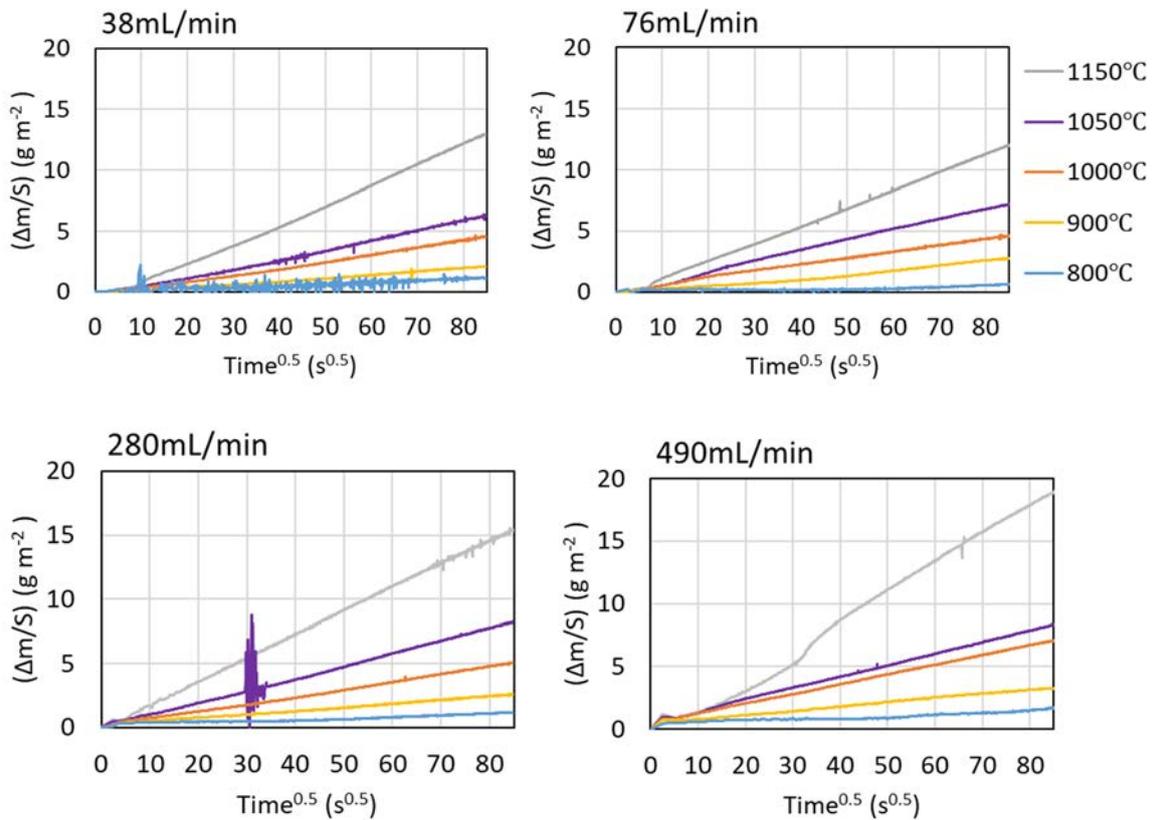


Fig.12 Mass gain profile on 0.5 power on time obtained in the high temperature oxidation test on pure Cr specimen with steam carrier Ar gas flow rate at 38, 76, 280 and 490mL/min

ここまで示した純 Cr 板材の各流量条件、各温度での酸化挙動データから、放物線測で整理した酸化速度定数 k_p の値を、温度の逆数に対してプロットした図を Fig.13 に示す。流量が最も高い 490mL/min の場合にいずれの温度でも k_p の値が最も高い傾向となった。また比較のため、参考文献¹⁰⁾での値についても、 Cr_2O_3 の密度：5.22 g/cm³ として換算し、同様にプロットした。特に高温の温度域で本研究の k_p の値は文献値よりも低い傾向となった。

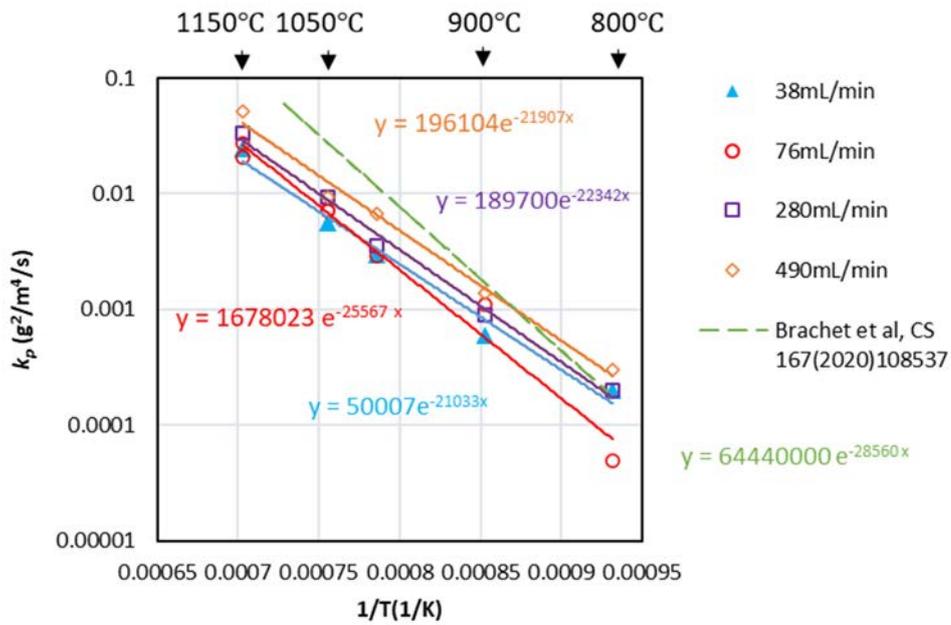


Fig.13 Arrhenius plot of the oxidation kinetics (k_p) estimated in this report and in a literature¹⁰⁾

酸化速度定数 k_p の温度依存性は以下のアレニウス式でまとめられる。

$$k_p = A \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

ここで k_p : 放物線測で整理した酸化速度定数 ($\text{g}^2/\text{m}^4/\text{s}$)、 A : 定数、 Q : 活性化エネルギー (J/mol)、 R : ガス定数 $8.314(\text{J}/\text{mol}/\text{K})$ 、 T : 絶対温度 (K) である。Table 2 に Fig.13 のグラフから求めた各流量条件での定数 A と活性化エネルギー Q をまとめる。

Table 2 List of constant A and activation energy Q on each steam flow condition

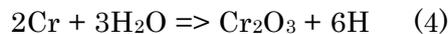
Steam carrier Ar gas flow rate (mL/min)	Velocity (m/s)	Partial pressure (hPa)	Available H ₂ O on surface (mol/m ² /s)	A	Q
38	1.88×10^{-4}	96.8	0.0163	5.001×10^4	174868
76	3.69×10^{-4}	114.7	0.0326	1.678×10^6	212564
280	1.33×10^{-3}	132.6	0.1200	1.897×10^5	185751
490	2.32×10^{-3}	135.9	0.2100	1.961×10^5	182135

4. 考察

4.1 酸化試験後の試料の酸化層及び水素吸収について

本研究での外観観察結果及びラマン分光分析の結果から酸化試験後の試料表面には Cr_2O_3 の酸化層が生成していることが確認できた。本研究では断面観察は実施していないが、酸化層の厚さは熱天秤による重量増加の最大値約 50 g/m^2 (水蒸気流量 490 mL/min で $1150 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ h}$ の酸化試験)について、 Cr_2O_3 の密度： 5.22 g/cm^3 から概算すると $9.6 \text{ }\mu\text{m}$ 厚程度となる。なお 2 h の酸化試験の場合は、同じく 490 mL/min の流量条件で $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ での試験後の重量増加が 20 g/m^2 程度で最大値となったが、その場合は $3.8 \text{ }\mu\text{m}$ 厚の酸化層が生成していると考えられることが出来る。

Cr の水蒸気中での酸化での水素発生は以下の式で表せる。



つまり水素発生量は、Cr の酸化量に比例するため、酸化量が少なければ水素発生量も少ない。本研究で測定した純 Cr 試験片の最大の水素吸収量は、流量条件が 76 mL/min で $1000 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ h}$ の酸化試験後の試料(酸化による重量増加は約 10 g/m^2)で得られた約 7.4 wt. ppm である。仮に発生した水素が全て試料中に吸収されると仮定した場合、本研究の試験結果の中で最大の酸化量(約 50 g/m^2)の場合でも、水素吸収量は約 37 wt. ppm となる。この値は、これまでの研究で示されている Zr 合金製の燃料被覆管の事故条件での水素発生量から想定される吸収量に比較して十分小さい値と考えられる²⁹⁾。また、水素吸収量が 800°C で増加するのは、Zr での水素吸収に関する過去の報告²⁷⁾や、Cr の水素吸収に関する報告³⁰⁾及び本研究での酸化量の傾向から妥当な結果と考えられる。一方、 1050°C 以上での水素吸収量の減少は、吸収と試験片外への放出との収支が当該温度で変化している可能性が考えられる。また、 Cr_2O_3 層により水素原子の合金層中への吸収が抑制されている可能性も考えられるが、詳細なメカニズムについては、今後の研究が必要である。

4.2 酸化挙動の条件依存性について

酸化試験温度に依存して酸化速度は速くなる傾向となったが、水蒸気流量が 490 mL/min の条件で 20 h までの酸化試験を行った場合、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下では酸化量が飽和する傾向が見られ、減少に転じる場合も見られた。これまでの研究で Cr の酸化で生成した Cr_2O_3 が 1400°C の高温環境中では気相中に蒸散することが示されている²⁸⁾。その結果及び別の研究³¹⁾において、ステンレス鋼の水蒸気含有雰囲気中での 800°C での Cr の蒸発が報告されていること等から、本研究の $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下での長時間の酸化試験でも同様のことが起きた可能性が推察出来る。そのため今後実験に基づく研究を行い、その可能性について検証する必要があると考えられる。

また原子炉事故解析において特に重要と考えられる 2 時間程度までの酸化試験結果を比較すると、酸化速度は流量が 76 mL/min 以上の条件では、流量が高い程、酸化速度が速い傾向が見られた。Fig.13 に本研究の酸化試験データを放物線測で整理した酸化速度定数 k_p の温度の逆数

に対するプロットを示しているが、このプロットにおいても以上で述べた傾向を見ることが出来る。この傾向は式(4)に示した Cr の酸化反応に必要な H₂O の供給量に依存して酸化物の生成量が多くなる傾向を表していると考えることが出来る。本研究の水蒸気の供給量は既存の装置のほぼ上限値までの範囲で試験を行っており、これまでの研究で示されている通常の原子炉事故条件及びその試験条件等を包括する条件^{24, 29)}となっている。そのため今後の解析に必要十分な範囲の知見を提供したと考えられる。以上から、式(3)に示したアレニウス式に Table 2 に示した各定数を適用した酸化速度式は、QUENCH-ATF 等での実験に関する、重大事故解析コードによる解析に利用可能であると考えられる。

5.結論

本研究では、熱天秤を用いた高温水蒸気中での酸化試験の結果に基づき、事故条件を包括する温度範囲、水蒸気流量条件での Cr の酸化速度式を提案した。従来の文献等で報告されている Cr の酸化速度式は試験条件等の詳細が示されていなかったが、本研究では酸化試験における水蒸気流量や温度条件等を明示した上で、それらに基づく Cr の酸化挙動の水蒸気流量や温度依存性を明らかにし、酸化速度式を提案した。これらの知見及び酸化速度式は、重大事故解析コード SAMPSON 等での評価に用いることが可能である。以上の成果によりコーティング被覆管を用いた場合での事故解析の精度向上が見込まれ、それによって今後のコーティング被覆管の開発に貢献することが出来ると考えられる。

参考文献

- 1) OECD/NEA, State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels, NEA No. 7317, OECD (2018).
- 2) I. Idarraga-Trujillo et al., Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increased margins in LOCA and beyond LOCA conditions, Proceedings of TopFuel 2013, North Carolina, USA, (2013) pp.860-867.
- 3) J.-C. Brachet et al., Behavior under LOCA conditions of enhanced accident tolerant chromium coated Zircaloy-4 claddings, Proceedings of TopFuel 2016, Boise, USA, (2016).
- 4) J.-C. Brachet et al., Behavior of chromium coated M5™ claddings under LOCA conditions, Proceedings of Water Reactor Fuel Performance Meeting (2017), Jeju, South Korea, (2017).
- 5) J. Bischoff et al., AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: focus on Cr-coated M5 cladding, Nuclear Engineering and Technology 50 (2018) pp.223-228.
- 6) A. Seshadri et al., Quenching heat transfer analysis of accident tolerant coated fuel cladding, Nuclear Engineering and Design 338 (2018) pp.5-15.
- 7) M. Dumerval et al., Behavior of chromium coated M5 claddings upon thermal ramp tests under internal pressure (loss-of-coolant accident conditions), Proceedings of Topfuel 2018, Prague, Czech, (2018).
- 8) M. Ševeček et al., Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance, Nuclear Engineering and Technology 50 (2018) pp.229-236.
- 9) B. Maier et al., Development of cold spray chromium coatings for improved accident tolerant zirconium-alloy cladding, Journal of Nuclear Materials 519 (2019) pp.247-254.
- 10) J.-C. Brachet et al., High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process, Corrosion Science 167 (2020) 108537.
- 11) 村上望ら, 早期実用化に向けた PWR 向け事故耐性燃料被覆管(コーティング被覆管)の開発(1)開発コンセプトと基礎的性能確認結果, 日本原子力学会 2020年秋の大会 1E03(2020).
- 12) J. Liu et al., Transient experiments on oxidation and degradation of Cr-coated Zircaloy in steam up to 1600 °C, Corrosion Science 192 (2021) 109805.
- 13) A. Fazi et al., Characterization of as-deposited cold sprayed Cr-coating on Optimized ZIRLO™ claddings, Journal of Nuclear Materials 549 (2021) 152892.
- 14) J. Hazan et al., Semi-integral LOCA test of cold-spray chromium coated zircaloy-4 accident tolerant fuel cladding, Journal of Nuclear Materials 550 (2021) 152940.
- 15) M. Steinbrück et al., High-temperature oxidation and quenching of chromium-coated zirconium alloy ATF cladding tubes with and w/o pre-damage, Journal of Nuclear Materials 559 (2022) 153470.

- 16) H. Yook et al., Post-LOCA ductility of Cr-coated cladding and its embrittlement limit, *Journal of Nuclear Materials* 558 (2022) 153354.
- 17) S.B. Bell et al., Burst and oxidation behavior of Cr-coated Zirlo during simulated LOCA testing, *Journal of Nuclear Materials* 564 (2022) 153679.
- 18) Y. Yan et al., Hydriding, oxidation, and ductility evaluation of Cr-coated Zircaloy-4 tubing, *Metals* 12 (2022) 1998.
- 19) D. Kim et al., Eutectic reaction and oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 accident-tolerant fuel cladding under various heating rates, *Journal of Nuclear Materials* 583 (2023) 154538.
- 20) A. Mohamad et al., Microstructural evolution of intermetallic phase precipitates in Cr-coated Zirconium alloy cladding in high-temperature steam oxidation up to 1400 °C, *Corrosion Science* 224 (2023) 111540.
- 21) OECD/NEA, QUENCH-ATF project, https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_36597/quench-atf-project (accessed 2024-11-19).
- 22) 佐藤尚毅, 基礎から学ぶ気象学, 東京学芸大学出版会, (2019) pp.4-15.
- 23) 根本義之ら, Cr コーティング被覆管に関する研究(1) 酸化挙動の評価, 日本原子力学会 2022 年春の年会 2J05(2022).
- 24) J. Stuckert et al., Results of the QUENCH-LOCA experimental program at KIT, *Journal of Nuclear Materials* 534 (2020) 152143.
- 25) H. C. Barshilia et al., Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings, *Journal of Material Research*, Vol. 19, No. 11, (2004) pp.3196-3205.
- 26) Z. B. Qi et al., A comparative study of the oxidation behavior of Cr₂N and CrN coatings, *Thin Solid Films* 544 (2013) pp.515-520.
- 27) Y. Nemoto et al., Investigation of the oxidation behavior of Zircaloy-4 cladding in a mixture of air and steam, *Journal of Nuclear Materials* 575 (2023) 154209.
- 28) V. Peres et al., High temperature chromium volatilization from Cr₂O₃ powder and Cr₂O₃-doped UO₂ pellets in reducing atmospheres, *Journal of Nuclear Materials* 423 (2012) pp.93-101.
- 29) M. Pellegrini et al., Early Phase Accident Progression Analysis of Fukushima Daiichi Unit 3 by the SAMPSON Code, *Nuclear Technology* Vol. 186 (2014) pp.241-254.
- 30) M. Venkatraman et al., The Cr-H (Chromium-Hydrogen) System, *Journal of Phase Equilibria* 12 (1991) pp.672-677.
- 31) 西田幸寛ら, 水蒸気含有雰囲気におけるオーステナイト系ステンレス鋼の高温酸化挙動, 日新製鋼技報 90 (2009) pp.40-47.

