## 平成 30 年度

## 文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子カシステム研究開発事業

# 放射線誘起表面活性効果を用いた 超臨界圧軽水冷却炉の基盤技術研究

## 成果報告書

# 平成 31 年 3 月 国立大学法人 東京海洋大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム 研究開発事業による委託業務として、国立大 学法人 東京海洋大学が実施した平成 27-30 年度「放射線誘起表面活性効果を用いた超臨 界圧軽水冷却炉の基盤技術研究」の成果を取 りまとめたものです。

	次
-	シヘ

概	各 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	viii
1.	はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1-1
2.	業務計画 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2-1
3.	業務の実施内容及び成果	
3	1 超臨界圧条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究 ・・・・・	3. 1-1
	3.1.1 平成 29 年度までの実施内容及び成果の概要 ・・・・・・・・・・	3. 1-1
	(1)平成 27 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1-1
	(2)平成 28 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1-1
	(3)平成 29 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1-1
	3.1.2 平成 30 年度の実施内容及び成果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1–1
	(1) 放射化金属材料の電気化学計測 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1-1
	(2) $\gamma$ 線照射環境における金属材料の電気化学計測 ・・・・・・・・・・	3. 1–11
	(3) まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1–27
	(4)今後の展望 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 1–28
3	2 超臨界圧条件下における RISA 材料の表面特性に関する研究(再委託先:東京大学	)
		3. 2–1
	3.2.1 平成 29 年度までの実施内容及び成果の概要 ・・・・・・・・・・	3. 2–1
	(1)平成 27 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–1
	(2)平成 28 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–1
	(3)平成 29 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–1
	3.2.2 平成 30 年度の実施内容及び成果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–2
	(1)緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–2
	(2)研究目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–2
	(3)実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–2
	(4)結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–6
	(5) まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–27
	(6)今後の展望 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–28
3	3.3 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ性に関する研究(再委託先:早稲田大	学)
		3. 3–1
	3.3.1 平成 29 年度までの実施内容及び成果の概要 ・・・・・・・・・・	3. 3–1
	(1)平成 27 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–1
	(2)平成 28 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–1
	(3)平成 29 年度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–1
	3.3.2 平成 30 年度の実施内容及び成果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3.3-2

	(1) γ線照射前後の金属材料の濡れ性計測 ・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–2
	2)放射化金属材料の濡れ性計測 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–23
	(3) まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–28
	(4) 今後の展望 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–29
3	研究推進 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 4–1
	11 外部評価委員会 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 4–1
	.2 研究成果発表及び人材育成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 4–1
4.	•••••••••••••••••••••••••••••••••••	4-1

## 表一覧

表 2-1	全体計画(平成 27・28 年度) ・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-1
表 2-2	全体計画(平成 29・30 年度) ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-1
表 3.1-1	SUS304 試験片の成分 (wt%) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-3
表 3.1-2	PNC 試験片の成分 (wt%) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-3
表 3.1-3	XPS 分析試験片 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-22
表 3.1-4	0-1s ピーク位置と強度 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
表 3.1-5	SCWR 概念設計条件と RISA 研究の実験条件 ・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-29
表 4-1	電気化学特性に対する RISA 出現条件のまとめ ・・・・・・・・・ 4-4
表 4-2	濡れ性に対する RISA 出現条件のまとめ ・・・・・・・・・・・・ 4-4
図一覧	
図 1-1	高温高圧下における RISA 効果発現有無の評価ポイント ・・・・・・ 1.1-4
図 3.1-1	試験片の形状 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-2
図 3.1-2	試験片位置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-3
⊠ 3.1−3	SUS304 材の外観 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-4
図 3.1-4	SCW 酸化被膜を施した SUS304 材の外観 ・・・・・・・・・・・・ 3.1-4
図 3.1-5	ジルコニア溶射を施した SUS304 材の外観 ・・・・・・・・・・・・3.1-4
図 3.1-6	京都大学複合原子力科学研究所研究用原子炉(KUR) ・・・・・・ 3.1-4
図 3.1-7	KUR 断面図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-5
図 3.1-8	腐食電位 (SUS304, 250°C, 4 MPa) ・・・・・・・・・・・・ 3.1-6
図 3.1-9	分極曲線 (SUS304, 250°C, 4 MPa) ・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-6
図 3.1-10	腐食電位 (SUS304, 300°C, 8.6 MPa) ・・・・・・・・・・・ 3.1-6
図 3.1-11	分極曲線 (SUS304, 300°C, 8.6 MPa) ・・・・・・・・・・・ 3.1-6
🗵 3. 1-12	腐食電位(SUS304, 350°C, 16.5 MPa) ・・・・・・・・・・・ 3.1-7
図 3.1-13	分極曲線 (SUS304, 350°C, 16.5 MPa) ・・・・・・・・・・・ 3.1-7
図 3.1-14	腐食電位(SCW 酸化被膜材,300℃,8.6 MPa) ・・・・・・・・ 3.1-7
図 3.1-15	分極曲線(SCW 酸化被膜材,300℃,8.6 MPa) ・・・・・・・・ 3.1-7
図 3.1-16	腐食電位(SCW 酸化被膜材,350℃,16.5 MPa) ・・・・・・・・ 3.1-7
図 3.1-17	分極曲線(SCW 酸化被膜材,350℃,16.5 MPa) ・・・・・・・・ 3.1-7
図 3.1-18	腐食電位(ジルコニア溶射材, 250 ℃, 4 MPa) ・・・・・・・・ 3.1-8
図 3.1-19	分極曲線(ジルコニア溶射材, 250 ℃, 4 MPa) ・・・・・・・・ 3.1-8
図 3.1-20	腐食電位(ジルコニア溶射材, 300 ℃, 8.6 MPa) ・・・・・ 3.1-8
図 3.1-21	分極曲線(ジルコニア溶射材, 300 ℃, 8.6 MPa) ・・・・・ 3.1-8
図 3.1-22	腐食電位(ジルコニア溶射材, 350 ℃, 16.5 MPa) ・・・・・ 3.1-8
図 3.1-23	分極曲線(ジルコニア溶射材, 350 ℃, 16.5 MPa) ・・・・・ 3.1-8
図 3.1-24	放射化前後の腐食電位(SUS304 材) ・・・・・・・・・・・・ 3.1-9
図 3.1-25	放射化前後の腐食電位(SCW 酸化被膜材) ・・・・・・・・・ 3.1-9
図 3.1-26	放射化前後の腐食電位(ジルコニア溶射材) ・・・・・・・・ 3.1-9
図 3.1-27	QST 高崎量子応用研究所コバルト第2棟γ線照射施設 ・・・・・ 3.1-11

🗵 3. 1-28	$\gamma$ 線照射試験装置図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-11
図 3.1-29	腐食電位に及ぼすγ線照射の影響(SUS304, 300℃, 8.6 MPa) ・・ 3.1-13
図 3.1-30	腐食電位に及ぼすγ線照射の影響(SCW 酸化被膜材, 300℃, 8.6 MPa) 3.1-14
図 3.1-31	γ線照射前後における電位の変化量・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.1-14
図 3.1-32	腐食電位に及ぼすγ線照射の影響(酸化被膜材, 300℃, 8.6 MPa) ・・ 3.1-16
図 3.1-33	腐食電位に及ぼすγ線照射の影響(酸化被膜材, 350℃, 16.5 MPa)・・ 3.1-16
図 3.1-34	XPS 分析による試料深さ方向への Fe 濃度プロファイル ・・・・・ 3.1-22
図 3.1-35	各試料中の酸化被膜内の(a) Cr/Fe、(b) Ni/Fe 比のプロファイル結果 3.1-23
図 3.1-36	試料最表面部からの Fe-2p からのピークスペクトラム ・・・・・ 3. 1-23
図 3.1-37	試料最表面部の Cr-2p からのピークスペクトラム ・・・・・・ 3.1-24
図 3.1-38	試験片#1 と#2 における Cr 系酸化物中の各相の割合 ・・・・・・ 3.1-24
図 3.1-39	ナロースキャン分析による 0-1s ピークのペクトラムとそのピーク分離結果
	• • • • • • • • • • • • • • 3. 1–25
図 3.1-40	各試験片における 0-1s の各ピーク強度の割合 ・・・・・・・・ 3.1-26
図 3.2-1	本節における実験の流れ ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-3
図 3.2-2	表面研磨後の試料外観写真 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-4
図 3.2-3	SPM における F-D カーブの模式図 ・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-6
図 3.2-4	大気酸化した未照射の PNC1520 と SUS304 のラマンスペクトラム ・・ 3.2-8
図 3.2-5	大気酸化した PNC1520 における UV 照射前後の(a)Fe-2p、(b)Ni-2p から
	の XPS スペクトラム ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-9
図 3.2-6	SCW 酸化した PNC1520 における未照射の(a)Fe-2p、(b)Ni-2p、(c)Cr-2p、
	(d) Al – 2p からの XPS スペクトラム ・・・・・・・・・・・ 3. 2–9
図 3.2-7	大気酸化、SCW 酸化した PNC1520 における UV 照射前後の酸化相中の酸
	化物割合 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-10
図 3. 2-8	コンタミレイヤーの有無に起因した XPS 分析時の X 線侵入深さ(評価
	体積)の違い ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-10
図 3.2-9	大気酸化ならびに SCW 酸化した PNC1520、SUS304 における(a)UV ならび
	に、(b)γ線照射後の暗所保持下における濡れ性の回復挙動 ・・ 3.2-12
図 3.2-10	大気酸化した未照射の PNC1520、SUS304 からのラマンスペクトラム ・・ 3.2-15
図 3.2-11	大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の暗所保持中の 0H 伸縮振動
	からのラマンバンドスペクトラムの変化 ・・・・・・・・ 3.2-16
図 3.2-12	材料表面に存在する吸着水中の"Liquid water"と"Ice-like water"
	の存在状態の模式図 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-16
図 3.2-13	大気酸化した PNC1520 と SUS304 における UV 照射後の暗所保持中の
	(a)"Ice-like water"と"Liquid water"のラマンバンド強度の暗所
	保持時間依存性と(b)"Ice-like water"と"Liquid water"との強度
	比の関係 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.2-17
図 3. 2-14	Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> への2種類の0H配位ネットワークの模式図 ・・・・・・3.2-17
図 3.2-15	大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の吸着水膜厚の暗所保持時間

	依存性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–18
図 3.2-16	大気酸化した PNC1520 における UV 照射後、暗所下において 66 時間保持	
	試料の (a) 吸着力の二次元マッピングと、 (b) Region1-3 における F-D 曲線	Ř
		3. 2–18
図 3.2-17	大気酸化した PNC1520 における UV 照射後、暗所下において 66 時間保持	
	試料での吸着力分布 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–19
図 3. 2-18	大気酸化した PNC1520 における UV 照射直後、66 時間暗所保持、未照射	
	試料での(a)吸着力分布と、(b)親水性、疎水性成分からの代表的な F-D	
	曲線 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–19
図 3.2-19	大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の親水性成分と疎水性成分の	
	積分値の暗所保持時間依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–20
図 3.2-20	大気酸化した PNC1520 における UV 照射後に暗所保持中の親水性成分と	
	疎水性成分の積分値の静的接触角との関係 ・・・・・・・・・・	3. 2–22
図 3. 2-21	大気酸化した PNC1520、SUS304 における静的接触角のオゾン洗浄時間	
	依存性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–22
図 3.2-22	(a)UV 照射前ならびに、(b)UV 照射後の大気酸化した PNC1520 における	
	C-1s からの XPS スペクトラム ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–23
図 3.2-23	大気酸化した未照射の PNC1520 における Ar スパッタリングによる(a)	
	XPS スペクトラムの変化と、(b)285 eV 付近のハイドロカーボン由来の	
	ピーク強度の Ar スパッタリング時間依存性 ・・・・・・・・・	3. 2–23
図 3.2-24	SCW 酸化した PNC1520 における 510℃において 1 時間の SCW 酸化前後で	
	の(a) OH 伸縮振動からの FT-IR スペクトラムと、(b) そのピーク強度の	
	平均値 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–25
図 3.2-25	SCW 酸化した PNC1520 における 510℃において 1 時間の SCW 酸化後の (a)	
	OH 伸縮振動からの FT−IR スペクトラムと、(b) そのピーク強度の暗所保	
	持時間依存性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–25
図 3.2-26	(a) SCW 環境下における OH 基の安定性評価の実験フローと(b) SCW 酸化条	
	件下における温度と圧力の履歴 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 2–26
図 3. 2-27	SCW 酸化した PNC1520 における UV 照射前後、SCW 酸化前後、暗所保持下	
	における(a)OH 伸縮振動からの FT-IR スペクトラムと、(b)"Ice-Iike	
	water"と"Liquid water"のピーク強度のUV 照射後の保持時間依存性	3. 2–27
図 3. 2-28	RISA 効果による濡れ性変化と微細組織との相関 ・・・・・・・・・	3. 2–28
図 3.3-1	高温高圧下金属材料濡れ性計測装置構成図	3. 3–3
図 3.3-2	高温高圧下金属材料濡れ性計測装置の写真 ・・・・・・・・・・	3. 3–4
図 3.3-3	高温高圧圧力容器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3.3–4
図 3.3-4	液滴下部注入の装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3.3–5
図 3.3-5	測定方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3. 3–5
図 3.3-6	<i>θ</i> /2法	3.3–5
図 3.3-7	試験片表面の画像・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3.3-6

図 3.3-8	γ線照射による濡れ性への影響 (SUS304) ・・・・・・・・・ 3.3-8
図 3.3-9	γ線照射による濡れ性への影響 (PNC1520) ・・・・・・・・・ 3.3-9
図 3.3-10	γ線照射による濡れ性への影響(平均データを使用) ・・・・・・ 3.3-10
図 3.3-11	材質、酸化被膜、γ線照射による濡れ性への影響 ・・・・・・ 3.3-11
図 3.3-12	濡れ性を計測する原理を説明する図 ・・・・・・・・・・・・ 3.3-14
図 3.3-13	NRGにより濡れ性を測定する計装装置の系統図 ・・・・・・・・ 3.3-14
図 3.3-14	NRGにより濡れ性を測定する計装装置の写真 ・・・・・・・・・ 3.3-15
図 3.3-15	毛細管試験装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-16
図 3.3-16	毛細管試験装置の写真 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-16
図 3.3-17	NRG で測定した水位の画像(非照射毛細管) ・・・・・・・・・・3.3-18
図 3.3-18	毛細管径と水位差の関係(非照射毛細管0.5 mmを基準とした結果)・・ 3.3-18
図 3.3-19	毛細管径と平均水位差の関係 (非照射毛細管(1.4 mm)を基準とした結果) 3.3-19
図 3.3-20	圧力 12 MPa での接触角測定結果と NRG を用いて亜臨界圧で測定した非照射
	毛細管接触角との比較 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-19
図 3.3-21	圧力 12 MPa で接触角測定結果と NRG で測定した非照射毛細管接触角との
	比較 •••••• 3.3-20
図 3.3-22	NRG により測定したγ線照射毛細管と非照射毛細管の水位差と毛細管内径の
	関係 (圧力 22 MPa, 温度 320°C) ・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-21
図 3.3-23	γ線で照射した毛細管の接触角と毛細管内径の関係(圧力 22 MPa, 温度
	320°C)
図 3.3-24	γ線で照射した毛細管の接触角の平均値と毛細管内径の関係(圧力 22
	MPa, 温度 320°C) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-22
図 3.3-25	圧力 12 MPa で接触角測定結果と NRG で測定したγ線照射毛細管接触角との
	比較 •••••• 3.3-22
図 3.3-26	ホットラボに設置した濡れ性試験装置の外観写真 ・・・・・・ 3.3-24
図 3.3-27	放射化にした試験片の写真 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3.3-24
図 3.3-28	放射化金属試験片の濡れ性測定結果(ノーマル SUS) ・・・・・・ 3.3-25
図 3.3-29	放射化金属試験片の濡れ性測定結果(酸化処理 SUS) ・・・・・・ 3.3-25
図 3.3-30	放射化、放射化前(非照射)、γ線照射後の液滴形状の比較・・・3.3-26
図 3.3-31	放射化、放射化前(非照射)、γ線照射後の接触角の比較 ・・ 3.3-27
図 4-1	本研究の成果と今後の展開 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4-5

## 略語一覧

CHF:	Critical Heat Flux(限界熱流束)
ESR:	Electron Spin Resonance(電子スピン共鳴)
FFM:	Friction Force Microscopy(摩擦力顕微鏡)
FT-IR:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (フーリエ変換赤外分光)
F-D:	Force-Distance(フォース-ディスタンス)
JMTR:	Japan Materials Testing Reactor (材料試験炉)

- KUR: Kyoto University Research Reactor (京都大学研究用原子炉)
- NRG: Neutron Radiography(中性子ラジオグラフィ)
- QST: National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (量子科学技術研究開発機構)
- RISA: Radiation Induced Surface Activation(放射線誘起表面活性)
- R.H.: Relative Humidity (相対湿度)
- SCW: Supercritical Water (超臨界水)
- SCWR: Supercritical Water-cooled Reactor (超臨界圧軽水冷却炉)
- SPM: Scanning Probe Microscope (走査型プローブ顕微鏡)
- UV: Ultraviolet (紫外線)
- XPS: X-ray photoelectron spectroscopy (X 線光電子分光)

概略

超臨界圧軽水冷却炉(Supercritical Water-cooled Reactor, SCWR)は、経済性に優れた我が 国提唱の第4世代原子炉として概念炉設計研究が進められてきた。一方、放射線誘起表面活性 (Radiation Induced Surface Activation, RISA)は、放射線照射下で基盤材料及び酸化被膜表 面の電気的相互作用により熱伝達率の向上及び防食効果を生ずる、これも我が国で世界に先駆け て確認された現象であり、その特性が鋭意研究されてきた。

本研究は SCWR における RISA の出現可能性を評価する新しい研究であり、研究項目(1) 超臨界 E条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究、(2) 超臨界圧条件下における RISA 材 料の表面特性に関する研究、及び(3) 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ性に関する研 究、の実施により超臨界水(SCW:臨界温度 374℃,臨界圧力 22.1 MPa)・亜臨界水条件におけ る RISA による金属材料の電気化学的特性、表面特性を評価し、SCWR の基礎的設計指針に反映す ることを目的としている。ここで、本研究において評価の対象とする RISA の効果とは、金属材 料への外部からのγ線照射あるいは放射化した金属材料自身から発生する放射線の照射により、 金属材料の腐食電位が減少(卑化)する効果と、材料表面の濡れ性が向上する効果の2つの効果 であり、また、RISA 材料とは、それらの効果の発現が期待される材料のことを言う。

もとより実炉内の強放射線環境下における SCW 条件下の実験は非常に困難であり、この研究で はサイクロトロン加速器と試験炉による放射化試験、γ線放射施設を使用した放射線照射実験に 限定するため、実炉に適用した場合の安全性向上または経済的効果などを定量的に示すことはで きない。したがって、弱放射線環境において RISA 効果が SCW・亜臨界水条件で生ずるかを明ら かにするという基礎的な実験を目的とした。

以下に各研究項目における研究実施内容及び成果の概略を示す。

(1) 超臨界圧条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究

これまでに確認されていない温度 300℃(圧力 8.6 MPa)以上の高温高圧水中におけるステ ンレス鋼の電気化学特性に及ぼす RISA 効果を実験的に確認することを目的として、異なる表 面酸化処理を施した SUS304 材の放射化前後及びγ線照射前後の高温高圧水中における電気化 学計測を実施した。先ず、SUS304 材の電気化学特性に及ぼす放射化の影響ならびに高温高圧 水中において形成する酸化膜の影響に着目し、表面研磨後の SUS304 材と同材料を SCW 中に暴 露して酸化膜を形成した試験片の放射化前後の腐食電位ならびに分極曲線を 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中において計測した。その結果、全ての温度 条件において放射化試験片の RISA による腐食電位の卑化を確認した。酸化処理を施さない SUS304 材とジルコニア溶射材は、350℃(圧力 16.5 MPa)において放射化前後で顕著な差異は 見られなかったが、他の温度条件ならびに SCW 酸化被膜材は、何れも放射化により数十 mV 卑 化し、その卑化の傾向は SCW 酸化被膜材がより顕著であることを確認した。分極曲線を測定し た結果、ジルコニア溶射材を除き、放射化試験片は不働態域において電流密度が低下し、耐腐 食性が向上することを確認した。これは電位の増加に伴って形成される酸化被膜の構造が、そ の不働態化の過程において変化していることを示した結果である。

次に、γ線照射の影響に着目し、同試験片を対象としてγ線照射中及び非照射中の腐食電位 を 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中において計測するととも

viii

に、実験に供した試験片の表面酸化物組成を X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) により詳細解析し、γ線照射による SUS304 材の腐食電位特性と酸化物組成との関係を評価した。その結果、高温高圧水中に短時間浸漬した SUS304 材あるいは非照射環境下の SCW 中で形成した酸化膜を有する SCW 酸化被膜材では、γ線照射による電位の変化は高温高圧水の放射線分解の効果が支配的であり、RISA による腐食電位の卑化は観察されず、γ線照射開始直後に貴化した。その腐食電位の変化量は温度の上昇に伴って徐々に減少する傾向を示した。この結果は、水のイオン積と誘電率の減少によるものと推察され、亜臨界水条件

(350°C・16.5 MPa) よりもそれらの値が低くなる SCWR の炉心温度・圧力条件(510°C・25 MPa) では、同一放射線強度において腐食電位の貴化に及ぼす放射線分解の効果は緩和される と予想される。

一方、高温高圧水中に長時間浸漬し、表面の不働態化の過程においてγ線を照射した SUS304 材では、酸化被膜中の Cr 系酸化物の含有量と酸素欠損の割合が非照射環境下で形成し た酸化被膜中のそれらと比較して増加すること、また、その酸化被膜を有する試料はγ線照射 に対して鋭敏な光電極反応を示し、温度 350℃までの高温高圧水中において RISA による腐食 電位の卑化が生じることが明らかとなった。放射化試験片を用いた実験結果も含め、温度及び 放射線照射に対する腐食電位と酸化被膜構造(酸素欠損と Cr 濃縮挙動)の関係を半導体の量 子過程の観点から考察し、SCW 条件においても RISA による耐腐食性向上の効果が出現する可 能性を示した。

本研究によって得られた高温高圧水中のγ線照射による酸化被膜構造の改質と電気化学特性 の改善に関する新たな知見は、特定の温度、圧力、放射線環境下のみで確認されており、また、 そのメカニズムは解明されていない。今後、照射試験炉等を用いて実機相当の放射線環境下、 各種熱流動条件における腐食実験と電気化学計測を行い、本研究で示された放射線照射による 酸化被膜構造の改質すなわち酸化被膜の安定化と酸素欠損の増加による RISA 効果の出現条件 を整理する必要がある。

(2) 超臨界圧条件下における RISA 材料の表面特性に関する研究(再委託先:東京大学)

SCWR 環境下における RISA 材料の表面特性を予測することを目的とし、SCWR の燃料被覆管候 補材である PNC1520 材ならびに、SUS304 に対して 500℃における大気酸化ないし、510℃で 32 MPa までの SCW 酸化処理を施した試料を対象に、紫外線(UV)ならびにγ線照射による静的濡 れ性変化と微細組織との相関を評価した。その結果、酸化条件には概ね依存せず、照射により 接触角が放物線状に低下した。取り分け、γ線照射下における接触角は、100 kGy 程度の照射 により~10°程度まで低下し、その後、照射量に依存しなかった。また、照射ならびにその後 の暗所保持環境下における濡れ性変化の評価から、UV 照射下では、1 種類の濡れ性制御因子の 形成ならびに消滅によって実験結果が説明でき、一方で、γ線照射下では、2 種類の制御因子 が作用することを明らかにした。RISA 効果による濡れ性変化に関する微細組織学的観点から の評価では、UV ならびにγ線照射による濡れ性変化は、試料表面への 0H 基の形成(親水化効 果)とハイドロカーボン等の吸着による疎水化効果が主な制御因子であることを確認した。な お、親水化効果については接触角が 30°以下の領域、一方で、疎水化効果は 30°以上の領域 において濡れ性を制御していることを見出した。さらに、RISA 効果によって試料表面に形成

ix

された OH 基の SCW 中での安定性を評価した結果、UV 照射後、材料が SCW 環境下に晒されるこ とで、試料表面の OH 基が減少し、その後の暗所保持では放物線状に減少した。しかしながら、 本実験条件では、試料表面における OH 基からのシグナルが低く、かつ、実験結果の再現性が 十分でない。よって、RISA 効果によって形成された OH 基の SCW 下における安定性評価に関し ては、更なる検証が必要である。

本研究取組を通し、RISA 効果における濡れ性変化は、従来から示唆されていた OH 基の試料 表面への吸着反応(親水化効果)とハイドロカーボン等の吸着による疎水化効果によって説明 されることが実験的に証明された。従来の RISA 効果における濡れ性改善機構については、材 料表面への OH 基の吸着現象のみを考慮したモデルであるが、本実験結果は実際の濡れ性変化 をより詳細に明らかにするとともに、ハイドロカーボンのような疎水基の吸着現象も RISA 効 果による表面濡れ性の制御因子となっていることを示した。一方、研究項目(3)で実施した京 都大学複合原子力科学研究所における中性子照射実験では、RISA 効果の発現し得る照射量に おいても、濡れ性変化は確認されなかった。未照射材では、試料表面に疎水基が吸着した状態 にあり、ここに y 線等の放射線を照射することで、疎水基の脱離反応と親水基の吸着反応が生 じる。本研究結果からは、RISA 効果によって十分な親水性が確認される閾照射量は~100 kGy と見積もられているが、SCWR のような強放射線環境下では、RISA 効果の発現に必要な照射量 は極めて短時間に到達し得るのに対し、表面の疎水基成分の脱離反応、もしくは、親水基の吸 着反応には、ある程度の時定数を伴った反応時間が必要で、その結果、本中性子照射実験では、 RISA 効果による親水化効果が確認されなかったと考察される。このように、実炉環境下にお ける RISA 効果の発現予測には、親水基、疎水基の吸着、脱離反応の時定数反応を理解するこ とに加え、SCW 条件下における酸化被膜の剥離や分解等の動的安定性の評価も必要と言える。

(3) 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ性に関する研究(再委託先:早稲田大学)

亜臨界水条件までの高温高圧水条件において濡れ性を評価するための独自の測定方法を構築 した上で、亜臨界圧力条件を含む高温高圧下(常温~320℃,圧力 12~22 MPa)の濡れ性に及 ぼすγ瀬照射と放射化の影響を評価し、以下の点を明らかにした。

γ線照射によって接触角が減少し、濡れ性の向上として RISA 効果の発現を確認した。しか しながら、RISA 効果の発現は、常温条件において顕著であるものの、温度 250℃以上の高温条 件になると水の表面張力自体の減少により効果の度合いが小さくなる。一方、SCW 酸化処理を 施した試験片は、RISA による濡れ性の向上効果がより促進された。

次に、放射化金属材料の濡れ性を常温下及び高温高圧下(常温~290℃,圧力 12 MPa)にお いて計測し、放射化金属材料の濡れ性に及ぼす RISA 効果を評価することを目的とし、京都大 学研究用原子炉(KUR)での中性子照射による放射化金属材料濡れ性評価を実施した。常温に おいては、放射化金属材料の RISA 効果による濡れ性の向上が確認されたが、γ線照射と比較 して顕著な濡れ性の向上は確認されなかった。要因として、研究項目(2)の結果を踏まえると、 中性子線の照射時間が 10 分程度と短くかつ表面線量率が低いため、外部γ線照射による表面 洗浄効果とその後の親水性因子の形成のための十分な時間が得られなかったためと推察される。

本研究により広範囲の温度・圧力条件においてγ線照射前後及び放射化前後の濡れ性に関す るデータを採取し RISA 効果を評価することができたが、強放射線が連続的に照射されている 環境下での濡れ性の直接計測は行われておらず、放射線強度に対する RISA による濡れ性の向 上効果を評価する必要がある。また、最終的には接触角の減少により亜臨界条件における液膜 破断や膜沸騰による除熱限界がどれほど向上するかを実験的に検証する試験が必要となる。日 本の現状では、そのような試験ができる施設はなく、施設を新設することは現状困難である。 したがって、GIF (Generation Four International Forum) に再度日本が参加し国際的にこの 研究を進めることが必要と考える。

## (4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、広く意見を 聴きながら研究を進めるため外部評価委員会を開催した。本委員会は、本業務の代表機関及び 再委託先機関の各業務実施者と、伝熱・流動、材料、水化学の各分野の専門家7名の外部評価 委員で組織した。本事業実施期間中に計5回の委員会を開催し、研究の進捗に対して討論する とともに外部評価委員からの意見を研究計画に反映した。

本事業で得られた成果を国内外の研究集会において 16 件、国際会議論文として 1 件、国際 学術論文として 1 件を公表済みであり、最終年度終了時において 3 件の論文を提出済みあるい は投稿準備中である。また、本研究の遂行において 5 名の修士課程の学生と 2 名の学部学生が 携わり、その内、3 名が国内電力会社に就職し、原子力部門の仕事に従事している。さらに、 学生と若手研究者の研究発表に対して 3 件の賞が授与されるなど、原子力分野の人材育成に寄 与した。

### 1. はじめに

SCWR は、我が国の優れた軽水炉技術と火力発電技術を基にした第4世代原子炉の中で唯一の 日本発の概念炉であり、システムが単純でコンパクト、高熱効率であることから、高い経済性と 安全性を有している[1.1]。また、SCWR は増殖炉として機能させることも可能であり,軽水炉利 用の長期化に伴う使用済み燃料とウラン資源の有効利用や我が国のエネルギーセキュリティ向上 への寄与が期待できる。これらの技術的・社会的背景から優先的に開発すべき第4世代原子炉と して国内外より評価されており、これまで東京大学、九州大学、早稲田大学及び東北大学などを 中心に、その概念と主要技術である伝熱流動と材料に関する研究開発が行われてきた。例えば、 燃料被覆管最高温度を予測する上で重要なサブチャンネル間の乱流混合とクロスフロー及び高エ ンタルピー領域の伝熱に焦点を置いて基礎データが構築されている[1.2]。また、SCW への材料 の溶出特性と高温酸化特性が詳細に検討され、改良オーステナイト鋼の PNC1520 材が SCWR の候 補材として提案されている[1.2]。

一方, RISA は、放射線照射下で基盤材料及び酸化被膜熱伝達表面の電気的相互作用により熱 伝達向上及び防食効果を生ずる現象であり、東京海洋大学、東芝、東京大学、日本原子力研究開 発機構(JAEA)、神戸製鋼などを中核組織とした一連の研究によりその特性が明らかにされてい る[1.3, 1.4]。より実用的な研究結果としては、例えば JAEA の材料試験炉(Japan Materials Testing Reactor, JMTR)を用いた実炉と同様の放射線環境における細管内強制対流沸騰熱伝達 実験や、γ線照射下でかつ温度 288℃(圧力 7.2 MPa)の高温高圧水中における腐食電位計測実 験があり、それぞれ、限界熱流束(Critical Heat Flux, CHF)が放射線非照射条件に比較して 平均 17%上昇すること、ジルコニア溶射膜を有するステンレス鋼の腐食電位がγ線照射により 50 mV から 180 mV 卑化することが確認されている[1.4-1.6]。

本研究は、SCWR における RISA の出現可能性を評価する新しい研究開発であり、研究項目(1) 超臨界圧条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究、(2) 超臨界圧条件下における RISA 材料の表面特性に関する研究、及び(3) 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ性に関 する研究、の実施により SCW・亜臨界水条件における RISA による金属材料の電気化学的特性、 表面特性を評価し、SCWR の基礎的設計指針に反映することを目的としている。ここで、本研究 において評価の対象とする RISA の効果とは、金属材料への外部からのy線照射あるいは放射化 した金属材料自身から発生する放射線の照射により、金属材料の腐食電位が減少(卑化)する効 果と、材料表面の濡れ性が向上する効果の 2 つの効果であり、また、RISA 材料とは、それらの 効果の発現が期待される材料のことを言う。

もとより実炉内の強放射線環境下における SCW 実験は非常に困難であり、この研究ではサイク ロトロン加速器と試験炉による放射化試験、γ線放射施設を使用した放射線照射実験に限定する ため、実炉に適用した場合の安全性向上または経済的効果などを定量的に示すことはできない。 したがって、弱放射線環境において RISA 効果が SCW・亜臨界水条件で生ずるかを明らかにする という基礎的な実験を目的としている。SCW・亜臨界水条件における RISA 効果の出現が確認され れば、SCWR の材料開発や熱水力安全解析において大きな進展となる。また、これまでの RISA に 関する研究は沸騰水型軽水炉 (Boiling Water Reactor, BWR)を対象に行われてきたが、この研 究課題の実施により、より高圧である加圧水型軽水炉への適用も期待できる。以下に各研究項目 の目的と実施方針を示す。 (1) 超臨界圧条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究

これまでに BWR の炉心と同等の放射線環境下あるいは温度環境下において RISA による沸騰 伝熱特性の向上と酸化金属材料の電気化学特性の向上が確認されているが、温度 300℃(圧力 8.6 MPa)以上の亜臨界水条件や SCW 条件においては、実験の困難さから RISA 効果の出現はも とより、非放射線環境下においても各特性に関する知見は得られていない。特に、金属材料の 電気化学特性と RISA の関係については、BWR 相当の温度・圧力条件(288℃・7.2 MPa)にお いても十分に評価されていない[1.4-1.6]。また、炉心材の腐食挙動の評価においては水化学 特性が重要な因子となるが、300℃(圧力 8.6 MPa)以上の高温高圧水中でかつ放射線照射場 における水化学特性(放射線分解効果、生成化学種と壁面近傍における化学種濃度、材料との 相互作用など)は理論的にも実験的にも明らかにされておらず、本研究において SCW・亜臨界 水条件における RISA 効果の発現有無を水化学特性を含めた議論に基づき評価することは困難 であり、問題を複雑化させる。そこで、先ずは材料側のみに着目して RISA 効果の出現有無を 評価することとした。

RISA による電気化学的反応は、半導体の光電極反応と類似した現象と考えられている(図 1-1)。金属表面に形成する酸化被膜が n 型半導体の特性を有すると、そのバンドギャップよ り大きいエネルギーを持つ光(電磁波)の照射により、バンド間の電子が励起され、電子正孔 対が形成し、励起電子はバンド曲がりに沿って酸化被膜の内部へ移動し、正孔は表面側に移動 する。この電子の母材側への移動によりフェルミ準位が上昇することで腐食電位が卑化し、表 面側に移動した正孔はその表面での準位に応じて水もしくは酸化被膜自身との反応に寄与する。 酸化被膜の半導体特性すなわちバンドギャップと半導体タイプは酸化膜の組成に依存する。し たがって、高温高圧水中の酸化被膜材料の放射線照射による電気化学反応は、当該温度圧力条 件下において形成する酸化被膜がどのような半導体特性を示す組成となっているかが重要な評 価ポイントとなる。また、常温状態において半導体効果を示したとしても、高温域では電子正 孔の再結合状態によって放射線照射による腐食電位の変化や表面反応特性が出現しなくなる可 能性がある。そこで本研究では、材料の放射化とγ線照射の影響ならびに温度 300℃(圧力 8.6 MPa)以上の高温高圧水中において形成する酸化膜の影響に着目し、SUS304 ステンレス鋼 を基本材として表面研磨後の試験片と同材料を SCW 中に暴露して酸化膜を形成した試験片、先 行研究で RISA による腐食電位の卑化が確認されたジルコニア溶射材の各試験片を対象に、放 射化前後及び <sup>60</sup>Coγ線照射前後の電気化学特性(腐食電位及び分極曲線)を温度 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中において計測し、RISA 効果の出現有無を 評価する (図 1-1)。

(2) 超臨界圧条件下における RISA 材料の表面特性に関する研究

RISA 効果によって静的濡れ性の変化が確認された試料を対象に、材料の顕微ラマン分光、 フーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared Spectroscopy,略称 FT-IR)、走査型 プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)等を駆使し、RISA 効果の発現に伴う微 視的な材料表面特性変化を確認することを研究目的に設定した(図 1-1)。この理由としては、 SCW 中において強放射線照射実験を実施できる研究設備が未だ存在せず、この直接検証が困難 であること、さらには、これまでに我が国で実施してきた RISA 研究において、RISA 効果の基礎現象である親水化現象について微細組織学的評価が十分に追究されていなかった点が挙げられる(図 1-1)。それ故、本研究では、RISA 効果に関する基礎知見を積み上げることで、SCWR 環境下での RISA 効果の発現を評価することとした。なお、材料表面特性の評価が常温・常圧 条件下に限定されることから、ここでは、常温・常圧下にける静的な濡れ性変化と微細組織特 徴との相関を主な評価対象とすることで得られた相関関係の厳密性を担保することとしている が、得られた材料表面特性情報については、(3) 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ 性に関する研究でも一部参照されるものある。

(3) 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ性に関する研究

SCWR においては、中・大規模の LOCA 等に起因したシビアアクシデント発生時に圧力が過渡 的に変化するが、特に亜臨界圧近傍は、膜沸騰やドライアウトの形成により炉心が熱水力的に 非常に過酷な環境に曝される可能性が高い。したがって、放射線照射環境下でかつ亜臨界圧条 件における濡れ性と沸騰伝熱特性の関係を評価することは、SCWR の設計と安全性評価におい て極めて重要となる。過去の研究により、雰囲気圧力 14 MPa、温度 275℃までの高温高圧下に おいて γ線照射による濡れ性の向上(静的・動的接触角の減少)が確認されているが、亜臨界 圧(概ね 17-21MPa)条件でかつ放射化材からの自励放射線照射の影響については明らかにさ れていない。そこで、本研究では、γ線照射前後及び放射化前後の試験体を用いて、温度、試 験体材質を変化させた際の濡れ性に関するデータベースを構築するとともに、亜臨界圧条件下 においても RISA による濡れ性の向上が出現するかを確認する(図 1-1)。

## 参考文献

- [1.1] Y. Oka, S. Koshizuka, Supercritical-pressure, once-through cycle light water cooled reactor concept, J. Nucl. Sci. Technol., 38, 1081-1089 (2001).
- [1.2] 軽水冷却スーパー高速炉に関する研究開発成果報告書, 平成 25 年度文部科学省国家課題 対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業 (2014).
- [1.3] 賞雅寬而, 岡本孝司, 三島嘉一郎, 古谷正裕, 放射線誘起表面活性, 日本原子力学会誌, 45(2), 112-117 (2003).
- [1.4] 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所 革新的実用原子力技術開発費補助事業「放射線 誘起表面活性効果による高性能原子炉に関する技術開発」平成18年度成果報告書概要版.
- [1.5] 賞雅寛而,阿部弘亨,秋葉美幸,安永龍哉,放射線誘起表面活性効果による高性能原子炉 技術開発「放射線照射による表面活性効果を用いた炉内伝熱・防食技術の向上技術」,日 本原子力学会誌,49(1),45-50 (2007).
- [1.6] 宮野征巳,小野昇一,菱田護,安永龍哉,藤沢匡介,賞雅寛而,放射線誘起表面活性効果 による腐食電位低下効果(2),日本原子力学会 2006 年秋の大会(2006).



図 1-1 高温高圧下における RISA 効果発現有無の評価ポイント

## 2. 業務計画

本業務の全体計画を表 2-1 及び表 2-2 に示す。

年度項目	平成 27 年度	平成 28 年度
(1)超臨界圧条件下における RISA	超臨界圧条件下電気化学測定	放射化試験片の予備製作、非
材料の電気化学特性に関する	装置の準備、放射線環境下実	放射線環境下における金属材
研究 (東京海洋大学)	験の予備検討	料の電気化学計測、放射化試
		験片の予備実験
(2)超臨界圧条件下における RISA	RISA 効果分析法の確立、装置	RISA 効果分析法の確立、
材料の表面特性に関する研究	立上	RISA 効果の分析、
(再委託先:東京大学)		放射化試験片の作製、腐食試
		験
(3) 亜臨界圧力条件下における	亜臨界圧条件下濡れ性測定装	非放射線環境下における金属
RISA 材料の濡れ性に関する研	置の準備、模擬稠密炉心内濡	材料の濡れ性計測、γ線照射
究(再委託先:早稲田大学)	れ性測定方法の検討	後試験片を用いた実験の準備
(4) 研究推進	委員会の開催	委員会の開催
	まとめ・評価	まとめ・評価

表 2-1 全体計画(平成 27 · 28 年度)

表 2-2 全体計画(平成 29·30 年度)

項目	年度	平成 29 年度	平成 30 年度
(1)	超臨界圧条件下における RISA	放射化試験片の製作、放射化	放射化試験片の製作、放射化
	材料の電気化学特性に関する	試験片の電気化学計測、γ線	試験片及びγ線照射試験片の
	研究(東京海洋大学)	照射試験片を用いた実験の準	電気化学計測
		備	
(2)	超臨界圧条件下における RISA	RISA 効果の分析と材料選定、	超臨界腐食材料の RISA 効果の
	材料の表面特性に関する研究	放射化試験片の作製、腐食試	分析、腐食試験、まとめ
	(再委託先:東京大学)	験	
(3)	亜臨界圧力条件下における	γ線照射後試験片の濡れ性計	γ線照射後試験片及び放射化
	RISA 材料の濡れ性に関する研	測、放射化試験を用いた実験	試験片の濡れ性計測、亜臨界
	究(再委託先:早稲田大学)	の準備	圧下における RISA 効果の評価
(4)	研究推進	委員会の開催	委員会の開催
		まとめ・評価	まとめ・評価

### 3. 業務の実施内容及び成果

## 3.1 超臨界圧条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究

- 3.1.1 平成 29 年度までの実施内容及び成果の概要
  - (1) 平成 27 年度

東京海洋大学所有の高温高圧オートクレーブを用いて金属材料の電気化学計測(材料の腐食電位及び分極曲線の計測)が可能な実験装置及び計測システムを整備した。製作された高温高圧下電気化学計測装置を用いて、放射線非照射下における予備実験を行った。また、放射化試験片を用いた実験及び<sup>60</sup>Coγ線照射施設における照射実験の可否について現地調査に基づき検討した。

(2) 平成 28 年度

これまでに報告例のない温度 300℃(圧力 8.6 MPa)以上の条件における金属材料の 電気化学特性(腐食電位、分極)を計測するための実験体系、手法を整備した。また、 非放射線照射環境において温度 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高 温高圧環境下の金属材料の電気化学計測実験を実施し、非放射線照射環境における腐食 電位と分極曲線に関する実験データベースを作成した。

東北大学サイクロトロン加速器を用いた高エネルギーイオン照射により放射化試験片 を作製し、電気化学特性評価実験に用いる放射化試験片の仕様を整理した。さらに、実 験装置を東北大学サイクロトロン加速器施設の放射線管理区域に移し、温度 300℃(圧 力 8.6 MPa)における放射化試験片の電気化学計測予備実験を行った。

(3) 平成 29 年度

非放射線照射環境における高温高圧下(温度 250℃~350℃, 圧力 4 MPa~16.5 MPa) の金属材料の電気化学計測実験を継続実施し、非放射線照射環境における腐食電位及び 分極特性に関する実験データを拡充した。試験片として SUS304 材に加え、SCWR 候補材 として位置づけらている改良オーステナイト鋼の PNC 材を用いた。また、高温高圧下に おける電気化学計測に及ぼす溶存酸素の影響を極力低減させるため、試験開始前の脱気 方法を改善した。それにより試験開始前の溶存酸素量を 50 ppb まで低減することが可 能となった。

東北大学サイクロトロン加速器の高エネルギーイオン照射により放射化した SUS304 材及び PNC 材を試験片として 300℃(圧力 8.6 MPa)における電気化学計測実験を行い、 放射化試験片の腐食電位及び分極特性に関する実験データを取得した。放射化試験片を 用いた場合の電位が非放射化試験片を用いた場合より約 50 mV ほど卑な電位を示した。

さらに、γ線照射環境において高温高圧下の金属材料の電気化学計測実験を行うための実験装置を整備するとともに、γ線照射環境下の金属材料の電気化学特性を計測する 予備実験を行った。

#### 3.1.2 平成 30 年度の実施内容及び成果

(1) 放射化金属材料の電気化学計測

#### ①概要

放射化試験片を用いた実験は、試験片自身の線量率が 1mGy/hr 未満と低くいため、 放射線分解による水質の変化の影響は無視できるほど少なく、材料自身の放射線によ る電気化学特性の変化を把握することができる。平成 29 年度の実験において、イオ ンビーム照射により放射化した試験片の電気化学計測を行った結果、放射化後の試験 片は放射化前と比較して腐食電位が卑化することが確認された。しかしながら、イオ ンビーム照射による放射化は核破砕によるものであり、その損傷量は 0.1 dpa 程度と 少ないが、照射による表面構造の微視的な変化が腐食電位に影響した可能性がある。 また、平成 29 年度の実験は、加速器のマシンタイムの関係から照射に使用した試験 片の数と電気化学計測の温度条件に制約があり、RISA による電気化学特性の温度依 存性や表面酸化状態の影響は詳細に評価できなかった。

一方、平成 29 年度より、京都大学複合原子力科学研究所の研究用原子炉(KUR)の 利用運転が再開されたことを受け、平成 30 年度の KUR 共同利用申請を行い、中性子 線照射による試験片の放射化が可能となった。そこで、平成 30 年度は、SUS304 材の 中性子線照射による放射化の影響ならびに高温高圧水中において形成する酸化被膜の 影響に着目し、表面研磨後の試験片と同材料を SCW 中に暴露して酸化被膜を形成した 試験片の放射化前後の電気化学特性(腐食電位及び分極曲線)を 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中において計測した。

②試験片

本試験に使用した試験片の寸法は縦 16 mm×横 16 mm×厚さ 3 mm(図 3.1-1(a))、 縦 8 mm×横 16 mm×厚さ 3 mm(図 3.1-1(b))の 2 種類を採用した。材質は SUS304、 PNC1520(SCWR 候補材)である。この試験片の横面の 1 つにねじ切り孔加工を施して あり、試験片リード線と接続できるようにしてある。表 3.1-1 及び表 3.1-2 に、それ ぞれ、実験に用いた SUS304 材と PNC1520 材の原材料成分を示す。



(a) Large size specimen

(b) Small size specimen

図 3.1-1 試験片の形状

		•••		,,, <b>,</b> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr
0.06	0.41	1.10	0.031	0.004	8.06	18.03

表 3.1-1 SUS304 試験片の成分(wt%)

	表 3.	1 - 2	PNC	試験片	の成分	(wt%)
--	------	-------	-----	-----	-----	-------

С	Si	Mn	Мо	S	Ni	Cr
0.063	0.087	1.75	2.51	0.003	19.91	15.03

試験片の基材は全て表面をエメリー紙(600 番、1200 番、1500 番、2000 番の順) で研磨し、酸化被膜を取り除いた後、アセトン、純水の順に超音波洗浄を行った。試 験片は、図 3.1-2 に示すように面積の大きい片側の表面が参照電極に向かって水平に なるように設置した。

金属材料母材表面の酸化被膜の構成は RISA の発現に重要な要素となる。本研究で は、試験片表面を研磨した後に酸化処理を施さないもの(以下 SUS304 材)と、SCW 中で酸化被膜を施したもの(以下 SCW 酸化被膜材)を用いた。また、参考用として、 先行研究において RISA による腐食電位の卑化が確認されたジルコニア溶射を施した SUS304 材(以下ジルコニア溶射材)も使用した。図 3.1-3 に酸化処理を施していな い SUS304 材の外観を示す。SCW 酸化被膜材は東京大学の超臨界オートクレーブを用 いて酸化処理を施した。SUS304 材を圧力 34~36 MPa、温度 510℃の SCW 中に 90 時間 浸漬させることで作製された。図 3.1-4 に外観写真を示す。ジルコニア溶射材につい ては先行研究の知見を踏まえ[3.1.1]、SUS304 の基材表面に厚さ約 100  $\mu$ m の Ni-Cr 中間層を施した上に厚さ 300  $\mu$ m のジルコニアを溶射した(図 3.1-5)。溶射にはト ーカロ株式会社の APS (Atmospheric Plasma Spraying)溶射法を用いた。



図 3.1-2 試験片位置



図 3.1-3 SUS304 材の外観 図 3.1-4 SCW 酸化被膜を施

-4 SCW 酸化被膜を施図 3.1-5ジルコニア溶射をした SUS304 材の外観施した SUS304 材の外観

③中性子照射による試験片の放射化

放射化した試験片の試験片自身から生じる放射線により、温度 250°C (圧力 4 MPa) から 350°C (圧力 16.5 MPa) の高温高圧水中において RISA 効果が出現するかを 確認する。放射化試験片は KUR (図 3.1-6、図 3.1-7) において作製された。試験片 を出力1 MW の原子炉から生じる熱中性子束 (照射室上部で 4.66×10<sup>12</sup> n/cm<sup>2</sup>/s、下部 で 5.1×10<sup>12</sup> n/cm<sup>2</sup>/s) によって 20 分間照射した。KUR で放射化させた試験片は SUS304 材、SCW 酸化被膜材、ジルコニア溶射材の 3 種類である。SUS304 材の表面線 量は試験片表面から 1 cm の位置で約 200  $\mu$  Gy/hr であり、SCW 酸化被膜材は表面か ら 2 cm の位置で約 250  $\mu$  Gy/hr であった。ジルコニア溶射材は 10 cm の位置で 280  $\mu$  Gy/hr であった。また、SUS304 材の主要核種は <sup>54</sup>Fe や <sup>58</sup>Fe であった。



図 3.1-6 京都大学複合原子力科学研究所研究用原子炉(KUR) (出典:京都大学複合原子力科学研究所)



図 3.1-7 KUR 断面図 (出典:京都大学複合原子力科学研究所)

④中性子照射により放射化した試験片の電気化学特性

図 3.1-8 から図 3.1-23 に放射化前後における試験片の腐食電位と分極曲線の計測 結果を示す。図 3.1-8 から図 3.1-13 は、SUS304 材の放射化前後の腐食電位と分極曲 線を示しており、250℃(圧力 4 MPa)、300℃(圧力 8.6 MPa)、350℃(圧力 16.5 MPa)の結果の順に示している。図 3.1-14 から図 3.1-17 は SCW 酸化被膜材の結果を 示している。図 3.1-18 から図 3.1-23 はジルコニア溶射材の結果を示している。腐食 電位を示す図の横軸は、温度設定後の時間を示している。腐食電位は何れの結果も時 間の経過に伴って減少している。また、放射化後の一部の試験片(図 3.1-10、図 3.1-14 など)では温度保持後 10 時間以上経過した後も電位が下がり続ける結果を示 しているが、ほとんどの試験片は温度設定後の1時間から5時間で比較的安定な値 を示している。全体的に放射化後の試験片の腐食電位は放射化前と比較して低い値を 示している。これは試験片に形成された酸化被膜が n 型半導体の特性を有し、母材 からの放射線によって励起された電子が母材側に移行することで腐食電位が卑化した ものと考えられる。ここで、放射化後の試験片の線量率は、前述のように試験片の種 類にもよるが、例えば SUS304 材では、試験片表面から 1 cm の位置で約 200 μGy/hr と微弱であり、電位変化に及ぼす水の放射線分解の影響は少ないと考えられる。分極 曲線の測定結果(図 3.1-9、図 3.1-11、図 3.1-15、図 3.1-17)に着目すると、放射 化試験片は低電位域において若干電流密度が増加している。これは、酸化被膜内に形 成された正孔が表面側に移行することで酸化反応が促進したためであると考えられる。 一方、高電位側の不働態域では、ジルコニア溶射材を除き、放射化試験片の電流密度 が低下しているが、これは電位の増加に伴って形成される酸化被膜の構造が、その不 働態化の過程において変化し、耐腐食性が向上していることを示唆している。放射線 照射による酸化被膜構造の改質については、次項において考察する。

図 3.1-24 から図 3.1-26 は、順に SUS304 材、SCW 酸化被膜材、ジルコニア溶射材 の各温度において取得された腐食電位の安定値をプロットした図である。図中の丸と 三角のプロットは、それぞれ、放射化前と放射化後の電位を示している。また、安定 値は 1 時間の電位変化量が 10 mV 以下であることを目安に判断した。図から、SUS304 材とジルコニア溶射材の 350℃(圧力 16.5 MPa)の条件では、放射化前後で顕著な差 異は見られないが、他の温度条件ならびに SCW 酸化被膜材は何れも放射化により数十 mV 卑化しており、その卑化の傾向は SCW 酸化被膜材がより顕著である。このように、 SUS304 材は放射化による数百  $\mu$ Gy/hr 程度の微弱放射線でも腐食電位が卑化すること が明らかとなった。また放射化による腐食電位の卑化の傾向は、酸化被膜によって異 なるものの、全ての試験片において温度の上昇に伴い減少することがわかった。この 温度の上昇に伴って放射化前後の腐食電位の差異が減少する傾向は、半導体の量子過 程が関連していると考えられ、次項において酸化被膜の分析結果と文献調査結果を踏 まえた考察を加える。





## 3.1-7







## (2) γ線照射環境における金属材料の電気化学計測

①概要

γ線照射による実験は放射化試験片と比較して線量率が 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> 倍程度高く、照射 による腐食電位の変化は、材料自身の光電極反応と、放射線分解による水化学特性の 変化による影響が混在した結果として出現するが、放射線照射による腐食電位変化の 応答特性を同一試験片で観察することができる。平成 29 年度は、量子科学技術研究 開発機構 (QST) 高崎量子応用研究所の <sup>60</sup>Coγ線照射施設において、SUS304 材の電気 化学特性を計測する予備実験を行い、γ線の照射開始と中断に応じて腐食電位の変化 が生じることを確認した。平成 30 年度は、ステンレス鋼の電気化学特性に及ぼすγ 線照射と酸化被膜の影響に着目し、表面研磨後の SUS304 試験材と同材料を SCW 中に 暴露して酸化被膜を形成した試験材を対象として、γ線照射中及び非照射中の腐食電 位を 250℃ (圧力 4 MPa) から 350℃ (圧力 16.5 MPa) までの高温高圧水中において 計測した。さらに、実験に供した試験片の表面酸化物組成を XPS を用いて詳細解析し、 γ線照射による SUS304 材の腐食電位特性と酸化物組成との関係を整理した。

②試験片

試験片には、放射化金属材料の電気化学計測実験と同様、試験片表面を研磨した後 に酸化処理を施さないもの(SUS304 材)と、SCW 中で酸化被膜を施したもの(SCW 酸 化被膜材)を用いた。また、参考用として、ジルコニア溶射を施した SUS304 材(以 下ジルコニア溶射材)も使用した。各表面の処理方法及び酸化被膜の形成方法は 3.1.2(1)項に示した通りである。

③試験片のγ線照射

γ線照射試験は QST 高崎量子応用研究所のコバルト第2棟γ線照射施設(図 3.1-27)で行われた。線源の線量率分布から強度が最も高い位置である接地面から22.5 cm、線源から極力近い位置(約 40 cm)に試験片が位置するよう照射台上にオートク レーブを設置した(図 3.1-28)。オートクレーブ上部の計器類を放射線から防護す るためオートクレーブ支持台の上部に計器類を囲むように鉛ブロックを設置した。ま た、参照電極を冷却するためのラインを樹脂チューブからステンレス製にした。

オートクレーブ内の常温水中における線量率をアラニン線量計により実測した結果、 611 Gy/hr であった。照射室の地下には水で満たされたプールがあり、線源をプール 水中から遠隔で上昇、下降させることにより、 $\gamma$ 線の照射と非照射の各条件を任意に 設定できる。なお、線源が上昇を開始してから所定の位置に設定されるまでの時間あ るいは下降を開始してから完全に遮蔽されるまでの時間は約 70 秒である。これによ り、250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中に浸漬し た各試験片の照射開始と中断による腐食電位の変化を計測する。

試験片の表面は高温高圧水中において酸化が進行し、また、温度条件によって形成 する酸化物の組成が変化する。したがって、高温高圧水中に浸漬後、短時間で計測さ れる腐食電位の変化特性と、長時間浸漬後の酸化被膜状態におけるそれは異なること が予想される。また、3.1.2(1)項に示した放射化前後の分極曲線の計測結果から示唆 されたように、同一温度条件においても、放射線環境下と非照射線環境下で形成する 酸化物の構造は異なる可能性がある。そこで、平成 30 年度のγ線照射実験は、1)短 時間浸漬実験と、2)長時間浸漬実験に大別して実施した。1)の短時間浸漬実験では、 各試験片(未処理材、SCW 酸化被膜材)を 250℃(圧力 4 MPa)、300℃(圧力 8.6 MPa)、350℃(圧力 16.5 MPa)の各高温高圧水中に浸漬後、表面状態が大きく変化 していない状態でのγ線照射に対する腐食電位の変化特性に着目し、2)の長時間浸漬 実験では、温度 300℃(圧力 8.6 MPa)以上の高温高圧水中でかつγ線照射下におい て形成した自然酸化被膜を有する状態でのγ線照射に対する腐食電位の変化特性に着 目して実験を行った。



図 3.1-27 QST 高崎量子応用研究所コバルト第2棟 y 線照射施設 (出典:QST 高崎量子応用研究所)



図 3.1-28 γ 線照射試験装置図

## ④電気化学特性に及ぼすy線照射の影響

1) 短時間浸漬実験

図 3.1-29 と図 3.1-30 に 300°C (圧力 8.6 MPa) における  $\gamma$  線照射試験の代表的な 結果を示す。図は、SUS304 材、SCW 酸化被膜材にそれぞれ  $\gamma$  線の照射と非照射を繰り 返した際の腐食電位の変化を示している。横時間の時間は温度設定後の時間を示し、 図中の  $\gamma$  - On と  $\gamma$  - Off は、それぞれ  $\gamma$  線の照射と中断を意味する。

何れの試験片も温度設定後の腐食電位は全体的に下降傾向にあり不安定である。ま た、照射直後に 10~20 mV 程度貴化し、中断直後に同程度卑化することが確認された。 表面処理を施さない SUS304 の放射線照射による電位の貴化は、288℃(圧力 7.2 MPa)の高温高圧水中の電気化学特性を計測した RISA に関する先行研究においても確 認されている[3.1.1]。本実験において照射したy線は 600 Gy/hr 超の比較的高線量 率であるため、電気化学特性に及ぼす水の放射線分解の影響は無視できない。斎藤は、 温度 270℃(圧力 5.5 MPa)の高温高圧水中(溶存酸素 200 ppb、溶存水素 20 ppb) において y 線照射下における SUS304 の電気化学挙動を計測し、線量率約 2.7 kGy/hr のy線照射によって腐食電位が短時間で約 100 mV 上昇する結果を得ており、このy 線照射による腐食電位の貴化は、放射線分解により生成した過酸化水素よるものとす る推定の妥当性を、SUS304 材の混成電位のシミュレーションとの比較から示してい る[3.1.2]。したがって、本実験におけるこの短時間のγ線照射による電位の貴化は、 主として放射線分解による過酸化水素の生成によるものと推察される。その他の温度 条件及びジルコニア溶射についても、γ線照射直後に電位が約 10~20 mV 貴化するこ とを確認した。このように、高温高圧水中に短時間浸漬した SUS304 材あるいは非照 射環境下の SCW 中で形成した酸化被膜を有する SUS304 材のγ線照射による電位の変 化は、本実験の 250℃(圧力 4 MPa) から 350℃(圧力 16.5 MPa)の範囲において放 射線分解の効果が支配的であり、RISA による電位の卑化は観察されなかった。

図 3.1-31 は、γ線照射前後における電位の変化量を同一グラフ上にプロットした 図である。図中の赤のプロットはγ線照射開始直後(γ-0N)の電位の変化量を示し、 黒のプロットはγ線照射を停止した直後(γ-0FF)の電位の変化量を示している。各 プロットは電位変化量の平均値であり、エラーバーは標準偏差を示す。腐食電位はγ -0N により貴化し、γ-0FF により卑化するが、その絶対量は各温度域で同程度である。 また、温度の上昇に伴って徐々に減少する傾向を示している。この結果は、材料の電 極電位変化に及ぼす放射線分解の影響が温度の上昇に伴い少なることを示している。 試験片の種類により若干の差異はあるが、温度に対する電位差の変化の傾向は全ての 試験片で同等であり、また、浸漬時間が比較的短時間であることから、この結果は、 温度の上昇に伴う材料特性の変化よりも、水化学特性の変化によるものと推察される。 ここで、高温高圧下のオーステナイト系ステンレス鋼の腐食は、水のイオン積あるい は誘電率と強い相関を有することが報告されている[3.1.3]。飽和水において、イオ ン積は、温度の上昇に伴い増大し、250℃(圧力 4 MPa)では 6.34×10<sup>-12</sup>(mol/kg)<sup>2</sup>と なり、この付近で最大値となる。そこから温度の上昇に伴って減少に転じ、350℃ (圧力 16.5 MPa)を超えるとイオン積は急激に減少して臨界点(374.15℃・22.12 MPa) では 1.84×10<sup>-16</sup>(mol/kg)<sup>2</sup>となる[3.1.4]。臨界点より高温域ではさらにイオン 積は減少し、圧力の上昇に伴い増大するが、SCWR の概念設計における炉心温度・圧 力条件(510℃・25 MPa) では10<sup>-23</sup>程度となる[3.1.4]。

誘電率は、温度の上昇に伴い減少し、圧力の上昇に伴い増大する。飽和水の温度 300℃(圧力 8.6 MPa)において誘電率は 20~25 であり、350℃(16.5 MPa)では 10 ~15 である。その後、臨界点近傍において急激に減少し、SCWR の概念設計における 炉心温度・圧力条件(510℃・25 MPa)では 2 以下となる[3.1.3, 3.1.4]。SUS316L を対象として SCW における腐食速度を整理した中川らの報告によると、腐食速度は温 度と誘電率に対して正の相関があるが、500℃・60 MPa の SCW と亜臨界水状態 (300℃・8.6MPa)を比較した場合、SCW の方が、温度の上昇より誘電率の減少の影 響が律することで、腐食速度は減少すると報告している[3.1.3]。

上記に鑑みると、温度と圧力の増加に伴いγ線照射に対して水の放射線分解による 腐食電位の感応性が減少する結果は、水のイオン積あるいは誘電率の減少によるもの と推察され、また、SCWRの概念設計における炉心温度・圧力条件(510℃・25 MPa) では、亜臨界水条件(350℃・16.5 MPa)よりも、同一放射線強度において腐食電位 の貴化に及ぼす放射線分解の効果は緩和されると予想される。本実験結果は、これま でに厳密に評価されていない 300℃(圧力 16.5 MPa)超の高温高圧水中における放射 線分解と材料電気化学特性の検討やそれらのシミュレーション技術の検証等において 有用になると考える。



図 3.1-29 腐食電位に及ぼすγ線照射の影響 (SUS304, 300℃, 8.6 MPa)



図 3.1-31 γ線照射前後における電位の変化量

## 2) 長時間浸漬実験

放射線環境下で 300℃ (圧力 8.6 MPa) から 350℃ (圧力 16.5 MPa) の高温高圧水 中に比較的長時間浸漬して形成した酸化被膜を有する SUS304 試験片は、1)で示した 酸化処理を施さない SUS304 材ならびに SCW 酸化被膜材 (非放射線環境下の SCW 中で 酸化被膜形成) とは異なる腐食電位特性を示した。図 3.1-32、図 3.1-33 は、γ線照 射下において SUS304 材を温度 300℃ (圧力 8.6 MPa) で7時間浸漬して自然酸化被膜 を形成した後、常温まで降温し、再度昇温して 300℃ (圧力圧力 8.6 MPa)、350℃ (圧力 16.5 MPa) の各温度条件で取得されたγ線照射前後の腐食電位を示している。 横軸の時間は温度設定後の時間を示し、図中のγ-0N とγ-0FF の各区間は、それぞれ、 γ線照射中及び非照射中を意味する。

図 3.1-32 に示す 300°C (圧力 8.6 MPa) における結果に着目すると、照射を中断後 (温度設定後の時間 t = 3 h 付近)、電位は上昇傾向にある。照射を再開すると (t= 4 h 付近)、直後に約 10 mV 貴化するが、その後腐食電位が減少して-600 mV 以下 まで卑化している。さらに $\gamma$ 線を中断すると (t = 13 h 付近)、直後に約 10 mV 卑 化するが、その後腐食電位が増加して-550 mV 付近で安定値を示している。この $\gamma$ 線 照射による腐食電位の卑化と電位変化の応答特性は、酸化チタン被膜を施した SUS304 材を対象として高温高圧水中における UV 照射前後の腐食電位を測定した Yeh らの実験結果と類似している。Yeh らは、n 型半導体特性を有するアナターゼ型酸化 チタンを表面に施した SUS304 材を 288°C (圧力 7.2 MPa)の高温高圧水中(溶存酸素 50~300 ppb) に浸漬し、UV 照射(254 nm, 4300 mV/m<sup>2</sup>)の前後における腐食電位と 分極曲線を計測しており、UV 照射によって電位が約 150 mV 卑化する結果を報告して いる[3.1.5]。

350℃(圧力 16.5 MPa)の結果(図 3.1-33)に着目すると、 $\gamma$ 線照射施設のマシン タイムの関係で腐食電位が安定するまでの計測時間を確保することができず、温度設 定後 12 時間経過した後も電位が下降傾向にあるが、300℃(圧力 8.6 MPa)の結果と 同様に、照射によって電位が卑化することが確認された。1)の短時間浸漬実験で示さ れたように、通常のステンレス鋼は、 $\gamma$ 線照射下では水の放射線分解により電位は貴 化するが、本実験結果は逆に卑化し、また、照射と非照射に応答して電位変化が生じ ている。この結果は n 型半導体の光電極反応によるものと考えられ、温度 350℃(圧 力 16.5 MPa)までの亜臨界水条件においても、 $\gamma$ 線照射下でかつ 300℃(圧力 8.6 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中において形成した酸化被膜を有す る SUS304 材では、RISA による電気化学特性の向上が生じることが明らかとなった。



図 3.1-33 腐食電位に及ぼすγ線照射の影響 (酸化被膜材, 350°C, 16.5 MPa)

次に、実験に供した試験片の表面酸化物組成を、XPS を用いて解析し、γ線照射に よる SUS304 材の腐食電位特性と酸化物組成の関係を評価する。なお、XPS による分 析は、再委託先の東京大学の主導で実施した。

XPS 分析の対象とした試験片を表 3.1-3 に示す。SUS304 鋼を対象とし、 $\gamma$ 線照射下 と未照射において電気化学計測を実施した試料の XPS 分析を実施した。ここで、試験 片#1 は、図 3.1-32、図 3.1-33 に示す試験片に対応している。すなわち、 $\gamma$ 線照射下 (常温水中線量率約 611 Gy/hr)でかつ 300°C(圧力 8.6 MPa)の高温高圧水中に約 7 時間浸漬して酸化被膜を形成した後、300°C(圧力 8.6 MPa)と 350°C(圧力 16.5 MPa)において電気化学計測を実施し、RISA による腐食電位の卑化が確認された試験 片である。試験片#2, #3 は、試験片#1 の対比用の試験片であり、試験片#2 は非放射 線環境下の 300°C(圧力 8.6 MPa)と 350°C(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中におい て酸化被膜を形成した試験片、試験片#3 は SCW 酸化被膜材(温度 510°C、圧力 34~ 36 MPa の SCW 中に約 90 時間浸漬)で、図 3.1-30 の短時間の照射試験に用いた試験 片に対応している。

XPS によって評価した試料深さ方向への Fe 濃度プロファイルを図 3.1-34 に示す。 ここでは、Fe、Cr、Ni 濃度のみを分析対象とし、プロットはこれら元素中での Fe 濃 度(割合)である。これらより、 $\gamma$ 線を照射した試験片#1 では、試料表面付近の Fe 濃度が 0.73 であったが、非照射の試験片#2 は、0.94 であった。また、非照射の SCW 酸化被膜材#3 の Fe 濃度は 0.4 と著しく低い値を示している。何れも試料内部で一旦 減少する傾向を示すが、Fe 濃度が 0.78 に収束する傾向を示した。SUS304 の Ni、Cr の化学組成は、それぞれ、8.0-10.5、18.0-20.0 である。よって、ここで評価された Fe 濃度は、試料の化学組成から予測される Fe 濃度に比べ高いものの、一部の Ni と Cr が析出物等で濃縮することを考慮すれば、概ね母相の理想濃度値であると言える。 これらより、酸化物と母相の界面付近の Fe 濃度を 0.78 として各試料における酸化被 膜の厚さを評価すると、試験片#1 は約 2 µm、試験片#2 は約 1 µm と見積もられる。 試験片#3 では、酸化被膜/金属部の Fe 濃度の分析データを得られていないが、外挿 すると酸化被膜の厚さは概ね 4.5~5.0 µm と見積もられる。

図 3.1-35 に各試験片の酸化相内の(a) Cr/Fe、(b) Ni/Fe 比のプロファイル結果を まとめて示す。ここで、x 軸は、上記の見積もられた酸化物/金属界面の位置で酸化 相の厚さを規格化した値であり、x=1.0 は酸化被膜/金属界面を意味している。不働 態化の過程において $\gamma$ 線を照射した試験片#1 では、試料表面付近で Cr/Fe 比が 0.37 であるが、x < 0.4 の領域で若干増加の傾向を示した後、試料内部に向かって緩やか に減少した。非照射の試験片#2 では、表面付近の Cr/Fe 比は約 0.06 であり、#1 と同 様に x < 0.4 の領域で増加傾向を示したが、その後は、緩やかに減少した。SCW 被膜 材の試験片#3 は、他の試験片と比較して表面付近の Cr/Fe 比が著しく高く、その値 は約 1.7 と Cr が支配的となっているが、内部に向かって減少し続け、x > 0.4 では 他の試験片とほぼ同等の値を示しながら緩やかに減少している。このように、酸化被 膜の表面側(x < 0.4)では、 $\gamma$ 線を照射した試験片は非照射と比較して高い値(本実 験では約 6 倍)を示すことがわかった。 一方、Ni/Fe 比は、いずれの試験片も表面近傍で低く、内部に向かって増加して 徐々に一定値に収束する傾向を示している。表面近傍の x < 0.4 における値に着目す ると、γ線を照射した試験片#1 は非照射の#2 よりも高い値を示しているが、その差 異は Cr/Fe 比の変化と比較して少ない。

本研究の電気化学計測結果より、γ線照射によって腐食電位の卑下が確認された試 験片#1 では、酸化物/金属界面側での Cr/Fe 濃度が最も高く、これは、化学的に安定 な Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub> 等の形成が生じることで、耐腐食性が向上したと考察される。常温下では SUS304 材の UV 照射による腐食抑制効果が数多く報告されており[例えば、3.1.6~ 10]、また、その効果は、SUS304 材表面の不働態化の過程における UV 照射が酸化被 膜中の Cr 系酸化物の比率を増加させ、それによる酸化被膜の安定化が得られるとす る報告がある[3.1.11, 3.1.12]。しかしながら、亜臨界条件でかつγ線照射環境下に おける SUS304 材の電気化学特性の向上と酸化被膜の安定化についての報告例は無く、 これは本研究によって明らかにされた新たな事実である。

常温の酸性溶液中の SUS304 に UV 照射を行った藤本の実験によると、酸化被膜中の Cr/Fe 濃度は照射強度の増加に対応して単調に増大し、それにより耐腐食性が向上す ることが明らかにされている[3.1.13]。藤本は、この光照射による酸化被膜の改質機 構には、(I)励起電子または正孔の被膜界面での反応、(II)酸化被膜内における電 子・正孔対の再結合時のエネルギー放出、(III)電子または正孔の蓄積によるバンド 構造の変化の3つの何れかの効果が関与している可能性を主張している。

(I)は、n型半導体における正孔の酸化反応によるものである。光照射により n型 半導体内で形成される正孔は、通常、半導体表面において水の酸化反応に寄与するが、 被膜表面のエネルギー準位によっては酸化被膜自身の酸化(分解)反応が生じる。こ の場合、酸化物中の Fe イオンの優先的拡散により酸化被膜からの Fe の溶解が促進し、 Cr が濃縮されるという機構である。

(II)は、光励起によって形成される電子・正孔の一部が再結合した際に放出される エネルギーによって酸化被膜中の格子欠陥密度が増加し、それによりイオン拡散が促 進することで、Cr よりも拡散しやすい Fe が優先的に外方拡散して Cr の濃縮をもた らす機構である。

(III)は、n型半導体特性を示す酸化被膜のエネルギーバンド構造において、表面 に蓄積する正孔が空間電荷層内の電位勾配を増大させ、それにより Fe イオンの拡散 が加速して Cr が濃縮される機構である。

酸性溶液中と高温高圧水中において形成される酸化被膜の各組成の割合やその形成 速度は当然異なるであろうが、不働態に至るまでの金属イオンの拡散と溶出という基 本的なプロセスは同様と考えられ、本実験によって確認された高温高圧水中の放射線 照射による酸化被膜の改質においても上記のいずれかの効果が関与している可能性が ある。(I)の機構では、酸化物の分解(金属イオンの溶出)が進んで結果として酸化 被膜の厚さが薄くなが、本研究の放射化試験片の分極曲線の測定結果(例えば図 3.1-13、図 3.1-15)から、放射化後の試験片は不働態域における電流密度が放射化前と比 較して減少していること、また、水の分析を行った結果、試験前後あるいは放射線の
有無によって Fe 濃度の顕著な差異が見られなかった(ほぼ検出されなかった)こと から、(I)による可能性は低いと考える。後述するようにγ線照射下では酸化被膜中 の酸素欠損量が非照射と比較して増加する結果を踏まえると、(II)の機構が優勢と考 える。これまで、軽水炉の炉心材の検討において放射線照射による酸化被膜の改質と それによる耐食性の向上効果は考慮されてこなかったが、今後、RISA の関連効果と して詳細に評価すべき研究対象になると考える。

図 3.1-36 に XPS のナロースキャン分析で評価した各試験片の Fe-2p からのピーク スペクトラムを示す。700-740 eV の範囲で確認されるスペクトラムは Fe-2p 軌道か らのシグナルであり、723、709 eV で確認されるピークは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の Fe-2p<sub>1/2</sub>と Fe-2p<sub>3/2</sub> の電子状態に起因したピークである。さらに、732、718 eV 付近からは Fe<sup>3+</sup>からのサ テライトピークも確認されており、これらの結合状態は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の電子状態と完全に一 致した。

図 3.1-37 に各試験片の Cr-2p からのピークスペクトラムを示す。ここで、参照結 果として、Li らの Cr-2p からの XPS スペクトラムの結果も併せて示した [3.1.14]。 何れの試験片も 577 eV 付近にブロードなピークが確認されている。試験片#1 と#2 を 比較すると、不働態化の過程において  $\gamma$  線を照射した試験片#1 は非照射の#2 と比較 してピーク強度が強い傾向を示した。Yanhui らの先行研究より、これらのピークは FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr (OH) 0、Cr<sup>6+</sup>からのスペクトラムの重なり合いによるものであるこ とが確認されている。SCW 酸化被膜材の試験片#3 は、試験片#1、#2 に比べ、各 Cr 系 酸化物のピーク位置が低エネルギー側にシフトする傾向にある。これは、表面部に存 在する酸化物の構成が異なることを意味しているが、どのような相が形成しているか 明らかにできていない。本研究では、試験片#1 と#2 に対し、各相のピーク強度にか らその存在比を評価した。その結果を図 3.1-38 に示す。なお、本研究では、明瞭な Cr<sup>6+</sup>のシグナルが確認されなかったことから、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr (OH) 0 のピーク強度 のみを評価した。図から、試験片#1、#2 における積算のピーク強度値は、それぞれ、 10×10<sup>3</sup> cps と 8×10<sup>3</sup> cps であり、強度差としては、0.5-0.9×10<sup>3</sup> cps であった。

図 3.1-39 に(a)試験片#1、(b)試験片#2、(c)試験片#3 におけるナロースキャン分析による 0-1s ピークのスペクトラムと、そのピーク分離結果をまとめて示す。ここで、530、531、532 eV 付近で確認されるピークを、それぞれ、酸化物格子中の酸素の内、周囲に酸素欠損のない金属-酸素結合(M-0)、酸素欠損が近傍に存在する場合の金属-酸素結合(0<sub>VAC</sub>)、OH 結合を伴う金属-酸素結合(0-H) に相当するとし[3.1.15, 3.1.16]、そのピーク位置、ピーク強度を評価した。その結果を表 3.1-4 に整理する。

M-0 結合に注目すると、試験片#1 では、530.4 eV でピークが確認され、試験片#2 では、529.8 eV であった。上述の図 3.1-36~図 3.1-38 からの評価結果では、試験片 表面には Fe 系 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と Cr 系酸化物 (FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr (OH) 0) が存在しており、 また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の M-0 結合エネルギーはそれぞれ、529.9、530.5、530.1 eV と見積もられている [3.1.17, 3.1.18] 。また、試験片#1 における Cr 濃度は試験 片#2 よりも高い。これらより、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における M-0 の結合エネルギーに優位な 差は生じ得ないことから、試験片#1 では、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の M-O の結合割合が多く、その結 果、試験片において M-O のピーク位置が試験片#2 よりも高エネルギー側で確認され たと考察される。

また、図から、非照射の試験片#2 と SCW 酸化被膜材#3 では、高波数側にショルダ ーピークを有しているのに対し、不働態化の過程で放射線を照射した試験片#1 は、 ショルダーピークを有さない分布形態を呈している。図 3.1-39 に、0-1s の各結合ピ ークの比を示す。試験片#1 は、他の試験片と比較して M-0 の結合割合が少なく、酸 素欠損の割合が増加している。光触媒で知られる二酸化チタンでは、一般に酸素欠損 により電子が余剰に生成して n 型半導体特性を示し、また、その欠陥構造が電子伝導 に重要な役割を果たす [3.1.19, 3.1.20] 。本分析結果は、高温高圧水中の SUS304 材表面が不働態化の過程においてγ線が照射されると、その酸素欠損量が増加するこ とを示しており、これが n型半導体の光電極反応すなわちγ線照射による腐食電位の 卑化を引き起こす重要な因子になったと推察される。一方、非照射下において表面が 不働態化した試験片#2 と#3 は、何れも M-0 結合が支配的であり酸素欠損の割合が少 ない。この表面近傍の酸素欠損の減少は導通の抵抗を増加させ、このことがγ線照射 に対する光電極反応の低下を招いた原因の一つと考えられる。前項に示したように、 中性子線照射により放射化した試験片は、#3 の SCR 酸化被膜材を含め、RISA による 腐食電位の卑化が確認されたことを踏まえると、高温高圧水中の酸化被膜構造の形成 における放射線の照射が RISA による電気化学特性に重要な役割を果たしていると言 える。

以上、高温高圧水中で形成する SUS304 材の酸化被膜は、γ線照射により表面の Cr 系酸化物と酸素欠損の割合が増加すること、また、その酸化被膜を有する試料は温度 350℃(圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中において、RISA による腐食電位の卑化が 出現することが明らかとなった。一方、前項の「(1)放射化金属材料の電気化学計 測」において、分極曲線の計測結果から、ジルコニア溶射材を除いて不働態域の電流 密度の減少、すなわち耐腐食性の向上が確認された。γ線照射実験の結果を踏まえる と、この放射化試験片の耐腐食性の向上は、放射化した母材金属から酸化被膜への放 射線の照射によって、γ線照射の効果と同様に Cr 系酸化物の増加による酸化被膜の 安定化が生じたためと考察される。また、放射化試験片の腐食電位の卑化の量は、温 度の上昇に伴って減少する結果が示されたが、不働態化の過程でγ線を照射した試験 片は、γ線照射による水の放射線分解の影響(過酸化水素による電位の貴化)を含め ても放射化試験片と比較して卑化の量が大きく、350℃(圧力 16.5 MPa)の条件にお いても明瞭な電位の卑化が確認された。これらの結果から、放射線照射による電位の 卑化すなわち RISA による電気化学特性の向上効果は、温度の上昇に伴って弱まるが、 照射される放射線の強度あるいは照射量の増加によって強まる可能性が高い。

ここで、前述したように、常温酸性溶液中の SUS304 に UV 照射を行った藤本の研究 [3.1.13]では、UV の照射強度の増加に対応して酸化被膜中の Cr 系酸化物の割合が単 調に増大することが確認されている。さらに、インピーダンスによる空間電荷層容量 測定から、不働態電位域では酸化被膜は n 型半導体の状態にあること、また、UV の 照射強度の増加に伴って酸化被膜中のドナー密度すなわち格子欠陥密度が増大するこ とが明らかとなっている。藤本はこれらの Cr 系酸化物割合と欠陥密度の照射強度依 存性から、前述の(II)の機構すなわち光照射による酸化被膜中への欠陥導入が固相内 のイオン拡散を促進して Cr 濃縮による酸化被膜の安定化をもたらしたと考察してい る。本実験において、y線照射下で不働態化した酸化被膜の酸素欠損量と Cr 系酸化 物の割合が非照射と比較して増加した結果を踏まえると、高温高圧水中においても放 射線照射による腐食電位の卑化や Cr 濃縮の挙動には、(II)の機構と同様の半導体 の量子過程が関連していると考えられる。この機構による説明が妥当だとすると、イ オン拡散は温度の上昇により促進されるであろうから、SCW 環境下では放射線の照射 が Cr 濃縮効果を助長し、その効果が酸化被膜の安定化と耐腐食性の向上に寄与する と予想される。また、放射線照射によって形成される電子・正孔対の再結合が温度の 上昇に伴って促進し、それによって、SCW 環境下では n 型半導体としての光電極反応 が弱まると推測され、本研究の放射化試験片を用いた実験結果からも、その推測の裏 付けとなる実験結果が示されているが、前述の先行研究の結果を踏まえると、放射線 強度あるいは照射量の増加に伴って格子欠陥の量は増加するであろうから、実機の強 放射線環境下では RISA による腐食電位の卑化が十分期待できる。しかしながら、放 射線の照射による酸化被膜中の酸素欠損の割合と腐食電位卑化の放射線強度あるいは 放射線量の依存性は確認されておらず、今後、SCW 条件下の RISA 効果の発現を結論 付ける上で重要な評価項目となる。

試験片	酸化条件			
	300℃(圧力 8.6 MPa),照射 7 時間 ⇒非照射で常温まで降温			
#1 SUS304 材(照射)	300℃(圧力 8.6 MPa), 照射 12 時間 ⇒ 非照射 8 時間			
	350℃(圧力 16.5 MPa),非照射 7 時間 → 照射 5 時間			
	300℃(圧力 8.6 MPa),非照射 13 時間			
#2 505504 7 (升州31)	350℃(圧力 16.5 MPa),非照射 7 時間			
#3 SCW 酸化被膜材(非照射)	510℃, 34~36MPa, 非照射 90 時間			

表 3.1-3 XPS 分析試験片



図 3.1-34 XPS 分析による試料深さ方向への Fe 濃度プロファイル



図 3.1-35 各試料中の酸化被膜内の(a) Cr/Fe、(b) Ni/Fe 比のプロファイル結果



図 3.1-36 試料最表面部からの Fe-2p からのピークスペクトラム



図 3.1-37 試験片最表面部の Cr-2p からのピークスペクトラム



図 3.1-38 試験片#1 と#2 における Cr 系酸化物中の各相の割合



図 3.1-39 ナロースキャン分析による 0-1s ピークのペクトラムとそのピーク分離結果

	#1		#2		#3	
	Position	Intensity	Position	Intensity	Position	Intensity
	(eV)	$(\times 10^3 \text{ cps})$	(eV)	$(\times 10^3 \text{ cps})$	(eV)	$(\times 10^3 \text{ cps})$
М-О	530.4	8.6	529.8	12.4	529.7	13.5
O <sub>VAC</sub>	531.0	6.7	531.3	7.0	531.3	4.5
0-Н	532.0	3.4	531.9	3.7	531.8	4.5

表 3.1-4 0-1s ピーク位置と強度



図 3.1-40 各試験片における 0-1s の各ピーク強度の割合

(3) まとめ

本研究では、これまでに確認されていない温度 300℃以上の高温高圧水中におけるス テンレス鋼の電気化学特性に及ぼす RISA 効果を実験的に確認することを目的として、 異なる表面酸化処理を施した SUS304 材の放射化前後及びγ線照射前後の高温高圧水中 における電気化学計測を実施した。先ず、SUS304 材の電気化学特性に及ぼす放射化の 影響ならびに高温高圧水中において形成する酸化被膜の影響に着目し、表面研磨後の SUS304 材と同材料を温度 510℃、圧力 34~36 MPa の SCW 中に暴露して酸化被膜を形成 した試験片の放射化前後の腐食電位ならびに分極曲線を 250℃ (圧力 4 MPa)から 350℃ (圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中において計測した。次に、γ線照射の影響 に着目し、同試験片を対象としてγ線照射中及び非照射中の腐食電位を 250℃ (圧力 4 MPa)から 350℃ (圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中において計測するとともに、実 験に供した試験片の表面酸化物組成を XPS により詳細解析し、γ線照射による SUS304 材の腐食電位特性と酸化物組成との関係を評価した。得られた結果を以下にまとめる。

1) 温度 350℃(圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中において、放射化試験片の RISA による腐食電位の卑化を確認した。酸化処理を施さない SUS304 材とジルコニア溶 射材は、350℃(圧力 16.5 MPa)において放射化前後で顕著な差異は見られなかっ たが、他の温度条件ならびに SCW 酸化被膜材は何れも放射化により数+ mV 卑化し、 その卑化の傾向は SCW 酸化被膜材がより顕著であることを確認した。分極曲線を測 定した結果、ジルコニア溶射材を除き、放射化試験片は不働態域において電流密度 が低下し、耐腐食性が向上することを確認した。これは電位の増加に伴って形成さ れる酸化被膜の構造が、その不働態化の過程において変化していることを示した結果である。

- 2) 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中に短時間浸 漬した SUS304 材あるいは非照射環境下の SCW(温度 510℃、圧力 34~36 MPa)中 で形成した酸化被膜を有する SCW 酸化被膜材では、γ線照射による電位の変化は本 実験の温度・圧力の範囲において放射線分解の効果が支配的であり、RISA による 腐食電位の卑化は観察されず、γ線照射開始直後に貴化し、γ線照射を停止した直 後に卑化した。その腐食電位の変化量は温度の上昇に伴って徐々に減少する傾向を 示した。この結果は、水のイオン積と誘電率の減少によるものと推察され、亜臨界 水条件(350℃・16.5 MPa)よりもそれらの値が低くなる SCWR の炉心温度・圧力条 件(510℃・25 MPa)では、同一放射線強度において腐食電位の貴化に及ぼす放射 線分解の効果は緩和されると予想される。
- 3) 300℃(圧力 8.6 MPa)、350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水中に長時間浸漬し、 表面の不働態化の過程においてγ線を照射した SUS304 材では、酸化被膜中の Cr 系 酸化物の含有量と酸素欠損の割合が非照射環境下で形成した酸化被膜中のそれらと 比較して増加すること、また、その酸化被膜を有する試料はγ線照射に対して鋭敏 な光電極反応を示し、350℃(圧力 16.5 MPa)までの高温高圧水中において RISA による腐食電位の卑化が生じることが明らかとなった。放射化試験片を用いた実験 結果も含め、温度及び放射線照射に対する腐食電位と酸化被膜構造(酸素欠損と Cr 濃縮挙動)の関係を半導体の量子過程の観点から考察し、SCW 条件においても RISA による耐腐食性向上の効果が出現する可能性を示した。

## (4) 今後の展望

以上に示したように、SCW (温度 510℃、圧力 34~36 MPa)を含む 300℃ (圧力 8.6 MPa) 以上の高温高圧水中で形成した酸化被膜を有するステンレス鋼は、放射化あるい ly線照射によって RISA 効果が出現し、これまでに確認されていない 300℃ (圧力 8.6 MPa) 以上の高温高圧水中においても電気化学特性が向上することが明らかとなった。 また、300℃ (圧力 8.6 MPa) 以上の高温高圧水中の材料表面の不働態化の過程におい ry線が照射されると、酸化被膜中の Cr 系酸化物と酸素欠損の割合が増加し、y線の 照射に対して n 型半導体の特性すなわち腐食電位の卑化が生じる結果は、本研究によっ て初めて確認された現象である。実験装置の制約から、SCW 中における放射線の照射と 電気化学計測を直接実施することができていないが、本研究により、SCW 中においても 放射線環境下で形成する酸化被膜構造によって RISA による電気化学特性の向上効果が 出現する可能性が示されたと考える。本研究結果を踏まえた今後の展望を以下に整理す る。

1) SCW 中かつ強放射線環境下における腐食試験

y線照射による酸化被膜構造の改質と電気化学特性の改善に関する新たな知見は、 300℃(圧力 8.6 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の亜臨界水条件で、かつ、実機 と比較して非常に弱い放射線環境下で確認された。したがって、次のステップとし ては、SCW 中でかつ強放射線環境下において形成する酸化被膜構造とその電気化学 特性の詳細な把握が必要になる。表 3.1-5 に岡らによって検討された SCWR 概念設 計時の炉心熱流動条件の代表例[3.1.21 – 3.1.23]と過去の RISA に関する実験の条 件及び本研究の実験条件を比較する。SCWR 概念設計における炉心の圧力は 25 MPa、 温度は入口 280℃~出口 500℃である。ステンレス鋼を対象とした非放射線環境下 の SCW 中の腐食試験は数多く報告されており、本研究でも、温度 510℃、圧力 34~ 36 MPa の SCW 中において形成した酸化被膜を有する試験片の電気化学計測と XPS 分 析を実施したが、放射線環境下の SCW 中において形成する酸化被膜構造について詳 細に評価した報告例はない。また、RISA の電気化学特性と濡れ性に関する実験に用 いた放射線の強度は実機条件の 1/100 以下と見積もられ、オーダーが異なる。した がって、照射試験炉等を用いて実機相当の放射線環境下、各種熱流動条件における 腐食実験と電気化学計測を行い、本研究で示された放射線照射による酸化被膜構造 の改質すなわち酸化被膜の安定化と酸素欠損の増加による RISA 効果の出現条件を 整理する必要がある。

また、メカニズムの解明には、より原子レベルでの物性の評価が必要になる。光 触媒の酸化チタンを対象としては、酸素欠損に由来する電子状態が古くから研究さ れており、例えば顕微鏡法を用いた占有状態の空間分布観察や、分光法による酸素 欠損周辺の局所電子状態の直接観察により、酸化チタン表面に点在する酸素欠損や 表面水酸基などの電子状態を解明しようとする試みがなされている [3.1.19]。 種々の温度、圧力、放射線環境下で形成する酸化被膜構造をこれらの手法により原 子レベルで観察することで、高温高圧水中における RISA 効果のメカニズム解明の 手掛かりが得られると考える。

2) SCW 中における腐食特性の評価

RISA による腐食抑制効果を評価するため、SCW 中かつ強放射線環境下の長時間腐 食試験による腐食速度の測定や応力腐食割れ試験等が必要となる。また、RISA によ る腐食抑制効果について理論的に言及するためには、材料表面のエネルギー準位に 対する水の酸化反応準位と酸化被膜の分解反応準位の相対関係を把握する必要があ る。そのためには、RISA による材料自身の電位特性のみならず、実機と同等の熱流 動場の材料表面近傍に形成する水の化学種と各濃度を予測する必要がある。しかし ながら、300℃(圧力 8.6 MPa)以上の高温高圧水中でかつ放射線照射場における水 化学特性(放射線分解効果、生成化学種と壁面近傍における化学種濃度)は理論的 にも実験的にも明らかにされておらず、今後の研究項目として必須となる。

	過去の RISA に関する研究			本研究		SCWR 概念設計
	電気化学	濡れ性	沸騰伝熱	電気化学	濡れ性	条件**
材 料	基材: SUS304, SUS316L 気中酸化被膜 (300, 800℃) Zr0 <sub>2</sub> 溶射被膜 Ti0 <sub>2</sub> 溶射被膜	SUS304 Zircaloy Alminum Titanium	SUS316L (伝熱面)	基材:SUS304, PNC1520 SCW酸化被膜 (510℃,34~36 MPa) Zr0 <sub>2</sub> 溶射被膜	基材:SUS304, PNC1520 SCW 酸化被膜 (380℃, 22 MPa) Zr02溶射被膜	PNC1520 等
圧 力	大気圧, 7.2MPa	大気圧 ~14 MPa	420 kPa	4 MPa, 8.6 MPa, 16.5 MPa	11∼14 MPa, 21 MPa	25 MPa
温 度	常温, 288℃	常温 ~275℃	入口:25~ 90℃ (沸騰遷移前伝 熱面温度:170 ~180℃)	250℃, 300℃, 350℃	常温~290℃ 320℃	入口:280℃ 出口:500℃
質量流束	1.2 kg/m <sup>2</sup> s	非流動条件	180~630 kg/m²s	非流動条件	非流動条件	750~1500 kg/m²s
線量率	${\sim}2$ kGy/hr	~10 kGy/hr (積算:350~ 2700 kGy)	~720 kGy/hr (照射試験炉)	$\sim$ 611 Gy/hr	~10 kGy/hr (積算:770~ 1000 kGy)	$10^{6}{ m Gy/hr}$ $\sim$
備考	※ 高 温 下 で は TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 溶射被 膜のみ腐食電位卑 化					※岡らの文献 [3.1.18~20]

表 3.1-5 SCWR 概念設計条件と RISA 研究の実験条件

# 参考文献

- [3.1.1] 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所 革新的実用原子力技術開発費補助事業「放射 線誘起表面活性効果による高性能原子炉に関する技術開発」平成 18 年度成果報告書概 要版.
- [3.1.2] 斎藤宣久, 鋭敏化オーステナイトステンレス合金の粒界応力腐食割れ特性に及ぼす沸騰 水型原子炉冷却水の水質の影響,東北大学大学院工学研究科 金属工学専攻 博士論文 (1997).
- [3.1.3] 中川一人, 星野和義, 大谷利勝, 日秋俊彦, 村田守, 辻智也, 超臨界水環境におけるオ ーステナイト系ステンレス鋼の腐食, 鋳造工学, 78-4, 181-186 (2006).
- [3.1.4] 水野孝之, 超臨界水の物性と活用, Zairyo-to-Kankyo, 47, 298-305 (1998).
- [3.1.5] T.K. Yeh, Y.J. Huang, M.Ya. Wang, C.H. Tsai, Hyudorothermal treatments of TiO<sub>2</sub> on Type 304 staninless steels for corrosion mitigation in high temperature pure water, Nucl. Eng. Des., 254, 228-236 (2013).
- [3.1.6] S. Lenhart, M. Urquidi-Macdonald, D. D. Macdonald, Photo-inhibition of passivity breakdown on nickel, Electrochim. Acta, 32, 1739-1741 (1987).
- [3.1.7] D. D. Macdonald, E. Sikora, M.W. Balmas, R.C. Alkire, The photo-inhibition of localized corrosion on stainless steel in neutral chloride solution, Corros. Sci., 38, 97–103 (1996).
- [3.1.8] C.B. Breslin, D.D. Macdonald, E. Sikora, J. Sikora, Influence of uv light on

the passive behaviour of SS316-effect of prior illumination, Electrochim. Acta, 42, 127-136 (1997).

- [3.1.9] P. Schmuki, H. Böhni, Large area photocurrent behavior and laser spot scanning of passivated stainless steels, J. Electrochem. Soc., 141, 362-366 (1994).
- [3.1.10] P. Schmuki, H. Böhni, Illumination effects on the stability of the passive film on iron, Electrochim. Acta, 40, 775-783 (1995).
- [3.1.11] S. Fujimoto, T. Yamada, T. Shibada, Improvement of pitting corrosion resistance of type 304 stainless steel by modification of passive film with ultraviolet light irradiation, J. Electrochem. Soc., 145, L79-L81 (1997).
- [3.1.12] H. Luo, X.G. Li, C.F. Dong, K. Xiao, X.Q. Cheng, Influence of uvlight on passive behavior of the 304 stainless steel in acid solution, J. Phys. Chem. Solids, 74, 691-697 (2013).
- [3.1.13] 藤本慎司,腐食に及ぼす光の作用と紫外光による不働態皮膜改質,Zairyo-to-Kankyo, 51,453-457 (2002).[3.1.14] Y. Li, S. Wang, P. Sun, D. Xu, M. Ren, Y. Guo, G. Lin, Early oxidation mechanism of austenitic stainless steel TP347H in supercritical water, Corros. Sci., 128, 241-252 (2017).
- [3.1.15] S. Jeong, J.Y. Lee, S.S. Lee, Y. Choi, B.H. Ryu, Impact of metal salt precursor on low-temperature annealed solution-derived Ga-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor for thin-film transistors, J. Phys. Chem. C, 115(23), 11773-11780 (2011).
- [3.1.16] M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films, Appl. Surf. Sci., 158(1-2), 134-140 (2000).
- [3.1.17] M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D. Davidson, N.S. McIntyre, X ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, Surf. Interface Anal., 36, 1550-1563 (2004).
- [3.1.18] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Appl. Surf. Sci., 257, 2717-2730 (2011).
- [3.1.19] 湊丈俊,道祖尾恭之,金有洙,加藤浩之,秋鹿研一,川合眞紀, Jin ZHAO, Hrvoje PETEK, Tian HUANG, Wei HE, Bing WANG, Zhuo WANG, Yan ZHAO, Jinlong YANG, Jianguo HOU, 二酸化チタンの酸素欠損の電子状態と余剰電子の空間分布,表面科学, 31(9),474-479 (2010).
- [3.1.20] 有賀寛子,朝倉清高, Rutile 型 TiO<sub>2</sub> のナノ構造と物性-ポスト結晶構造解析,日本 結晶学会誌,57,41-46 (2015).
- [3.1.21] J. Yang, Y. Oka, Y. Ishiwatari, J. Liu, J. Yoo, Numerical investigation of heat transfer in upward flows of supercritical water in circular tubes and tight fuel rod bundles, Nucl. Eng. Des., 237, 420-430 (2007).

- [3.1.22] J. Wu, Y. Oka, Improved single pass core design for high temperature Super LWR, Nucl. Eng. Des., 267, 100–108 (2014).
- [3.1.23] Q. Liu, Y. Oka, Single pass core design for a Super Fast Reactor, Ann. Nucl. Energy, 80, 451-459 (2015).

## 3.2 超臨界圧条件下における RISA 材料の表面特性に関する研究(再委託先:東京大学)

- 3.2.1 平成 29 年度までの実施内容及び成果の概要
  - (1) 平成 27 年度

①RISA 材料の表面分析装置の整備、ならびに、②材料表面特性計測の予備実験及び RISA 効果に関する文献調査を行った。

RISA 効果の分析装置として用いる機器として、顕微ラマン分光装置、熱重量分析装置、超微小硬度計、レーザー顕微鏡、及び SCW 腐食試験装置を設置し、装置の立ち上げ作業、ならびに、メンテナンスを実施した。その後、これらの分析装置を利用し、RISA 材料の表面特性計測の予備実験を実施し、所望する分析結果を得た。さらに、RISA 効果に関する文献調査を実施し、最新知見を取得、整理した。

#### (2) 平成 28 年度

RISA 材料の表面特性及び濡れ性向上の定量的評価を目的とし、①大気酸化したオー ステナイトステンレス鋼 (PNC1520、SUS304)の UV ならびにγ線照射下における RISA 効果、②SCW 中に暴露した SUS304 鋼のイオン照射による RISA 効果、③東北大サイクロ トロン加速器を用いた自励法による RISA 効果評価のための照射試験手法の確立を行っ た。

①大気酸化したオーステナイトステンレス鋼に対し、UV ならびに $\gamma$ 線照射による濡 れ性変化、さらに、暗所保持中の濡れ性の回復挙動を確認した。一方で、②SCW 酸化し たオーステナイトステンレス鋼では、イオン照射による濡れ性変化は確認されず、また、 SPM を用いた微視的な表面組織変化においても優位な変化は確認されなかった。③サイ クロトロン加速器より 140 MeV- C<sup>4+</sup>イオンを SUS304 鋼に照射し、照射後の試料表面線 量が 120  $\mu$  Gy/hr の放射化試験片を作製した。

## (3) 平成 29 年度

平成 28 年度に引き続き、RISA 材料の表面特性及び濡れ性向上の定量的評価を目的とし、①大気酸化、SCW 酸化したオーステナイトステンレス鋼の RISA 効果による濡れ性変化、ならびに、②自励法による RISA 効果評価のための照射手法確立を行った。

①UV(4.48 eV)、γ線(1.33 MeV)照射下における濡れ性の評価結果より、放射線 種に応じた濡れ性変化挙動を示すことを確認した。また、材料への照射と、その後の暗 所保持下における濡れ性の変化から、材料の濡れ性向上因子の寿命を測定した。その結 果、UV照射により、333時間(約14日)の寿命を有する濡れ性向上因子が形成され、一 方で、γ線照射では2種類の濡れ性向上因子が形成され、20時間(1日弱)の短寿命濡 れ性向上因子と、333時間の長寿命濡れ性向上因子が形成することを確認した。なお、 大気酸化ならびに SCW酸化した試料を対象に、γ線照射を行い、水滴接触角の照射量依 存性を評価したが、両鋼種間で顕著な濡れ性変化の違いは確認されなかった。② PNC1520、SUS304に対し、サイクロトロン加速器を用い、140MeV-C<sup>4+</sup>イオンビーム照射 を実施した。平成29年度は2回のイオン照射実験を行い、照射後の試験片は東京海洋 大学で実施した電気化学計測実験に提供した。なお、試料は照射試験後に2週間程度の 放射化の低減を待った後、試料の表面線量が >100 μ Gy/hr の放射化試験片を作製し、 この時、主要放射線核種は<sup>56</sup>Co,<sup>57</sup>Co,<sup>58</sup>Co であった。

## 3.2.2 平成 30 年度の実施内容及び成果

#### (1) 緒言

材料学的観点より、SCWR に使用される材料は中性子照射と SCW での腐食環境という 極限環境下で使用されることから、燃料被覆管をはじめ、炉内材料の健全性の評価に関 しては十分な検討が必要である。これまでに、軽水炉ないしイオン加速器を用いた代替 え照射場における照射研究、ならびに腐食試験等による先行研究結果より [3.2.1]、ス テンレス鋼(オーステナイト系もしくはフェライト/マルテンサイト)とニッケル基合 金の使用が有望視されており、さらに、研究代表者らによる炉外、炉内環境下における RISA 効果に関する研究取組では、[3.2.2-3.2.3]、研究炉を用いた BWR 環境下の流動場 の沸騰熱伝達実験において、ジルコニア被膜したステンレス鋼の CHF が非照射時に比べ 増加することを確認し、この RISA 効果を制御した炉心設計から経済性と安全性に優れ た革新的高性能原子炉設計に関する基盤技術として応用が期待される見通しを得ている。

前年度まで実施した PNC1520 ならびに SUS304 における UV ならびに γ 線照射下におけ る濡れ性に関する評価では [3.2.4]、材料への照射と暗所保持下における濡れ性変化か ら材料の濡れ性向上因子の寿命を測定した。その結果、UV 照射下により、14 日程度の 寿命を有する濡れ性向上因子が形成され、一方で、 γ 線照射では 2 種類の濡れ性向上因 子が形成され、1 日弱の短寿命濡れ性向上因子と、14 日程度の長寿命濡れ性向上因子が 形成されることを確認した。なお、大気酸化ならびに SCW 中での酸化材料を対象に、 γ 線照射を行い、水滴接触角の照射量依存性を評価したが、両鋼種間で顕著な濡れ性の違 いは確認されなかった。

## (2) 研究目的

これらより、本節では、RISA 効果によって表面濡れ性が向上された材料を対象に、 この静的濡れ性と微細組織との相関、ならびに、表面親水性成分の SCW 中での安定性を 明らかにすることを研究目的とした。また、供試材としては、これまでに使用してきて いる SCWR の燃料被覆管材料である PNC1520、ならびに、その参照材料の SUS304 (これ らを総称してオーステナイトステンレス鋼と称する)である。これらの試料に対し、UV ならびにγ線照射を行い、その後、顕微ラマン分光や FT-IR、SPM 等を駆使し、RISA 効 果による微視的な材料表面特性の変化を評価した。

## (3) 実験方法

①試料準備

図 3.2-1 に本節での実験の流れを示す。供試材は PNC1520、SUS304 である。これらの試料は適当形状に切断し、試料表面を機械研磨した。機械研磨では、回転研磨機を用い、エメリー研磨(#150-2000)、バフ研磨(3  $\mu$ m アルミナ、1  $\mu$ m アルミナ、 コロイダルシリカ研磨)を行い、試料表面を鏡面仕上げした。その後、500℃におい て 24 時間の大気酸化、もしくは、510℃で~32 MPa の SCW 酸化処理を 24 時間を行い、 酸化処理後の試料は、再度、コロイダルシリカでバフ研磨することで、試料の表面粗 さを制御した。なお、大気酸化材の表面研磨後の試料の外観写真を図 3.2-2 に示す。 本研究では、濡れ性、ラマン、SPM 等の分析用の試料を各々、作製した。これは、静 的濡れ性評価では、液滴を試料表面に滴下するため、この滴下した液滴に表面分析の 結果が影響されることを防ぐこと、ならびに、SPM やラマン分析に同一試料を用いる ことで、各分析中やハンドリングの際の試料汚染を抑制するためである。なお、ここ で作製した PNC1520 と SUS304 鋼の表面粗さはそれぞれ、0.084、0.010 μm であった が、濡れ性変化に対して概ね無視できる程度の違いであることを確認している。



図 3.2-1 本節における実験の流れ



図 3.2-2 表面研磨後の試料外観写真

コンフォーカル顕微鏡観察によって評価した UV 照射前の PNC1520 と SUS304 の表面粗 さ ( $R_a$ )を図中に記載した。

②照射実験

表面研磨後の試料について、UV もしくは $\gamma$ 線照射を行った。UV 照射は AS ONE 製 ハンディ UV ランプ (ピーク波長: 254 nm、光子エネルギー4.48 eV)を使用し、放 射線強度 5 mW/cm<sup>2</sup> にて、最大、200 時間までの照射を行った。一方で、 $\gamma$ 線照射は KUR 及び、QST 高崎量子応用研究所にて実施した。<sup>60</sup>Co を $\gamma$ 線源とし、KUR と QST にお ける $\gamma$ 線の波長と光子エネルギーは、それぞれ 1.06×10<sup>-3</sup> nm、1.17 MeV と 9.32× 10<sup>-4</sup> nm、1.33 MeV であり、最大~700 kGy までの照射を行った。

③照射後試験

照射後試験として、静的濡れ性、顕微ラマン分光、XPS 分析、SPM 分析、FT-IR 分 析を行った。以下に実験方法の詳細を示す。

1) 濡れ性評価

 $\theta/2$  法により水滴の静的接触角を評価した。マイクロピペットを用いて水平に保持し、水平に保持した試験片に<5 mm の位置から 5.0  $\mu$ 1 の純水を滴下した。滴下後、

液滴の直上方向から液滴の直径(2r)を評価し、水滴の接触角を算出した。

2) 顕微ラマン分光

Kaiser Optical System 社製の RAMAN RXN SYSTEM を使用し、照射ないし RISA 効果 における微視的な組織変化を評価した。レーザー光として 532 nm のグリーンレーザ ーを用い、露光時間 1.39x10<sup>-3</sup> hr (=5 s) にて 50 回の積算を行い、材料のラマンス ペクトラムを取得した。

3) XPS 分析

島津製作所社製の AXIS-ULTRA DLD を使用し、酸化相の定性分析を行った。X 線源 として、15 kV、10 mA のモノクロ AlK  $\alpha$  線を使用し、ワイドスキャンはサンプリン グ間隔 1 eV、スキャン速度 2.78x10<sup>-5</sup> hr/ch (=0.1 s/ch)にて、一方で、ナロースキ ャンはサンプリング間隔 0.1 eV、スキャン速度 5.56x10<sup>-5</sup> hr/ch (=0.2 s/ch) におい て、分子の化学状態、電子状態を評価した。なお、一部の試料において、Ar ガスス パッタリングと XPS 分析を組合せ、試料の深さ方向への定性分析を実施した。 4) SPM 分析

島津社製の SPM-9700 を使用し、試料の表面構造ないし表面特性を評価した。先行 研究結果より[3.2.5]、RISA 効果によって親水化した試料における摩擦力顕微鏡 (Friction Force Microscopy, FFM) 像から、数 nm 程度の高摩擦箇所が確認される ことが明らかになっている。これは、RISA 効果による表面の親水化作用により、試 料表面で大気中の水分が H2O クラスタとして形成、安定化したことで、探針を試料表 面で走査させた際、探針と表面吸着水とが作用することによって生じたメニスカスフ ォースを検出したものであると理解される。一方で、SPM におけるフォース-ディス タンスカーブ(以後、F-D カーブと称する)からも試料表面の H2O クラスタを同定す ることが出来る。図 3.2-3 に F-D カーブの模式図を示す。横軸が探針の任意の高さ位 置からの距離であり、縦軸が探針に作用した加重である。また、F-D カーブではアプ ローチとリトラクトの2本の曲線から構成され、ここで、トレース曲線では、探針を 試料に接近させていく過程における探針に作用する荷重を評価している。ここで、あ る高さ位置において、探針に急峻な負加重が付与され、所謂、ジャンプインと呼ばれ る反応が起こる。これは、試料表面に存在する吸着水によって、探針が試料側に引っ 張られる加重が作用する反応として理解される。その後、ある傾きを有し、探針に係 る加重が変化しているが、この領域では、探針と試料が接触しており、この傾きは材 料の弾性率に依存する。一方で、リトラクト曲線では、探針は弾性率に依存した変化 を示した後、急峻な正加重が探針に付与される。この反応はジャンプアウトと称され、 メニスカスフォースから探針を引き離すために必要な加重であり、一般に、この荷重 を材料の吸着力と定義される。このように、F-D カーブによるジャンプイン、ジャン プアウト反応時に探針に付与される荷重を評価することで、H2O クラスタの特徴を半 定量的ではあるが、解析、評価することができる。

これらより、本研究では、照射材ならびに照射後の暗所保持材より F-D カーブを取 得することで、RISA 効果による試料表面の吸着水厚さや吸着力を評価した。なお、 探針は、オリンパス社製の三角形窒化シリコン探針(TR800PSA, ばね定:0.53 N/m) を使用しており、F-D 曲線は探針の移動速度を 32 nm/s とし、各試料で 10x10 μm の 範囲を 32x32 間隔で F-D カーブを取得した。



図 3.2-3 SPM における F-D カーブの模式図

5) FT-IR 分析

日本分光社製の FT/IR-610、IRT-30 を用いて、顕微ラマン分光を実施した。照射窓 を 500 x 500 μm<sup>2</sup>とし、FT-IR スペクトラムは正反射法により、125 回の積算値とし た。なお、FT-IR スペクトラムのバックグラウンドは顕微ステージの金属部から取得 し、種々材料における吸光度として結果を整理した。

(4) 結果と考察

## ①静的濡れ性と微細組織との相関

1)酸化処理材の微細組織特徴

図 3. 2-4 に大気酸化した未照射の PNC1520 と SUS304 におけるラマンスペクトラム を示す。参照データとして、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以後、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と称する)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 Fe00H、Fe<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からのラマンバンド位置の結果も併せて示した [3. 2. 6-3. 2. 11]。試料からは、350-1800 cm<sup>-1</sup> 領域で、6 本のラマンバンドが確認された。こ れまでに、オーステナイト系ステンレス鋼における酸化相では、Fe<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> と Cr<sub>2</sub>O に富 む不働態層が形成されることが知られている [3. 2. 8]。Fe<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> のラマンバンドは 680 cm<sup>-1</sup>に存在し [3. 2. 9]、また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のラマンバンドは 385、540、598、1001 cm<sup>-1</sup>で確 認される [3. 2. 10]。これらより、本研究では 669 cm<sup>-1</sup>にラマンバンドが確認されて おり、これは、Fe<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub> に起因したラマンバンドと推定される。一方で、本研究試料 では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対応するラマンバンドは確認されなかった。これは、本研究では、酸 化試験後に試料表面の再研磨を実施しており、この時、不働態層の  $Cr_2O_3$  が除去され てしまったものと考えられる。なお、413、508、614、及び 1331 cm<sup>-1</sup> のバンドは、  $Fe_2O_3$  ないし $\gamma$  - $Fe_2O_3$  からのラマンバンド位置と概ね一致することがわかった [3.2.11]。

図 3.2-5 には UV 照射前後における大気酸化した PNC1520 の主要な XPS スペクトラ ムを示す。700-740 eV の範囲で確認されるスペクトラムは Fe-2p 軌道からのシグナ ルであり、ここで、723、709 eV で確認されるピークは Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の Fe-2p<sub>1/2</sub> と Fe-2p<sub>3/2</sub>の 電子状態に起因したピークである。さらに、732、718 eV 付近からは Fe<sup>3+</sup>からのサテ ライトピークも確認されており、これらより、これらのピークないし結合エネルギー は Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> の電子状態と完全に一致することがわかった [3.2.12]。846-869 eV の範囲 で確認されるスペクトラムは Ni-2p 軌道からのシグナルであり、ここで、860、854 eV で確認されるピークは、それぞれ、Ni0 の Ni-2P<sub>3/2</sub>、そのサテライトピークである [3.2.13]。なお、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>ならびに Ni0 の UV 照射前後における XPS スペクトラム形状等 に大きな差異は認められなかった。

図 3.2-6 には、SCW 酸化した SUS304 の主要な XPS スペクトラムを示す。700-740 eV、846-869 eV 範囲で確認されるピークは、PNC1520 と同様に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO の電子状態と一致することを確認した。また、573-582 eV で確認されたピークは Cr-2p の電子軌道であり、575 eV 付近のブロードなピークは FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の Cr-2p<sub>3/2</sub>の電子状態に関連したピークである [3.2.14]。また、68-83 eV 範囲で確認されるピークは Al-2p の 電子軌道であり、74、78 eV 付近で確認されるピークは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からの Al-2p<sub>3/2</sub>、そのサテライトピークである [3.2.15]。

これらより、UV 照射前後における大気酸化、SCW 酸化した PNC1520 中の酸化相の組 成比を図 3.2-7 にまとめて示す。ここで、図中の Fe、Mn、Cr、Ni、A1 はそれぞれ、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を意味している。これらより、大気酸化、SCW 酸化 した試料における主要酸化相は Fe203 であったが、大気酸化した試料では、Fe203 以外 に MnO<sub>2</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO が確認され、また、SCW 酸化した試料では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が混在した酸 化相を有していることがわかった。PNC1520 への A1 濃度は不純物濃度程度(<0.001 wt%)であるが、本研究で使用したオートクレーブは防食性の高いハステロイ製容器 である。ハステロイでは添加元素として A1 が 0.5 wt%程度添加されており、SCW 中に 材料が晒されることで、その一部が溶媒中に溶け出し、それらが酸化相中に取り込ま れたことで、SCW 材の XPS 分析において Al203 が検出されたものと考えられる。なお、 大気酸化と SCW 酸化した両試料で、UV 照射後の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が低下する傾向が確認され た。これは、図 3.2-8 に示したような、試料表面へのコンタミレイヤーの有無に依存 したものと考えられる。UV 照射による表面清浄化作用の詳細については後述するが、 一般的に、UV 照射によって 02が 03へと変化し、03の高酸化作用によって、表面の有 機物系のコンタミレイヤーが除去される。したがって、未照射材では多くのコンタミ レイヤーが試料表面に存在しているのに対し、UV 照射材では、コンタミレイヤーは 僅かに形成しており、ここに、試料直上から X 線が照射されることで、このコンタミ レイヤーの厚みに依存して試料からのシグナルが減じる。一般的に、XPS の評価深さ

は~10 nm であり、評価体積が減少することで、微量元素からのシグナルが減少する ため、未照射材では、比較的に厚いコンタミレイヤーが存在することで、微量元素で ある Ni0、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等からのシグナルが不明瞭となり、結果として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が 増加したように分析されたと理解できる。このように、照射の有無における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃 度変化については、表面のコンタミレイヤーの有無に起因している。



図 3.2-4 大気酸化した未照射の PNC1520 と SUS304 のラマンスペクトラム (参照データとして、 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe00H、Fe<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からのラマンバ ンド位置を示した。)



図 3.2-5 大気酸化した PNC1520 における UV 照射前後の(a) Fe-2p、(b) Ni-2p からの XPS スペクトラム



図 3.2-6 SCW 酸化した PNC1520 における未照射の(a) Fe-2p、(b) Ni-2p、(c) Cr-2p、 (d) A1-2p からの XPS スペクトラム



図 3.2-7 大気酸化、SCW 酸化した PNC1520 における UV 照射前後の酸化相中の酸化物割合 (図中の Fe、Mn、Cr、Ni、Al はそれぞれ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を意味す る。)



図 3.2-8 コンタミレイヤーの有無に起因した XPS 分析時の X 線侵入深さ(評価体積)の 違い

## 2) 静的濡れ性

図 3.2-9 に大気、SCW 酸化した試料における (a) UV ならびに、 (b)  $\gamma$ 線照射後の暗 所保持下における濡れ性の回復挙動をまとめて示す。ここで、UV 照射では、大気酸 化した PNC1520 と SUS304 を対象とし、 $\gamma$ 線照射では、大気、SCW 酸化した PNC1520 を評価対象とした。また、図中には暗所保持中の相対湿度 (R.H.) 条件を示しており、 UV 照射では R.H. ~50 %、 $\gamma$  照射では、R.H. ~30、50 %条件下における濡れ性の回 復挙動を評価した。これらより、照射直後の濡れ性は両試験で<30° であり、UV なら びに $\gamma$ 線照射による RISA 効果による濡れ性の改善が確認された。また、暗所保持時 間の増加に伴い放物線状に濡れ性が回復し、UV 照射では、~500 時間の暗所保持によ り、未照射と同程度まで濡れ性が回復する様子が確認された。なお、大気酸化した PNC1520 と SUS304 における UV 照射後の濡れ性の回復挙動には明瞭な違いは確認され ず、また、大気酸化と SCW 酸化した PNC1520 では、 $\gamma$ 線照射後の濡れ性の回復挙動は 概ね同程度であった。しかしながら、SCW 酸化した PNC1520 において、 $\gamma$ 線照射後の 暗所保持中の相対湿度条件を制御することで、濡れ性の回復挙動に明瞭な違いが生じ ることがわかった。この知見ついては、未だ、定性的な評価に留まっているものの、 湿潤環境下での濡れ性の回復挙動は抑制される傾向にあることがわかった。

図 3.2-7 に示した通り、未照射試料の XPS 分析において、大気酸化と SCW 酸化した PNC1520 では酸化物組成に違いが確認された。なお、XPS で確認された Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni0 は、それぞれ、逆スピネル、スピネル、六方晶、NaCl 型の結晶構造を有し ており、これは、大気酸化と SCW 酸化した試料では、微視的な試料表面の原子配列、 表面への物質吸着サイト、頻度が異なることを意味している。しかしながら、図 3.2-9(b)に示した結果からは、大気酸化と SCW 酸化した試料で濡れ性の回復挙動に明 瞭な違いは確認されなかった。このことは、当該試料間における微視的な材料組織や 特徴の違いは、濡れ性の回復挙動に対して無視できる程度であることを意味している。



図 3.2-9 大気酸化ならびに SCW 酸化した PNC1520、SUS304 における (a) UV ならびに、(b) γ 線照射後の暗所保持下における濡れ性の回復挙動

(UV 照射では、大気酸化した PNC1520 と SUS304 を対象とし、一方で、γ線照射では、大気酸化、SCW 酸化した PNC1520 を評価対象とした。なお、図中には暗所保持中の相対湿度
 (R. H.)条件も記載した。)

3) RISA 効果による酸化相表面の微視的変化

UV ならびにγ線照射によって RISA 効果が発現し、試料の表面濡れ性が改善された 試料を対象とし、その表面の微視的な変化をラマン分光、SPM を用いて評価した。

図 3.2-10 に大気酸化した未照射の PNC1520、SUS304 のラマンスペクトラムを示す。 ここで、参照データとして、純水からのラマンスペクトラムも併せて示した。まず、 純水からのラマンスペクトラムでは、3000-3700 cm<sup>-1</sup>付近でブロードなピークが確認 された。これは、レーザー照射によって誘起された OH 伸縮振動からのラマンバンド であるが [3.2.16-3.2.17]、PNC1520 と SUS304 では、これと類似したラマンスペク トラムが 2800-3600 cm<sup>-1</sup>範囲で確認された。ラマンスペクトラムないしラマン散乱は、 レーザー照射によって誘起された分子の振動状態に起因したシグナルが検出するもの であり、本研究では、ストークス散乱光を受光することで、この分子状態を評価して いる。ここで、古典的な力学法則におけるフックの関係を用いることで、大まかな分 子の結合状態が類推でき、二分子間の振動は以下式の調和振動子は方程式を用いて表 現される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ここで、v、k、µはそれぞれ、バネの振動数、バネ定数、換算質量である。この時、 バネの振動数とばね定数は、それぞれ、ラマンシフトと分子の結合力と等価であると 考えると、ラマンシフト量は分子の結合力の平方根に比例することがわかる。これら

3.2 - 12

より、PNC1520 と SUS304 で確認された 2800-3600 cm<sup>-1</sup>の範囲でのピークが試料表面 に存在している吸着水からのものであり、その OH 伸縮振動ピークと仮定した際、吸 着水における OH 伸縮振動数はバルク水のそれよりも小さいことがわかる。この原因 は、吸着水と材料表面との間の化学結合に起因すると推測され、吸着水が材料表面に 吸着することによって、OH の分極率が変化し、バルク水とは異なった OH の結合力が 働いていると理解される。なお、古典的なフックの法則によって求めた OH の結合力 はバルク水よりも 10~15%低く、この結果は先行知見と概ね整合した [3.2.18-3.2.21]。

大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の暗所保持中の OH 伸縮振動からのラマン バンドスペクトラムを図 3.2-11 にまとめて示す。これらのスペクトラムは 609 cm<sup>-1</sup> で確認された酸化相の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バンド強度で規格化しており、図中には、"Liquid water"と"Ice-like water"からのラマンバンドのピーク位置をそれぞれ示した。 先行研究結果より、Asay らは、SiO<sub>2</sub> における FT-IR スペクトラムの湿度効果を調査 し、OH 伸縮振動の強度は、湿度条件の増加とともに増加することを報告した [3.2.22]。 ここで確認されているスペクトラムは、材料表面に存在する吸着水から のシグナルであるが、このシグナルにおいて、3400 と 3200 cm<sup>-1</sup>で確認されるシグナ ルは"Liquid water"と"Ice-like water"とに区別している。同様の評価について は数多くの先行研究でも実施されており [3.2.23-3.2.34]、本研究でも、この定義に 従い結果の整理を実施することとした。なお、図 3.2-12 には"Liquid water"と

"Ice-like water"の存在状態の模式図を示したが、材料の表面近傍の 1~3 層の水 分子を"Ice-like water"とし、一方で、それよりも上側に存在するものが"Liquid water"と定義される。また、PNC1520 と SUS304 のラマン分光では、Liquid water と Ice-like water のピーク位置が 3300、3000 cm<sup>-1</sup>で確認され、赤外分光で確認された ピーク位置に比べ、若干低波数側にシフトしているが、本研究では、これらのピーク を "Liquid water" と "Ice-like water" と定義した。これらより、照射直後(0 時 間)では、Liquid water と Ice-like water のピーク強度は暗所保持時間の増加に伴 って低下し、その後、101時間保持以上では、ピーク強度が変化しなかった。図 3.2-13 には、大気酸化した PNC1520 と SUS304 における UV 照射後の暗所保持中の (a) Ice-like water と Liquid water のラマンバンド強度の暗所保持時間依存性、(b) Ice-like water と Liquid water の強度比の結果をまとめて示した。ピーク強度は PNC150 よりも SUS304 で僅かに高い値を示しているが、両鋼種とも、UV 照射後、100 時間以内でピーク強度が減少し、200時間以上では、暗所保持時間に依存せず、概ね 一定値を示す傾向を示した。先行研究による、電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance, ESR) を用いた、光触媒効果による TiO2 表面上の OH ラジカルの化学吸収 挙動の評価では [3.2.25-3.2.26]、可視光照射により OH ラジカルからの強いシグナ ルが検出されるが、その後の保持中にシグナルが減じることが確認されている。 本 研究で使用した試料と照射条件が異なるため、OH ラジカルの生成頻度や安定性は異 なるが、RISA 効果によって生じる電子や正孔対の挙動は光触媒効果と概ね同様機構 であることから、この本実験結果は、照射直後の試料では、大気中の水分が RISA 効

果によって試料表面で安定化し、材料表面の吸着水濃度が増加するが、その後の暗所 保持中に OH ラジカルないし、OH 基が脱離することで、試料表面の OH の濃度が徐々 に暗所保持中の湿度条件下における平衡状態に推移したと理解される。

大気酸化、SCW酸化した試料において、酸化相中の主要な酸化物は Fe2O3 であった が、Feと0の結合状態には、6配位及び4配位の逆スピネル構造が存在し得る。ここ で、常温、常圧下における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、6 配位及び 4 配位の逆スピネル構造が 5:3の 割合で存在していると考えられており[3.2.23]、したがって、図 3.2-14 に示したよ うに、OH ラジアルとマトリックス間には Type 1,、Type 2 の OH の配位ネットワーク が生じていると考えられる。ポーリング則に従えば、Type 1の6配位-Fe における酸 素と鉄との結合力は、Type 2 の 4 配位-Fe よりも強く、また、Type 1 の水素結合強 度は Type 2 に比べ高い [3.2.27-3.2.28]。さらに、材料表面への OH の物理的吸着は、 Type 1 では、 $H_20: OH = 1:1$  の比率で生じるが、Type 2 では、1:2 となる。しか し、Type 1 では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の立体障害により OH が物理吸着に関与できない場合もある [3.2.29]。これらより、図 3.2-13(b)に示した結果より、"Ice-like water"と "Liquid water"の強度比が暗所保持時間に依存せず、常に 1.6-1.7 であった。この ことは、物質表面への OH ラジカルないし OH 基の優先結合サイトがないこと示唆して おり、さらに、母相中と結合状態にある Ice-like water が暗所保持中に消失するこ とによって、その上方に存在している Liquid water も同時に消失していること意味 している。

図 3.2-15 に PNC1520 における SPM の F-D カーブから評価した吸収水の膜厚の UV 照 射後の暗所保持時間依存性を示す。エラーバーの長さは標準偏差を示し、白抜き、黒 塗りのプロットは平均値、最大値を意味する。これより、PNC1520 の吸収水の平均膜 厚は~1.4 nm であり、膜厚の暗所保持時間依存性は確認されなかった。なお、ファ ンデルワールス力に基づく単層水の厚さは 0.282 nm であり、このため、吸着水の平 均膜厚は~5 層と推定された。先行研究知見では、常温・常圧条件 (25℃, 101.325 kPa)下における物質表面の吸着水の膜厚は 2-4 層と推定されおり、本研究結果は先 行研究結果と概ね整合することがわかった。さらに、室温条件下で SiO<sub>2</sub> 表面におけ る "Ice-like water"の最大厚さは約 3 層と見積もられているが [3.2.24]、これは、 本研究試料では、"Ice-like water"と "Liquid water"両方がラマン分析において 検出されることを示唆しており、実験結果と理論値が概ね整合していることがわかっ た。なお、F-D 曲線から表面水層の厚さを決定することは試験片の表面状態にも強く 依存するため、FT-IR 等による結果の再現性を確認する必要があると考えている。

UV 照射後、暗所下において 66 時間保持した大気酸化した PNC1520 の(a) 吸着力マ ップと(b) 吸着力マップ中の Region 1-3 における F-D 曲線を図 3.2-16 に示す。なお、 当該試料における静的接触角は~49°であり、図 3.2-16(b)には、各測定で求められ た探針のばね定数値(~0.03 V/nm)も図示した。これらより、吸着力マップにおい て、試料表面上にドメイン状の吸着力の低い領域(Region1, 3)が確認され、当該領 域の F-D 曲線より、比較的に厚い吸着水膜が存在していることがわかった。なお、図 3.2-17 に当該試料における吸着力分布を示したが、吸着力分布は高張力側にテール

3.2-14

を有した形状を有しており、ピーク部の吸着力は約7 nN であった。ここで、図 3.2-16 より、当該試料では、吸着力マップにおいて、試料表面上にドメイン状の低吸着 力領域が存在すること、さらに、このドメイン領域から厚い吸着水膜が確認されたこ とを踏まえ、本研究では、図中に示したように、低張力側のピークを親水性成分、高 張力側のピークを疎水性成分と定義した。なお、図 3.2-18 には、UV 照射直後、66 時 間暗所保持、未照射の PNC1520 にける(a) 吸着力分布と親水性、疎水性成分からの代 表的な F-D 曲線をまとめ示したが、図 3.2-17 に示した結果と同様に、各試料で、高 張力側にテールを有した吸着力の分布を有しており、UV 照射後の暗所保持時間の増 加に伴って、吸着力分布のピーク位置が高張力側に推移する傾向が確認され、各試料 における親水性成分の F-D 曲線では、図 3.2-16 の結果と同様に、厚い水膜の形成が 存在していることがわかった。

これらより、各試料における吸着力分布から、親水性成分と疎水性成分のピーク面 積(積分値)を評価し、この暗所保持時間依存性を評価した。その結果を図 3.2-19 に示す。照射直後の親水性成分のピーク積分値は 20 nN であり、その後、200 時間以 下の間で急速に減少し、その後、保持時間に依存せず、~5 nN の値を示した。一方 で、疎水性成分は 200 時間以上では、保持時間に依存せず、概ね 2-3 nN の値を示し たが、その後、保持時間の増加に伴い放物線状の増加傾向を示すことがわかった。



図 3.2-10 大気酸化した未照射の PNC1520、SUS304 からのラマンスペクトラム (ここでは、OH 伸縮振動付近でのラマンスペクトラムを示しており、参照データとして、 純水からのラマンスペクトラムを併せて示した。)



図 3.2-11 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の暗所保持中の OH 伸縮振動からの ラマンバンドスペクトラムの変化

(これらのスペクトラムは 609 cm<sup>-1</sup> で確認された酸化相の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バンドで規格化しており、 図中には、"Liquid water"と"Ice-like water"からのラマンバンドのピーク位置をそ れぞれ示した。)



図 3.2-12 材料表面に存在する吸着水中の"Liquid water"と"Ice-like water"の存在 状態の模式図

(材料の表面近傍の1~3層の水分子は"Ice-like water"であり、それよりも上側に存在 するものが"Liquid water"である。)



図 3.2-13 大気酸化した PNC1520 と SUS304 における UV 照射後の暗所保持中の(a) "Icelike water"と"Liquid water"のラマンバンド強度の暗所保持時間依存性 と(b) "Ice-like water"と"Liquid water"との強度比の関係



図 3.2-14 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への 2 種類の OH 配位ネットワークの模式図 (Type 1 と Type 2 はそれぞれ、6 配位と 4 配位の Fe における Fe と OH との結合状態を示 している。)



図 3.2-15 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の吸着水膜厚の暗所保持時間依存性 (膜厚は SPM における F-D カーブのジャンプイン反応から評価した。また、エラーバーの長さ は標準偏差を意味し、白抜き、黒塗りのプロットはそれぞれ、平均値、最大値を意味する。)



図 3.2-16 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後、暗所下において 66 時間保持試料 の(a)吸着力の二次元マッピングと、(b) Region1-3 における F-D 曲線

(図(a)において吸着力の濃淡が確認されており、これらの代表的箇所(Region 1-3)における F-D 曲線を図(b)にまとめて示しており、F-D 曲線から評価された吸着水の膜厚を両矢印で示した。)



図 3.2-17 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後、暗所下において 66 時間保持試料 での吸着力分布

(当該試料における静的接触角は約 49°であり、親水性、疎水性成分のピーク形状を青、 赤色の破線でそれぞれ示した。)



図 3.2-18 大気酸化した PNC1520 における UV 照射直後、66 時間暗所保持、未照射試料での(a)吸着力分布と、(b)親水性、疎水性成分からの代表的な F-D 曲線



図 3.2-19 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後の親水性成分と疎水性成分の積分値の暗所保持時間依存性

(親水性成分と疎水性成分の積分値は SPM における吸着力分布のピーク分離にから評価された値である。)

4)濡れ性と微細組織との相関

大気酸化した PNC1520 における UV 照射後に暗所保持中の親水性成分と疎水性成分 の積分値の静的接触角との関係を図 3.2-20 に示す。ここで、親水性成分と疎水性成 分の積分値は図 3.2-19 に示した SPM における吸着力の分布解析から求められた実験 値であり、一方で、静的接触角は図 3.2-9 の実験値である。また、同図には、未照射 材の試験結果も併せて図示した。これらより、接触角が 30°以下の領域では、親水 性成分の積分値が接触角の増加に伴い線形的に低下し、~30°では 4 nN の値を示し、 その後、接触角に依存しなかった。一方で、疎水性成分は、30°以下の領域では、接 触角に概ね依存せず、~2nNの値を示したが、30-90°範囲では、保持時間の増加に 伴い直線的な増加傾向を示した。これまでに、炭化水素(ハイドロカーボン等)のよ うな疎水性成分の試料表面への吸着と脱着反応によって濡れ性が変化することが報告 されているが [3.2.30]、この有無を評価するため、大気酸化した PNC1520 に対し、 オゾン洗浄による濡れ性変化を評価した。オゾン(03)による表面洗浄化作用につい ては、工学的にも幅広く利用された手法であり [3.2.31]、酸化作用の高い 03 を材料 にフローすることで、試料表面に存在する有機物系のコンタミを分解、除去できる。 本研究では、1時間当たりに 7000 appm の 03を材料に吹き付けた際の材料の静的濡れ 性変化を評価した。その結果を図 3.2-21 に示す。オゾン洗浄前の試料の濡れ性は~

80°であったが、その後、洗浄時間の増加に伴い接触角が低下し、~1.5時間保持で は、接触角が~40°に達し、その後、オゾン洗浄時間に依存しなかった。また、図 3.2-22 には、大気酸化した PNC1520 の(a)UV 未照射、(b) 照射材における XPS 分析 結果をまとめて示す。ここでは、結合エネルギーが 281-292 eV の C-1s ピークを示し ており、288、286、285 eV に確認されるピークは C=0、C-C (or C-C1)、C-C (or C-H)からの XPS スペクトラムである。これらより、C=0 ピークについては、UV 照射の有 無に依存せず、概ね同程度であったのに対し、UV 照射した試料では、C-C ないし C-H のハイドロカーボンに由来したピーク強度が著しく減少することがわかった。なお、 図 3.2-23 に大気酸化した PNC1520 に対し、XPS チャンバー内で Ar スパッタリングを 実施し、Ar スパッタリング時間を変化させた際の(a)C-1s ピークの XPS スペクトラ ムと(b) 285 eV のピーク強度の Ar スパッタリング時間依存性を示す。Ar スパッタリ ング前の試料表面の C 濃度は 8x10<sup>3</sup> cps であり、Ar スパッタリングすることで、C 濃 度が減少し、5.5x10<sup>-3</sup> hr (20 s) のスパッタリングによって、C 濃度が 2x10<sup>3</sup> cps ま で減少した。なお、UV 照射材における C 濃度は~3x10<sup>3</sup> cps 程度であったことから、 UV 照射での表面のハイドロカーボンの除去効果としては、XPS における~4.2x10<sup>-3</sup> hr (~15 s)のArスパッタリングと概ね同程度であることがわかった。

このように、UV ならびに γ線照射下では、空気中の酸素への放射線照射により 0<sub>3</sub> が形成し、これによる表面洗浄効果が生じる。先行研究で実施されている γ線照射に よるジルコニア及びクロミアにおいても類似機構による接触角の変化が報告されてい る [3.2.32]。これらより、RISA 効果による酸化オーステナイト系ステンレス鋼の表 面濡れ性は、試料表面への親水性ならびに疎水性成分の吸着/脱離の速度論によって 説明出来た。すなわち、RISA 効果によって試料表面上に 0H 基が形成するが、これら は、暗所保持よって徐々に脱離する。この脱離反応は主に 30°以下における濡れ性 を制御する主要因子であるが、一方で、90-30°の範囲内では、ハイドロカーボンの ような疎水性成分の材料表面への吸着に依存した変化と考察される。このように、 RISA 効果によって生じた表面濡れ性の変化は親水性と疎水性成分の吸着、脱着反応 から機構論的に説明されることを実験的に明らかにした。



図 3.2-20 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後に暗所保持中の親水性成分と疎水性 成分の積分値の静的接触角との関係

(ここで、親水性成分と疎水性成分の積分値は図 3.2-19 に示した SPM における吸着力の 分布解析結果であり、一方で、静的接触角は図 3.2-9 の実験値である。なお図中の破線は、 親水性成分と疎水性成分の実験結果の傾向を指し示したものである。)



図 3.2-21 大気酸化した PNC1520、SUS304 における静的接触角のオゾン洗浄時間依存性 (0<sub>3</sub>発生器より 7000 appm0<sub>3</sub>/hr ガスを試料に吹き付け、静的接触角の変化を評価し た。)



図 3. 2-22 (a) UV 照射前ならびに、(b) UV 照射後の大気酸化した PNC1520 における C-1s からの XPS スペクトラム

(図中には、C=O、C-O、C-C1、C-C、C-Hからの XPS スペクトラム位置を示した。)



図 3. 2-23 大気酸化した未照射の PNC1520 における Ar スパッタリングによる (a) XPS スペ クトラムの変化と、(b) 285 eV 付近のハイドロカーボン由来のピーク強度の Ar スパッタリング時間依存性

(Ar ガススパッタリングは最大で 60 s 実施し、図(b)中には UV 照射した試料におけるハ イドロカーボンからのピーク強度を赤色の破線で示した。)
## ②表面親水化成分の SCW 中での安定性

上述の評価結果より、RISA 効果による表面濡れ性変化は、材料への OH 基等の親水 性成分の吸着(親水化効果)と、ハイドロカーボン等の疎水性成分の吸着反応(疎水 化効果)によって説明できることを実験的に確認した。そこで、SCW 炉環境下におけ る RISA 効果の発現の有無を評価するため、UV 照射によって RISA 効果が発現した試 料を対象に、SCW 環境下における OH 基の安定性を評価した。

SCW 酸化した未照射の PNC1520 を対象とし、SCW 前後における(a) FT-IR スペクト ラムと(b) 吸着水の吸光度の測定結果を図 3.2-24 にまとめて示す。ここでは、3000-3500 cm<sup>-1</sup> で確認される OH の伸縮振動ピークを用い、試料表面の吸着水の状態を評価 した。FT-IR の分析箇所ならびに試料に依存した結果の違いはあるものの、SCW 酸化 処理後では、SCW 酸化処理前に比べ吸着水からの高いシグナルが検出されており、そ の差は、~0.014 であった。また、図 3.2-25 は、SCW 酸化した未照射の PNC1520 に 対し、SCW 酸化試験後の暗所保持中の(a) FT-IR スペクトラムと(b) 吸着水の吸光度 の結果である。ここでも結果のバラつきが大きく、その定量的な変化を捉え難いが、 暗所保持を実施することで、ピーク強度が減少する傾向が確認された。このように、 FT-IR 分析では、分析箇所ならびに分析試料に応じ、OH の伸縮振動ピークが大きく変 化することがわかった。そこで、本研究では、図 3.2-26 に示した実験フローにより、 同一試験片の逐次評価を実施することで、SCW 酸化処理後の OH 基の安定性を評価し た。ここで、図(a)の実験フローにおける星印は FT-IR の分析箇所を意味しており、 また、図(b)には、SCW 酸化における試料の熱処理履歴を示した。SCW 酸化処理におい ては、設定温度を 510℃と設定し、510℃, 32 MPa の条件下で 3.6 ks 保持しており、 当該条件では、昇温と冷却中の熱履歴考慮した SCW 条件への滞在時間は大よそ 7.2 ks と見積もられた。

SCW 酸化した PNC1520 に対し、UV 照射後、ならびに SCW 酸化試験後の(a) FT-IR スペクトラムと、(b) 吸着水における"Ice-like water"と"Liquid water"のピーク 強度の暗所保持時間依存性を図 3.2-27 にまとめて示す。ここで、図 3.2-27(a)に示 した B.G. はガラス基板に金蒸着した試料からの FT-IR スペクトラムであり、また、 "Ice-like water"と"Liquid water"のピークをそれぞれ破線で示した。これらよ り、UV 照射により、OH 伸縮振動のピーク強度の増加が確認された。これは、図 3.2-18 - 3.2-20 に示した結果と同様に、RISA 効果による試料表面への OH 基の形成に依 存した変化と考えられる。また、当該材料に SCW 酸化を実施することで、若干の強度 低下が減少されたが、その後、さらに暗所保持を実施することでピーク強度は放物線 上に減少した。これらより、未照射材と SCW 材における差は、図 3.2-24 に示した未 照射材のける SCW 酸化処理前後での OH 濃度差の範囲内であり、また、その後の暗所 保持における OH 強度低下についても、概ね、図 3.2-25 に示した結果に従う傾向を示 した。このように、図 3.2-27 に示した結果については、UV 照射による RISA 効果で 形成した OH 基は、SCW 中に晒すことで、その多くが消失したと判断される。



図 3. 2-24 SCW 酸化した PNC1520 における 510 K において 1 時間の SCW 酸化前後での
 (a) 0H 伸縮振動からの FT-IR スペクトラムと、(b) そのピーク強度の平均値
 (図(b) 中のエラーバーの長さは最大、最小値を意味している。)



図 3. 2-25 SCW 酸化した PNC1520 における 510 K において 1 時間の SCW 酸化後の (a) 0H 伸縮振動からの FT-IR スペクトラムと、(b) そのピーク強度の暗所保持時間依存性

(図(b)中の破線は実験結果の傾向を指し示したものである。)



図 3. 2-26 (a) SCW 環境下における OH 基の安定性評価の実験フローと(b) SCW 酸化条件下 における温度と圧力の履歴

(図(a)中の星印はFT-IRの分析箇所を意味しており、各試料における静的濡れ性の評価 結果も図示した。また、SCW酸化は510 Kにおいて1時間に設定したが、この時、SCW条 件下への試料の滞在時間は約2時間と見積もられた(図(b))。)



図 3. 2-27 SCW 酸化した PNC1520 における UV 照射前後、SCW 酸化前後、暗所保持下にお ける (a) 0H 伸縮振動からの FT-IR スペクトラムと、(b) "Ice-like water" と"Liquid water"のピーク強度の UV 照射後の保持時間依存性

(図(a)中には"Ice-like water"と"Liquid water"からのピーク位置を破線で示しており、参照データとしてガラス基板に金蒸着した試料からのFT-IR スペクトラムを "B.G."として併せて示した。)

(5) まとめ

RISA 効果における表面濡れ性変化と微細組織との相関関係を明らかにすることを目 的とし、①大気酸化、SCW 酸化したオーステナイトステンレス鋼に対し、UV ならびにγ 線を照射し、その後、暗所保持下における濡れ性と微細組織変化、さらには、②表面親 水性成分の SCW 中での安定性を評価した。

顕微ラマン分光、FT-IR、SPM を駆使した試験結果から、①UV ならびにッ線照射によ る濡れ性変化は、試料表面への 0H 基の形成、吸着による親水化効果と、ハイドロカー ボン等の疎水性物質の吸着による疎水化効果が試料表面のマクロな濡れ性の制御因子で あることを確認した。なお、親水化効果については接触角が 30°以下の領域、一方で、 疎水化効果は 30°以上の領域において濡れ性を制御していることが実験的に確認され た。これらより、材料の静的な濡れ性変化と微細組織との相関評価から、当該材料にお ける RISA 効果では、図 3.2-28 に示した機構によって濡れ性が制御されていることを見 出した。すなわち、照射前では、酸化物表面は 0H 基やハイドロカーボン等の種々の化 学物質が吸着状態にあるが、照射によって疎水性成分であるハイドロカーボンが脱離す るとともに、多くの 0H 基が酸化物表面に吸着し、試料表面の親水性が向上する。これ らの 0H 基は暗所保持中に徐々に脱離し、他方、表面の酸化物と 0H 基の結合が切れたダ ングリングボンド部では、不安定な電子状態にあり、大気中のハイドロカーボンを吸着 することで化学的に安定化し、これに伴い、試料表面が疎水化に転じたと考察される。 さらに、②RISA 効果によって試料表面に形成した 0H 基の SCW 中での安定性を評価した 結果からは、UV 照射後、材料が SCW 中に晒されることで、試料表面の 0H 基が減少し、 その後、暗所保持中に放物線状に減少した。



図 3.2-28 RISA 効果による濡れ性変化と微細組織との相関

(6) 今後の展望

このように、本研究の取組では、主に UV 照射により濡れ性が改善された試料の微細 組織評価から RISA 効果における試料表面への OH 基の吸着反応を明らかにした。実炉環 境下では、y線照射による RISA 効果が生じるが、これまでの本研究での評価結果から は、UV 照射では、333 時間の長寿命の濡れ性制御因子のみで暗所保持下における濡れ性 変化を説明でき、一方で、γ線照射では、333 時間と 20 時間の寿命を有した 2 種類の 濡れ性制御因子が形成することを明らかにした。濡れ性制御因子の形成と OH 基の吸着 との定量関係については、未だ不明確であるが、RISA 効果では、UV ならびに y 線照射 では同様に、試料表面にタングリングボンドが形成し、そこへの OH 基等の吸着挙動に より濡れ性が変化する。このため、γ線照射では短寿命の濡れ性制御因子が形成される 点を考慮すると、実炉環境下における RISA 効果による濡れ性改善の効果は UV 照射から 評価された結果に比べ低いと予測される。また、実炉環境下における RISA 効果の発現 を予測するため、親水基と疎水基の吸着や脱離挙動に関する動力学的な考察も必要であ る。これは、SCW 条件下では酸化被膜の剥離や分解が生じるが、RISA 効果の発現に必要 な照射量ないし反応時間を付与することで濡れ性の改善や防食効果が生じる。これまで の本研究取組では、RISA 効果について常温の大気下での、所謂、静力学的な評価であ って、OH 基やハイドロカーボン等の試料表面での微視的かつ高速の動力学については +分な評価が実施されていない。なお、早稲田大学グループで実施した KUR における中

性子照射実験では、RISA 効果の発現し得る照射量(本研究結果では~100 kGy と推定さ れている)においても、RISA 効果による濡れ性変化は確認されなかった。当該現象に ついては、おそらく、未照射材における表面の疎水基成分の脱離反応は、ある程度の時 定数を伴った反応時間が必要であり、当該照射条件では、これを満足しなかったためと 考察される。このように、SCWR のような強放射線場は、RISA 効果を発現し得るための 照射条件と言えるが、実炉環境下において酸化被膜が破壊・消滅するプロセスと材料及 び材料界面における物理的な動力学的との競合的反応ならびに、速度論的な解釈は、 SCWR 下における RISA 効果の発現予測に向けて肝要である。これらの観点より、本研究 成果は RISA 効果における表面の親水化ならびに、その状態を理解するための基礎的知 見であり、さらに、上述の研究取組を通して RISA 効果を考慮した革新的な SCWR 設計が 達成されると考える。

# 参考文献

- [3.2.1] 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所 革新的実用原子力技術開発費補助事業「超臨 界圧水冷却炉の材料開発」平成16年度成果報告書.
- [3.2.2] 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所 革新的実用原子力技術開発費補助事業「放射 線誘起表面活性効果による高性能原子炉に関する技術開発」平成18年度成果報告書.
- [3.2.3] T. Takamasa, T. Hazuku, K. Okamoto, Radiation induced surface activation on Leidenfros and quenching phenomena, Exp. Therm. Fluid Sci., 29, 267-274 (2005).
- [3.2.4] S. Kano, H.L. Yang, J. McGrady, et al., Investigation of radiation-induced surface activation effect in austenitic stainless steel under ultraviolet and γ-ray irradiations, J. Nucl. Sci. Tech., 56, 300-309 (2019).
- [3.2.5] 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所 革新的実用原子力技術開発費補助事業「放射 線誘起表面活性効果による高性能原子炉に関する技術開発」平成17年度成果報告書.
- [3.2.6] R.L. Farrow, P.L. Mattern, A.S. Nagelberg, Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy, Appl. Phys. Lett., 36, 212-214 (1980).
- [3.2.7] D. J. Gardiner, C. J. Littleton, K. M. Thomas et al., Distribution and characterization of high temperature air corrosion products on iron-chromium alloys by Raman microscopy, Oxid. Met., 27, 57-72 (1987).
- [3.2.8] S. Inoue, H. Uchida, M. Morii, et al., Characterization by Raman spectroscopy of oxide layer formed on stainless steels, J. Jpn. Inst. Metals., 54, 1376-1381 (1990).
- [3.2.9] Y. Matsuda, S. Hinotani, K. Yamanaka, Characterization of oxide layers on SUS304L stainless steel by Raman spectroscopy, Tetsu-to-Hagane., 79, 48-54 (1993).
- [3.2.10] J. Fan, Y. Cheng, Z. Xie, et al., Hydrogen adsorption on high surface area Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, Phys. Status Solidi A., 210, 1920-1924 (2013).
- [3.2.11]P. Colomban, S. Cherifi, G. Despert, Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, J. Raman Spectrosc., 39, 881-

886 (2008).

- [3.2.12]L. Huanli, Z. Hongying, C. Tongcheng, et al., Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater byheterogeneous Fenton process with ironbased metal-organicframework, J. Mol. Catal. A, 400, 81-89 (2015).
- [3.2.13]W. Huang, D. Shujiang, C. Yong et al., 3D-NiO hollow sphere/reduced graphene oxide composite for high-performance glucose biosensor, Sci. Reports, 7, 5220 (2017).
- [3.2.14]M.C. Biesingera, B.P. Paynec, A.P. Grosvenord, et al., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Appl. Surf. Sci., 257, 2717-2730 (2011).
- [3.2.15]A.M. Bataille, J.B. Moussy, F. Paumier et al., Crystalline γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier for magnetite-based magnetic tunnel junctions, Appl. Phys. Lett., 86, 012509 (2005).
- [3.2.16]J.R. Scherer, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Heyden, Lomdon: (1978).
- [3.2.17] I.M. Chou, J.G. Blank, A.F. Goncharov et al., In situ observations of a highpressure phase of H<sub>2</sub>O ice, Science, 281, 809-812 (1998).
- [3.2.18]K. Shirai, T. Sugimoto, K. Watanabe et al., Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Nano Lett., 16, 1323-1327 (2016).
- [3.2.19]B.M. Auer, J.L. Skinner, IR and Raman spectra of liquid water: Theory and interpretation, J. Chem. Phys., 128, 224511 (2008).
- [3.2.20]K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto et al., Water-assisted hole trapping at the highly curved surface of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst, J. Am. Chem. Soc., 140, 1415-1422 (2018).
- [3.2.21]L. Anton, S. Yaqiong, T. Ionut et al., Role of adsorbed water on charge carrier dynamics in photoexcited TiO<sub>2</sub>, J. Phy. Chem. C, 121, 7514-7524 (2017).
- [3.2.22]D.B. Asay, S.H. Kim, Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature, J. Phys. Chem. B, 109, 16760-16763 (2005).
- [3.2.23]G.E. Ewing, Thin file water, J. Phys. Chem. B, 108, 15953-15961 (2004).
- [3.2.24]Q. Du, E. Freysz, Y.R. Shen, Surface vibrational spectroscopic studies of hydrogen bonding and hydrophobicity, Science, 264, 826-828 (1994).
- [3.2.25] J. Yang, D. Chen, A. Deng et al., Visible light-induced N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the degradation of microcystin-LR, Sci. China. Chem., 53, 1793-1800 (2010).
- [3.2.26]N. Susann, M. Dariusz, S. Stephen et al., Highly efficient rutile TiO<sub>2</sub> photocatalysts with single Cu(II) and Fe(III) surface catalytic sites, J.

Mater. Chem. A, 4, 3127-3138 (2016).

- [3.2.27]H. Watanabe, J. Seto, The heat immersion in Water and the nature of the surface hydroxyl group of maghemite and hematite, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3067-3072 (1998).
- [3.2.28]L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals, J. Am. Chem. Soc., 51, 1010-1026 (1929).
- [3.2.29]T. Matsuda, N. Ueno, M. Nagao, Heat of adsorption of water vapor on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface, Netsu Sokutei, 19, 57-63 (1992).
- [3.2.30]L. Zhiting, W. Yongjin, K. Andrew, et al., Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite, Nat. Mater., 12, 925-931 (2013).
- [3.2.31]J.R. Vig, UV/ozone cleaning of surfaces. J. Vacuum Sci. Tech. A, 3, 1027-1037 (1985).
- [3.2.32]A. Seshadri, B. Phillips, K. Shirvan, Towards understanding the effects of irradiation on quenching heat transfer, Int. J. Heat Mass Trans., 127, 1087-1095 (2018).

# 3.3 亜臨界圧力条件下における RISA 材料の濡れ性に関する研究(再委託先:早稲田大学)

- 3.3.1 平成 29 年度までの実施内容及び成果の概要
  - (1) 平成 27 年度

亜臨界圧条件下において金属材料表面の濡れ性を計測できる実験装置と計測システム を整備した。亜臨界条件までの高温高圧雰囲気を得るため、設計圧力 25 MPa、設計温 度 350℃の高温高圧容器を新規に製作した。また東京海洋大学が所有する加熱装置及び 液滴供給装置を整備し、圧力 15MPa、温度 300℃までの高温条件下において、材料表面 に滴下される液滴の濡れ性(接触角)をカメラにより可視化観察する実験体系を確立し た。

模擬稠密炉心内の濡れ性を評価する試験装置の設計検討及び濡れ性を計測する方法に ついて検討するとともに、次年度以降の放射線照射下実験の試験計画を作成した。また、 亜臨界圧下における稠密炉心部の濡れ性向上に及ぼす CHF への影響の文献調査を開始し、 関連文献を抽出した。

## (2) 平成 28 年度

非放射線環境において、圧力 11MPa、常温から 300℃までの高温高圧下の SUS304 材の 濡れ性計測実験を実施し、液滴接触角、液滴濡れ長さ及び小孔内液通過特性に関する実 験データベースを作成した。250℃の条件では液滴の蒸発により濡れ長さが減少し、液 滴接触角が一定の値を示す傾向を確認した。

KUR の  ${}^{60}$ Co  $\gamma$  線照射施設において SUS304 試験片を照射し、  $\gamma$  線照射後の試験体の濡れ 性を計測する予備実験を行った。従前の RISA 研究に関する報告と同様に、常温から 200℃までの条件において  $\gamma$  線照射により濡れ性が著しく向上することが確認されたが、 250℃以上の条件では、液滴接触角及び濡れ長さとも  $\gamma$  線照射前後において顕著な差異 は見られなかった。

#### (3) 平成 29 年度

試験片の下部より水を注入し、液滴を生成する独自の濡れ性計測試験装置を構築し、 非放射線照射環境において高温高圧下(常温~300℃、11~14 MPa)で SUS304 材と SCWR 候補材である PNC1520 材の濡れ性計測実験を実施し、非放射線照射環境における 実験データベースを拡充した。試験片表面の液滴はほぼ左右対称に広がっており、独自 の下部注入方式が十分な機能を発揮していることがわかった。また、温度の上昇に伴っ て接触角は減少、つまり濡れ性は改善し、250℃以上でその改善度合いが飽和する傾向 を示した。この要因としては温度変化に伴う水の物性値である表面張力の変化によるも のと考えられる。また、非照射条件においては SUS304 材と PNC1520 材の接触角の差異 は小さいことがわかった。

γ線照射後の金属材料を試験片として濡れ性計測実験を行い、高温高圧下(常温~ 300℃、11~14 MPa)の SUS304 材、PNC1520 材及び SCW 条件下(温度 380℃、圧力 22 MPa)で約 2 週間表面酸化処理を行った試験片のそれぞれの材料について濡れ性計測実 験を実施し、非放射線照射環境における実験データベースを拡充した。また、放射化試 験片を用いた実験の準備を行った。

KUR と QST 高崎量子応用研究所における  ${}^{60}Co\gamma$ 線照射装置を用いて試験片の照射を行った。高温高圧下(常温~300℃、11~14 MPa)の液滴画像より、 $\gamma$ 線照射後の試験片が非照射時に比べ接触角が小さくなる傾向が見られた。これにより、 $\gamma$ 線照射による RISA 効果の発現が確認できた。また、常温から 200℃までの温度域において非照射時と 照射時の接触角差が大きく、250℃以上ではその差が小さくなる傾向が見られた。この 原因としては 250℃以上では非照射試験片の表面張力の減少に伴い濡れ性が向上するため、RISA による濡れ性向上が相対的に小さくなるためと推測された。この傾向は、SUS304 と PNC1520 で同等であった。

 $\gamma$ 線照射後の SCW 酸化処理 SUS304 については、常温において濡れ性の向上が顕著に 見られた。また、SCW 酸化処理 PNC1520 については、250℃程度まで超親水性に近い状 態を維持した。290℃においてもどちらの材料とも $\gamma$ 線照射後の SCW 酸化処理材の接触 角が最も小さく、SCW 条件下の酸化被膜が RISA 効果の発現、つまり濡れ性の向上には 有効であることがわかった。

東北大学サイクロトロン加速器を用いた C<sup>4+</sup>イオン照射により放射化した金属材料の 濡れ性測定を行い、放射化試験片を用いた実験の準備を行った。当該年度において作製 した放射化試験片について非放射化試験片と比較したところ、両者の濡れ性の顕著な差 異は見られなかった。

# 3.3.2 平成 30 年度の実施内容及び成果

#### (1) γ線照射前後の金属材料の濡れ性計測

①概要

y線照射後の金属材料の濡れ性を高温高圧下(常温~290℃、12 MPa)において計 測し、非放射線環境下において取得した実験データとの比較から、高温高圧下の濡れ 性に及ぼす RISA 効果を評価した。

②圧力 12 MPa における γ線照射前後の金属材料の濡れ性計測

1) 濡れ性計測試験装置及び測定方法

濡れ性試験装置は東京海洋大学に設置されている図 3.3-1, 3.3-2 に示す高温高圧 下金属材料濡れ性計測装置(以下、濡れ性計測装置)を用いた。濡れ性計測装置は、 液滴を遠隔で注入するシングルプランジャーポンプを有する液滴供給装置、図 3.3-3 に示す 50 mm  $\phi$ 、高さ 150 mm、厚さ 40 mm のステンレス製高温高圧容器から構成され る。高温高圧容器壁には、8 本のヒータが埋め込まれ、容器全体が所定の温度に加熱 される。容器内部は、ガスボンベから供給される窒素ガスとブースターポンプにより、 所定のシステム圧力に加圧される。

圧力容器内でシリンジから液滴を下部より注入し、試験片上面を液滴が広がる様相 の画像を、高速度ビデオカメラによりサンプリングタイム 1 ms でデータ収録装置に よりデータを収録する。画像解析によって接触角を計測し、濡れ性を評価する。温度 条件は 20~290℃、圧力は窒素を封入することで約 12 MPa としている。 本計測では、γ線照射前後の接触角を測定している。両者の試験において、γ線照 射以外 試験条件は同一にしている。したがって、両者の接触角の変化を比較するこ とにより、濡れ性へのγ線照射の影響、つまり RISA 効果を評価できると考えている。 ただし、今回の試験では放射線の照射は試験前に実施している。一方、実機の照射は 連続して行われており、本試験での照射による濡れ性の変化は、実機に比較してより 保守的な値である。

下部注入体系の概略図及び写真を図 3.3-4 に示す。下部注入体系は本研究で考案し た独自の注入方法であり、試験片中心に開けた 1 mm 程度の穴にシリンジを通すこと で試験片下部から表面に水を注入し、試験片表面に液滴を形成する。従来の上部注入 時に発生する液滴の落下やシリンジと液滴の接触による液滴形状の変形を少なくする ことにより特に高い濡れ性を持つ試験片の測定時において、より正確な液滴挙動を測 定することが可能となる。接触角は注入時の初期の段階では変化しているが、注入後 3 秒以上では接触角はほぼ一定値になっている。今回の評価では、時間的に変化しな い時点での接触角を用いている[3.3.1].

2) 接触角測定

接触角の測定には $\theta/2$  法を用いており、概要図を図 3.3-5、及び図 3.3-6 に示す。 接触角 $\theta$ は、高速度ビデオで測定された画像より液滴の半径 r 及び高さ h を測定し、 次式を用いて求めた。

$$\theta = 2\frac{180}{\pi} tan^{-1}\frac{h}{r}$$

(3.3-1)

図 3.3-1 高温高圧下金属材料濡れ性計測装置構成図



図 3.3-2 高温高圧下金属材料濡れ性計測 装置の写真



図 3.3-3 高温高圧圧力容器







3.3-5

3) 試験片

材料には、SUS304 材及び SCWR の候補材である PNC1520 材を用いた。試験片表面は 800, 1200, 2000, 4000 番の紙やすりそして 0.3 ミクロンのアルミナ粒子で研磨後、 超音波洗浄器でアセトン、エタノール、純水を用いて洗浄した。この状態での試験片 をノーマル SUS あるいはノーマル PNC と呼ぶ。その後、①非照射、② y 線照射、③ SCW 酸化処理+ y 線照射とした。したがって、試験片は 2 材料・3 状態の 6 種類を用 いた。酸化処理は、洗浄した試験片を SCW 条件下(温度 380℃、圧力 22 MPa) に約 2 週間保持し、試験片表面に酸化処理を行った。SCW 酸化処理後の試験片表面の粗さを レーザー顕微鏡で計測した結果、平均粗さは約 2  $\mu$ m であった。また、試験片は各温 度条件につき 1 枚の試験片を使用した。各条件の試験片を撮影した画像を図 3.3-7 に 示す。

γ線照射には、KUR 及び QST 高崎量子応用研究所の<sup>60</sup>Coγ線照射装置を用いて試験 片の照射を行った。γ線の線量率は約 10 kGy/hr、積算線量は最大 1000 kGy である。



図 3.3-7 試験片表面の画像

#### 4) 試験結果及び検討

a) y線照射による濡れ性の温度依存性

SUS304、PNC1520 それぞれについて、非照射試験片と $\gamma$ 線照射後試験片の接触角 の測定結果を比較した。SUS304、PNC1520 の結果を図 3.3-8(a), (b)及び図 3.3-9(a), (b)に示す。 図(a), (b)は、それぞれ、ノーマルと SCW 酸化処理材の結果であ る。また、全体の傾向をわかりやすくするために、図 3.3-10(a), (b)には SUS304、 PNC1520 の温度毎のデータの平均値をプロットで、そして各プロットにはデータの 標準偏差をエラーバーで示す。

図 3.3-10 より、SCW 酸化処理の有無に関わらず、照射試験片が非照射時に比べ 接触角が小さくなる傾向が見られる。また、温度上昇に従い、照射試験片と非照射 試験片の接触角の差(RISA 効果)は小さくなる傾向が見られた。この原因として は温度上昇に伴う水の表面張力の減少により濡れ性が向上するため、RISA 効果に よる濡れ性向上が相対的に小さくなるためではないかと推測される。

b) SCW 酸化処理による影響

図 3.3-11(a), (b)は、非照射条件、SCW 酸化処理(非照射)、γ線照射、酸化膜 照射条件の接触角を材料ごとに比較した結果を示す。図(a), (b)はそれぞれ温度が 20℃、290℃の場合である。常温においては、SCW 酸化処理+γ線照射の試験片が 他のデータに比較して、顕著に接触角が小さくなっている。温度が 290℃では、水 の表面張力が小さくなり、照射そして SCW 酸化処理していない状態でも濡れ性が向 上するため、RISA 効果は常温の際の結果と比較して著しくなかった。これらの結 果は平成 28 年度と同じ傾向であり、本年度多くの試験結果を採取することより試 験結果の信頼性が確認された。

前節まで及び既往の研究によって考えられている RISA の発現機構では、RISA 効 果は金属表面酸化被膜中の電子が放射線によって励起され発現する現象である。し たがって、自然酸化被膜程度の薄い酸化被膜中では励起電子が少なく、y線照射時 の表面 OH 基密度が小さくなる。しかしながら、超臨界圧状態で酸化処理を施すこ とで自然酸化膜より厚い酸化被膜が表面に形成され、y線照射による電子励起が促 進、RISA 効果が増大することが期待できると考えられる。今後、酸化膜厚さの影 響の試験データの測定が必要である。

c)材質による濡れ性への影響

図 3.3-11 には、20℃と 290℃の場合の材質の濡れ性への影響を示す。SUS304 材 そして PNC1520 材も、SCW 酸化処理の有無、γ線照射と非照射による濡れ性への影 響の傾向はほぼ同じである。東京大学が実施した表面特性の評価結果によると、放 射線照射による表面 OH 基密度については、PNC1520 と SUS304 材における、酸化膜 の違いに起因した影響は無視できる程度と見積もられている。この結果は、 PNC1520、SUS304 材ともオーステナイト系のステンレス鋼であり、不働態被膜の成 分構成の大きな差異は無いためと考えられる。RISA による濡れ性向上効果に及ぼ す材料の影響を評価するためには、今後、化学組成が著しく異なる、もしくは、酸 化相の表面構造が異なる系での実験が必要になる。



図 3.3-8 γ線照射による濡れ性への影響 (SUS304)



図 3.3-9 y 線照射による濡れ性への影響 (PNC1520)



(b) PNC1520

図 3.3-10 y線照射による濡れ性への影響(平均データを使用)



図 3.3-11 材質、酸化被膜、y線照射による濡れ性への影響

③亜臨界圧における y 線照射前後の金属材料の濡れ性計測

計測の原理

前述した図 3.3-3 示す装置は可視化にサファイアガラスの窓を使用している。法規 制の変更により現在は高圧容器でサファイアガラスの窓を使用することはできない。 そのため、亜臨界圧(21 MPa)での濡れ性の測定には、中性子ラジオグラフィ

(Neutron Radiography, NRG) により複数の毛細管の水位差を測定することにより行った。NRG は金属管内の水位を非接触で測定することができ、金属管の構造を適切に設計することにより、亜臨界圧での水位差測定が可能となる。毛細管の水位差測定により、東ら[3.3.2]が液体の表面張力を測定した例はあるが、濡れ性を測定した例は報告者の調査した範囲では報告されていない。つまり、この手法は本研究で開発した独自の方法であり、以下に図 3.3-12 を用いて原理を説明する。

2 本の毛細管が連通している場合を考える。毛細管の力のバランスから次式を求ま る。この式が2本の毛細管の水位差から濡れ性(接触角)を測定する基本式である。

$$\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')} \left(\frac{\cos\theta_1}{r_1} - \frac{\cos\theta_2}{r_2}\right) = \Delta h \qquad (3.3-2)$$

ここで、 $\sigma$ :水の表面張力(N/m), $\rho$ ":窒素の密度(kg/m<sup>3</sup>), $\rho$ ':水の密度(kg/m<sup>3</sup>)、 r: 毛細管半径(m), $\theta$ :接触角、g: 重力加速度(m<sup>2</sup>/s), $\Delta h$ :水位差(m)

非照射状態での濡れ性測定を検討する。この場合、同じ材質で作製されているので 毛細管の内径に関わらず接触角は等しいと考えられる。したがって、式(3.3-2)は以 下のようになる。つまり  $\Delta h$  を測定することにより、接触角 $\theta$ を求めることが可能と なる。

$$\frac{2\sigma}{g(\rho'-\rho')}\cos\theta\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right) = \Delta h \qquad (3.3-3)$$

$$\cos\theta = \frac{\Delta h}{\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)} \quad (3.3 - 4)$$

つぎに、管1がy線照射、管2が非照射の場合を考える。

NRG で測定した同じ径の水位差を使用して、照射試験体の接触角を求める場合、 $r_1$  =  $r_2$  = r となり、式(3.3-2)は以下のようになる

$$\frac{2\sigma}{g(\rho'-\rho')r}(\cos\theta_1-\cos\theta_2) = \Delta h \qquad (3.3-5)$$

$$\cos\theta_1 = \frac{\Delta h}{\left[\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')r}\right]} + \cos\theta_2 \qquad (3.3 - 6)$$

θ。は非照射の場合の接触角であり、これを上述した式(3.3-4)を用いて求めた値を

用いることにより、γ線照射をした場合の接触角θを求まることができる。

水の密度そして表面張力は日本機械学会の蒸気表[3.3.3]、窒素の密度は日本機械 学会の流体の熱物性値集[3.3.4]より求めた。

2) 計測装置及び試験体

図 3.3-13 に NRG により濡れ性を測定する計装装置の系統図を示す。実験は京都大 学複合原子力科学研究所で行った。装置は、原子炉からの①中性子源、毛細管試験管 を有する④毛細管試験体、そして④毛細管試験体を透過した中性子強度分布を測定す る③検出器から構成されている。中性子強度分布データは⑥PC に送られ、画像処理 される。④毛細管試験体の温度は、試験体に設置されたヒータを⑦ヒータコントロー ラにより、所定の温度にコントロールされる。④毛細管試験体は、温度コントロール のために②断熱箱に入れられ、⑧駆動テーブルに置かれている。装置の写真を図 3.3-14 に示す。

図 3.3-15, 3.3-16 に毛細管試験装置の図と写真を示す。上下のマニホールド間に 毛細管が 6 本設置されている。この毛細管はヒータにより外部より所定温度に制御さ れ、圧力は N<sub>2</sub> ガスボンベよりブースターにより 22 MPa 程度に加圧され供給されてい る。水は水タンクから水供給ポンプを用いて下部マニホールドから供給される、

内径 0.5, 0.8, 1.2, 1.4, 1.8 mm の 5 種類の毛細管を使用し、材質は SUS316 で ある。γ線照射は KUR<sup>60</sup>Coγ線照射装置を用い積算線量は最大 770 kGy である。



図 3.3-12 濡れ性を計測する原理を説明する図



図 3.3-13 NRG により濡れ性を測定する計装装置の系統図





図 3.3-14 NRG により濡れ性を測定する計装装置の写真



図 3.3-15 毛細管試験装置





図 3.3-16 毛細管試験装置の写真

- 3) 試験結果及び検討
  - a) 非照射毛細管データ

図 3.3-17 に NRG で測定した代表的な非照射の場合の水位画像を示す。試験条件 は、圧力 21 MPa、温度 320℃である。NRG により毛細管内の水位が可視化されてお り、毛細管径が減少するに従い、水位が増大しており、定性的に妥当な結果が得ら れた。NRG により測定された水位差と式(3.3-4)を用いて、各試験結果の非照射の 接触角を求めた。得られた接触角の平均値は 31 度であった。図 3.3-18, 3.3-19 は 横軸に毛細管径、縦軸にそれぞれ毛細管径 0.5 mm,1.4 mm からの水位差をとり、非 照射データを示す。図中の実線は接触角の平均値 31 度を用いた計算結果を示す。 図 3.3-20 は、前述した圧力 12 MPa における非照射の接触角測定データ(○)と今回 のデータ(■)とを比較した図である。これより、亜臨界圧 21 MPa、温度 320℃の非 照射での接触角は、圧力 12 MPa、温度 290℃の接触角より若干減少していることが わかる.機械学会の蒸気表によれば、水の表面張力は圧力にほとんど依存せず、温 度が上昇すると小さく、つまり濡れやすくなことにより、接触角が減少したと考え られる。

b) γ線照射毛細管データ

図 3.3-21 に NRG で測定した同じ径でγ照射と非照射の水位の測定画像を示す。 これらの画像より照射毛細管と非照射毛細管の水位差を測定し示したのが図 3.3-22 である。各水位差データと式(3.3-6)よりγ線で照射した毛細管の接触角を求め た結果を図 3.3-23 に示す。また、図 3.3-24 には、γ線で照射した毛細管の接触角 平均値と毛細管径との関係を示す。各プロットのバーは接触角の標準偏差である。 図中の実線は、非照射毛細管の接触角である。圧力 22 MPa、温度 320℃の高温高圧 の状態になると、表面張力が小さく、濡れ性が増大するため、RISA による効果は 小さくなると考えられる。図 3.3-25 には、前述した圧力 12 MPa におけるγ線照射 と非照射の接触角測定データと今回のデータとを比較する。この比較より、圧力 22 MPa、温度 320℃の非照射状態での接触角は、圧力 12 MPa 温度 290℃の接触角 と同程度である。今回の毛細管内面は酸化処理されておらず、γ線照射による濡れ 性への影響が少なかったと推察される。今後は、酸化膜の影響について更なる研究 が必要であるが、0.5mm の内面に酸化処理を促す方法や内面の酸化膜の性状を評価 する方法の確立など検討課題がある。



図 3.3-17 NRG で測定した水位の画像(非照射毛細管)



図 3.3-18 毛細管径と水位差の関係(非照射毛細管 0.5 mm を基準とした結果)



図 3.3-19 毛細管径と平均水位差の関係(非照射毛細管(1.4 mm)を基準とした結果)



図 3.3-20 圧力 12 MPa での接触角測定結果と NRG を用いて亜臨界圧で測定した非照射毛細管接触角との比較







図 3.3-21 圧力 12 MPa で接触角測定結果と NRG で測定した非照射毛細管接触 角との比較



図 3.3-22 NRG により測定したγ線照射毛細管と非照射毛細管の水位差と毛細管内 径の関係(圧力 22 MPa 温度 320℃)



(圧力 22 MPa, 温度 320℃)



図 3.3-24 γ線で照射した毛細管の接触角の平均値と毛細管内径の関係 (圧力 22 MPa,温度 320℃)



図 3.3-25 圧力 12 MPa で接触角測定結果と NRG で測定したγ線照射毛細管接 触角との比較

## (2) 放射化金属材料の濡れ性計測

①概要

放射化金属材料の濡れ性を常温下及び高温高圧下において計測し、放射化金属材料の濡れ性に及ぼす RISA 効果を評価した。

②濡れ性計測試験装置及び測定方法

濡れ性試験装置は、3.3.2(1)γ線照射前後の金属材料の濡れ性計測 ②圧力 12 MPa での濡れ性計測で用いた東京海洋大設置の高温高圧下金属材料濡れ性計測装置を KUR に移送して使用した。図 3.3-26 にホットラボに設置した濡れ性試験装置の外観写真 を示す。濡れ性(接触角)測定方法は 3.3.2(1)②圧力 12 MPa での濡れ性計測と同じ であるため、ここでは説明を省略する。

③試験片、照射条件そして濡れ性試験条件

試験片の写真を図 3.3-27 に示す。ノーマル SUS304 と SCW 酸化処理を行った 2 種類の試験片を用いた。試験片の寸法は 16 mm×16 mm の正方形で厚さは 1.5 mm である。 中央には 1 mm の穴が空いており、この穴の下部より液体が注入され、試験片表面に 液滴が形成される。

試験片の表面は、800, 1200, 2000, 4000 番の紙やすりそして 0.3 ミクロンのアル ミナ粒子で研磨後、超音波洗浄器でアセトン、エタノール、純水を用いて洗浄した。

SCW 酸化処理は、洗浄した試験片を SCW 条件下(圧力 22 MPa、温度 380℃)で約 2 週間保持して行った。SCW 酸化処理後のしけ片表面の粗さをレーザー顕微鏡で測定し た結果、平均粗さは約 2 µm であった。

照射は原子炉内で 10 分間照射し、試験片によっても異なるが濡れ性試験時に測定 された線量率は試験片表面から2 cm離れた位置で 200 µ Gy/h 程度であった。

④試験結果及び考察

図 3.3-28 に KUR で調製された放射化前後のノーマル SUS 試験片の接触角の温度に 対するプロットを示す。図中には、●でγ線照射した後のデータを平均した接触角の 値を示す。図 3.3-29 は酸化処理 SUS の測定結果である。図 3.3-30 に放射化、放射化 前(非照射)、γ線照射後の液滴形状の比較を示す。図 3.3-31 には常温と 290℃に おける非照射、放射化、γ線照射の場合の測定結果を示す。

γ線照射の場合、常温において RISA 効果が顕著に表れており、特に酸化処理した 場合は、接触角が顕著に減少している。一方、放射化試験片は、常温では非照射に比 較して接触角は減少しているが、γ線照射の場合のような接触角の顕著な減少はみら れなかった。高温になるとγ線照射、中性子照射もほぼ同じ接触角になっている。こ れは高温では非照射試験片の表面張力の減少に伴い濡れ性が向上するため、RISA 効 果による濡れ性向上が相対的に小さくなるためではないかと推測される。

以上のように、常温においては、放射化試験片の RISA 効果による濡れ性の向上は

確認されたが、γ線照射の場合のような顕著な濡れ性の向上は確認されなかった。要因としては、東京大学が実施した 3.2 節の結果を踏まえると、中性子線の照射時間が 10分程度と短くかつ表面線量率が低いため、疎水基成分の脱離反応と 0H 基の試料表面への吸着反応が生じるのに十分な時間が得られなかったためと推察される。



図 3.3-26 ホットラボに設置した濡れ性試験装置の外観写真



ノーマル SUS304



表面酸化 SUS304









図 3.3-29 放射化金属試験片の濡れ性測定結果(酸化処理 SUS)





<sup>(</sup>a) 20°C



(b) 290°C

図 3.3-31 放射化、放射化前(非照射)、γ線照射後の接触角の比較

(3) まとめ

γ線照射後の金属材料を試験片として濡れ性計測実験を行い、亜臨界圧を含む広範囲 の圧力、温度条件下(圧力 12~22 MPa,常温~320℃)での試験片の濡れ性計測実験を 実施し、非照射そして照射環境における実験データベースを拡充した。また、放射化金 属材料の濡れ性を常温下及び高温高圧下(圧力 12 MPa,常温~290℃)において計測し、 放射化金属材料の濡れ性に及ぼす RISA 効果を評価した。以下に結果をまとめる。 ①γ線照射前後の金属材料の濡れ性計測(圧力 12 MPa の場合)

材質に関わらず、照射試験片が非照射時に比べ接触角が小さくなる傾向が見られる。 また、温度上昇に従い、照射試験片と非照射試験片の接触角の差(RISA 効果)は小さ くなる傾向が見られた。この原因としては温度上昇に伴う水の表面張力の減少により 濡れ性が向上するため、RISA による濡れ性向上が相対的に小さくなるためではない かと推測される。

常温でおいては、SCW 酸化処理+γ線照射の試験片が他のデータに比較して、顕著 に接触角が小さくなっている。温度が 290℃では、水の表面張力が小さくなり、照射 そして表面処理していない状態でもかなり濡れ性が向上するため、RISA 効果は常温 に比較して著しくない。SCW 酸化処理が RISA 効果の発現、つまり濡れ性の向上には 有効であることがわかった。

PNC1520 及び SUS304 とも SCW 酸化処理の有無、γ線照射と非照射による濡れ性への影響の傾向は同じであった。また、東京大学が実施した表面特性の評価結果から、

放射線照射による表面 OH 基密度については、PNC1520 と SUS304 材における酸化相の 違いに起因した影響は無視できる程度であることが確認された。

②γ線照射前後の金属材料の濡れ性計測(亜臨界圧 22 MPa の場合)

亜臨界圧での濡れ性の測定には、NRG により複数の毛細管の水位差を測定する方法 を本研究で独自に開発した。

非照射状態での亜臨界圧 21 MPa、温度 320℃での接触角は、圧力 12 MPa、温度 290℃の接触角より若干減少した。機械学会の蒸気表によれば、水の表面張力は圧力 にはほとんど依存せず、温度が上昇すると小さく、つまり濡れやすくなことにより、 接触角が少し減少したと考えられる。

圧力 22 MPa、温度 320℃の高温高圧の状態になると、水の表面張力が小さく、濡れ 性が増大するため、RISA による効果は小さくなり、圧力 22 MPa、温度 320℃の照射 状態での接触角は、非照射状態と大きな変化はなかった。今回の毛細管内面は酸化処 理されておらず、γ線照射による濡れ性への影響が少なかったと推察される。今後は、 酸化膜の影響について更なる研究が必要であるが、0.5mm の内面に酸化処理を促す方 法そして内面の酸化膜の性状を評価する方法の確立など検討課題がある。

③<br />
放射化金属材料の濡れ性計測

常温においては、放射化試験片の RISA 効果による濡れ性の向上は確認されたが、 γ線照射の場合のような顕著な濡れ性の向上は確認されなかった。その要因としては、 東京大学が実施した 3.2 節の結果を踏まえると、中性子線の照射時間が 10 分程度と 短くかつ表面線量率が低いため、疎水基成分の脱離反応と 0H 基の試料表面への吸着
反応が生じるのに十分な時間が得られなかったためと推察される。

(4) 今後の展望

広範囲の温度・圧力条件においてγ線照射前後及び放射化前後の濡れ性に関するデー タを採取し RISA 効果を評価することができたが、強放射線が連続的に照射されている 環境下での濡れ性の直接計測は行われておらず、今後、放射線強度に対する RISA によ る濡れ性の向上効果を評価する必要がある。また、最終的には接触角の減少により亜臨 界条件における液膜破断や膜沸騰による除熱限界がどれほど向上するかを実験的に検証 する試験が必要となる。日本の現状では、そのような試験ができる施設はなく、施設を 新設することは現状困難である。したがって、GIF (Generation Four International Forum) に再度日本が参加し国際的にこの研究を進めることが必要と考える。

## 参考文献

- [3.3.1] 文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子カシステム研究開発事業「放射線誘 起表面活性効果を用いた超臨界圧軽水冷却炉の基盤技術研究」平成 29 年度成果報告書, 3.3-6.
- [3.3.2] 東之弘,高圧流体の表面張力測定,高圧力の科学と技術,15(3),218 (2005).
- [3.3.3] 日本機械学会蒸気表 1999, 日本機械学会, (1999).
- [3.3.4] 技術資料 流体の熱物性値集,日本機械学会,116-119 (1983).

### 3.4 研究推進

# 3.4.1 外部評価委員会

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、広く意見 を聴きながら研究を進めるため外部評価委員会を開催した。本委員会は、本業務の代表機関 及び再委託先機関の各業務実施者と、以下に示す伝熱・流動、材料、水化学の各分野の専門 家7名の外部評価委員で組織した。

【外部評価委員】

委昌長	三島嘉一郎	(原子力安全システム研究所	いし いちんし いちんし いちんし いちんし いちんし いちんし いちんし いち
女只以	——————————————————————————————————————		NKI

- 委員 松井一秋 (エネルギー総合工学研究所 技術顧問)
  - 阿部豊 (筑波大学 教授)
  - 岡本孝司 (東京大学教授)
  - 渡邉豊 (東北大学 教授)
  - 齊藤泰司 (京都大学複合原子力科学研究所教授)
  - 久宗健志 (日本原子力発電株式会社,現 WANO 東京センター)

本事業実施期間中に下記 5 回の委員会を開催し、研究の進捗に対して討論するとともに外 部評価委員からの意見を研究計画に反映した。何れの委員会も日本原子力学会年会の会期中 に実施した。

【委員会実績】

第1回:2016年3月27日	東北大学川内キャンパス
第2回:2017年3月29日	東海大学湘南キャンパス
第3回:2018年3月26日	大阪大学吹田キャンパス
第4回:2018年9月6日	岡山大学津島キャンパス
第5回:2019年3月21日	茨城大学水戸キャンパス

### 3.4.2 研究成果発表及び人材育成

本事業で得られた成果を国内外の研究集会において 16 件、国際会議論文として 1 件、国 際学術論文として 1 件を公表済みであり、最終年度狩猟時において 3 件の論文を提出済みあ るいは投稿準備中である。

また、本研究の遂行において5名の修士課程の学生と2名の学部学生が携わり、その内、 3名が国内電力会社の原子力部門に就職した。さらに、学生と若手研究者の研究発表に対し、 以下の賞が授与された。

叶野翔,日本原子力学会新型炉部会優秀講演賞,日本原子力学会2018年秋の大会 田口涼太,ICONE26学生優秀論文賞,第26回原子力工学国際会議(主催:ASME) Wilson Susanto,ポスターセッション新人賞,日本原子力学会2018年秋の大会

### 4. 結言

本業務では、研究項目(1) 超臨界圧条件下における RISA 材料の電気化学特性に関する研究、 (2) 超臨界圧条件下における RISA 材料の表面特性に関する研究、及び(3) 亜臨界圧力条件下に おける RISA 材料の濡れ性に関する研究、の実施により SCW・亜臨界水条件における RISA による 金属材料の電気化学的特性と濡れ性の向上効果の出現可能性を評価した。

研究項目(1)では、これまでに確認されていない温度 300℃(圧力 8.6 MPa)以上の高温高圧水 中におけるステンレス鋼の電気化学特性に及ぼす RISA 効果を実験的に確認することを目的とし て、異なる表面酸化処理を施した SUS304 材の放射化前後及びγ線照射前後の高温高圧水中にお ける電気化学計測を実施し、RISAの出現条件を整理した(表 4-1)。先ず、SUS304 材の電気化 学特性に及ぼす放射化の影響を 250℃(圧力 4 MPa)から 350℃(圧力 16.5 MPa)の高温高圧水 中において計測した結果、全ての温度条件において放射化試験片の RISA による腐食電位の卑化 を確認した。酸化処理を施さない SUS304 材とジルコニア溶射材は、350℃(圧力 16.5 MPa)に おいて放射化前後で顕著な差異は見られなかったが、温度 510℃・圧力約 35 MPa の SCW 環境下 で形成された酸化被膜を有する試験片(SCW 酸化被膜材)は、何れも放射化により数十 mV 卑化 し、その卑化の傾向は SCW 酸化被膜材がより顕著であることを確認した。分極曲線を測定した結 果、放射化試験片は不働態域において電流密度が低下し、耐腐食性が向上することを確認した。 次に、γ線照射の影響に着目し、同試験片を対象としてγ線照射中及び非照射中の腐食電位を 250℃ (圧力 4 MPa) から 350℃ (圧力 16.5 MPa) の高温高圧水中において計測するとともに、 実験に供した試験片の表面酸化物組成を XPS により詳細解析し、γ線照射による SUS304 材の腐 食電位特性と酸化物組成との関係を評価した。その結果、高温高圧水中に短時間浸漬した SUS304 材あるいは非照射環境下の SCW 中で形成した酸化膜を有する SCW 酸化被膜材では、y線 照射による電位の変化は高温高圧水の放射線分解の効果が支配的であり、RISA による腐食電位 の卑化は観察されず、y線照射開始直後に貴化した。その腐食電位の変化量は温度の上昇に伴っ て徐々に減少する傾向を示した。この結果は、水のイオン積と誘電率の減少によるものと推察さ れ、亜臨界水条件(350℃・16.5 MPa)よりもそれらの値が低くなる SCWR の炉心温度・圧力条件 (510℃・25 MPa) では、同一放射線強度において腐食電位の貴化に及ぼす放射線分解の効果は 緩和されると予想される。

一方、高温高圧水中に長時間浸漬し、表面の不働態化の過程においてy線を照射した SUS304 材では、酸化被膜中の Cr 系酸化物の含有量と酸素欠損の割合が非照射環境下で形成した酸化被 膜中のそれらと比較して増加すること、また、その酸化被膜を有する試料はy線照射に対して鋭 敏な光電極反応を示し、温度 350℃までの高温高圧水中において RISA による腐食電位の卑化が 生じることが明らかとなった。放射化試験片を用いた実験結果も含め、温度及び放射線照射に対 する腐食電位と酸化被膜構造(酸素欠損と Cr 濃縮挙動)の関係を半導体の量子過程の観点から 考察し、SCW 条件においても RISA による耐腐食性向上の効果が出現する可能性を示した。本研 究によって得られた高温高圧水中のy線照射による酸化被膜構造の改質と電気化学特性の改善に 関する新たな知見は、特定の温度、圧力、放射線環境下のみで確認されており、また、そのメカ ニズムは解明されていない。今後、照射試験炉等を用いて実機相当の放射線環境下、各種熱流動 条件における腐食実験と電気化学計測を行い、本研究で示された放射線照射による酸化被膜構造 の改質すなわち酸化被膜の安定化と酸素欠損の増加による RISA 効果の出現条件を整理する必要 がある(図 4-1)。

研究項目(2)では、これまでに評価されていな RISA の濡れ性制御因子を材料表面の微視的構造 の観察に基づき明らかにするとともに、SCWR 環境下における RISA 材料の表面特性を予測するこ とを目的として、SCWR の燃料被覆管候補材である PNC1520 材ならびに、SUS304 に対して 500℃ における大気酸化ないし、510℃で 32 MPa までの SCW 酸化処理を施した試料を対象に、UV なら びに y 線照射による静的濡れ性変化と微細組織との相関を評価した。その結果、UV 照射下では、 1 種類の濡れ性制御因子の形成ならびに消滅によって実験結果が説明でき、一方、 y 線照射下で は、2 種類の制御因子が作用することを明らかにした。RISA 効果による濡れ性変化に関する微細 組織学的観点からの評価では、UV ならびに y 線照射による濡れ性変化は、試料表面への OH 基の 形成(親水化効果)とハイドロカーボン等の吸着による疎水化効果が主な制御因子であることを 明らかにした。さらに、RISA 効果によって試料表面に形成した OH 基の SCW 中での安定性を評価 した結果、UV 照射後、材料が SCW 環境下に晒されることで、試料表面の OH 基が減少し、その後 の暗所保持では放物線状に減少した。しかしながら、本実験条件では、試料表面における OH 基 からのシグナルが低く、かつ、実験結果の再現性が十分でない。よって、RISA 効果によって形 成した OH 基の SCW 下における安定性評価では、更なる検証が必要である。

本研究取組を通し、RISA 効果における濡れ性変化は、従来から示唆されていた OH 基の試料表 面への吸着反応(親水化効果)とハイドロカーボン等の吸着による疎水化効果によって説明され ることが実験的に証明された。従来の RISA 効果における濡れ性改善機構については、材料表面 への OH 基の吸着現象のみを考慮したモデルであるが、本実験結果は実際の濡れ性変化をより詳 細に明らかにするとともに、ハイドロカーボンのような疎水基の吸着現象も RISA 効果による表 面濡れ性の制御因子となっていることを示した。一方、研究項目(3)で実施した京都大学複合原 子力科学研究所における中性子照射実験では、RISA 効果の発現し得る照射量においても、濡れ 性変化は確認されなかった。未照射材では、試料表面に疎水基が吸着した状態にあり、ここにッ 線等の放射線を照射することで、疎水基の脱離反応と親水基の吸着反応が生じる。本研究結果か らは、RISA 効果によって十分な親水性が確認される閾照射量は~100 kGy と見積もられているが、 SCWR のような強放射線環境下では、RISA 効果の発現に必要な照射量は極めて短時間に到達し得 るのに対し、表面の疎水基成分の脱離反応、もしくは、親水基の吸着反応には、ある程度の時定 数を伴った反応時間が必要で、その結果、本中性子照射実験では、RISA 効果による親水化効果 が確認されなかったと考察される。このように、実炉環境下における RISA 効果の発現予測には、 親水基、疎水基の吸着、脱離反応の時定数反応を理解することに加え、SCW 条件下における酸化 被膜の剥離や分解等の動的安定性の評価も必要と言える(図 4-1)。

研究項目(3)では、亜臨界水条件までの高温高圧水条件において濡れ性を評価するための独自 の測定方法を構築した上で、亜臨界圧力条件を含む高温高圧下(常温~320℃,圧力 12~22 MPa)の濡れ性に及ぼすγ線照射と放射化の影響を評価し、RISA の出現条件を整理した(表 4-2)。その結果、γ線照射による RISA 効果の発現は、常温条件において顕著であるものの、温度 250℃以上の高温条件では、水の表面張力自体の減少により効果の度合いが小さくなる。一方、 SCW 酸化処理を施した試験片は、RISA による濡れ性の向上効果がより促進することを明らかにし た。

次に、放射化金属材料の濡れ性を常温下及び高温高圧下(常温~290℃, 圧力 12 MPa)におい

4-2

て計測した結果、常温においては、放射化金属材料の RISA 効果による濡れ性の向上が確認され たが、γ線照射と比較して顕著な濡れ性の向上は確認されなかった。その要因としては、研究項 目(2)の結果を踏まえると、中性子線の照射時間が 10 分程度と短くかつ表面線量率が低いため、 疎水基成分の脱離反応と 0H 基の試料表面への吸着反応が生じるのに十分な時間が得られなかっ たためと推察される。

本研究により広範囲の温度・圧力条件においてγ線照射前後及び放射化前後の濡れ性に関する データを採取し RISA 効果を評価したが、強放射線が連続的に照射されている環境下での濡れ性 の直接計測は行われておらず、今後、放射線強度に対する RISA による濡れ性の向上効果を評価 する必要がある。また、最終的には接触角の減少により亜臨界水条件における液膜破断や膜沸騰 による除熱限界がどれほど向上するかを実験的に検証する試験が必要となる(図 4-1)。日本の 現状では、そのような試験ができる施設はなく、施設を新設することは現状困難である。したが って、GIF (Generation Four International Forum) に再度日本が参加し国際的にこの研究を進 めることが必要と考える。

研究推進として、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるととも に、広く意見を聴きながら研究を進めるため外部評価委員会を開催した。本委員会は、本業務の 代表機関及び再委託先機関の各業務実施者と、伝熱・流動、材料、水化学の各分野の専門家7名 の外部評価委員で組織した。本事業実施期間中に計5回の委員会を開催し、研究の進捗に対して 討論するとともに外部評価委員からの意見を研究計画に反映した。

本事業で得られた成果を国内外の研究集会において 16 件、国際会議論文として 1 件、国際学 術論文として 1 件を公表済みであり、最終年度終了時において 3 件の論文を提出済みあるいは投 稿準備中である。また、本研究の遂行において 5 名の修士課程の学生と 2 名の学部学生が携わり、 その内、3 名が国内電力会社に就職し、原子力部門の仕事に従事している。さらに、学生と若手 研究者の研究発表に対して 3 件の賞が授与されるなど、原子力分野の人材育成に寄与した。

放射線条件			高温高圧水条件			
		材料種	250°C	300°C	350°C	
			4 MPa	8.6 MPa	16.5 MPa	
γ 線	611 Gy/hr (長時間浸漬,不 働態化の過程で 照射有)	SUS304	<b>※</b> 1	○ 約 50 mV 卑化	○ 約 30 mV 卑化	
	611 Gy/hr (短時間浸漬)	SUS304	約 15 mV 貴化	約7 mV 貴化	約5 mV 貴化	
		SUS304 +Zr0 <sub>2</sub> 溶射	約 20 mV 貴化	約7 mV 貴化	約5 mV 貴化	
		SUS304 +SCW酸化被膜	₩1	約5 mV 貴化	₩1	
放射化	約 150 µGy/hr (表面から1 cm)	SUS304	○ 約 40 mV 卑化	○ 約 25 mV 卑化	約 15 mV 貴化	
	約 150 µGy/hr	SUS304	0	0	放射化前後で	
	(表面から10 cm) +ZrO <sub>2</sub> 溶射		約 70 mV 卑化	約 30 mV 卑化	同等	
	約250 µGy/hr (表面から2 cm)	SUS304 +SCW酸化被膜	<b>※</b> 2	○ 約 45 mV 卑化	○ 約 30 mV 卑化	

表 4-1 電気化学特性に対する RISA 出現条件のまとめ

※1 QST 高崎量子応用研究所 <sup>60</sup>Co γ 線照射施設の利用可能時間の制約から、試験片の種類と高温 高圧水条件を絞り込んでγ線照射時のデータを取得した。

※2 KUR のホットラボ施設の利用可能時間の制約から、放射化後の SCW 酸化被膜材は 300℃(圧 力 8.6 MPa)以上の条件に絞り込んでデータを取得した。

	材料種	高温高圧水条件				
故针绰冬州		常温	150°C	250°C	290°C	320°C
规剂称末件		11~14 MPa	11~14 MPa	11~14 MPa	11~14 MPa	22 MPa
		MI a	Mia	MI a	MI a	
	SUS304	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	照射前後
	(SUS316)					で同等
<b>。</b> ,	SUS304	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	照射前後	×2
7/水 建筑组具 550~1000 hCm	+SCW 酸化被膜	$\bigcirc$	$\bigcirc$	で同等	×3	
惧异禄里 550~1000 KGy	PNC1520	0	0	0	0	₩3
	PNC1520			$\bigcirc$	照射前後	¥ 9
	+SCW 酸化被膜	**1	0	で同等	**3	
十6 6 4 // 2	SUS304	0	<b>※</b> 2	放射化前	放射化前	₩3
				後で同等	後で同等	
(禄里平:衣囲/ハら2 cm) の位置で約 000 c /1)	SUS304	$\sim$	¥ 0	$\sim$	放射化前	<b>\</b>
の <u>11</u> (デ新 200 µGy/h)	+SCW 酸化被膜	0	<b>*</b> *2	U	後で同等	**3

表 4-2 濡れ性に対する RISA 出現条件のまとめ

※1 SCW 酸化処理後 PNC1520 材は、使用可能な試験片枚数の制約があり、150℃(圧力 12 MPa) 以外の条件に絞り込んでデータを取得した。

※2 KUR の中性子線照射施設の利用可能時間の関係で放射化試験片の枚数に制約があり、150℃ (圧力 12 MPa)以外の条件に絞り込んでデータを取得した。

※3 PNC1520 材と SCW 酸化処理材は毛細管の試験体を作製できないため、SUS316 製の毛細管のみ を対象としてデータを取得した。



図 4-1 本研究の成果と今後の展開