

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

(受託者) 国立大学法人東京海洋大学

(研究代表者) 波津久達也 学術研究院

(再委託先) 国立大学法人東京大学、学校法人早稲田大学

(研究期間) 平成27年度～30年度

1. 研究の背景とねらい

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氣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、の実施により超臨界水(SCW: 臨界温度 374°C, 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、この研究では試験炉等による放射化試験、 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・亜臨界水条件で生じるかを明らかにするという基礎的な実験を目的とした。

2. これまでの研究成果

(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°C (圧力 8.6 MPa) 以上の高温高压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压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。

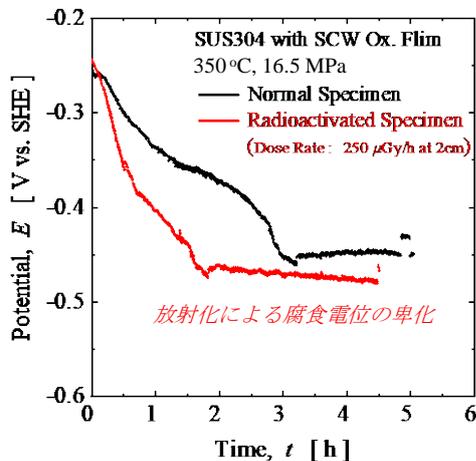


図1 腐食電位 (SCW酸化被膜材, 350°C)

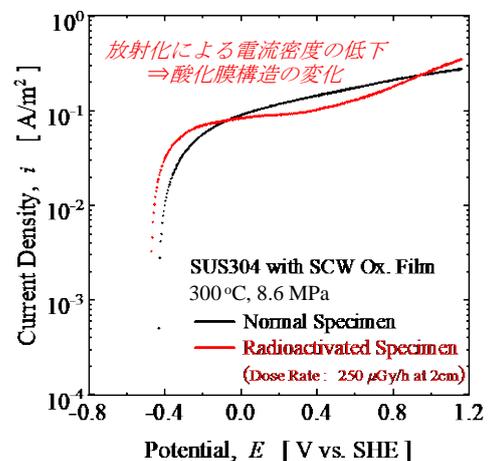


図2 分極曲線 (SCW酸化被膜材, 300°C)

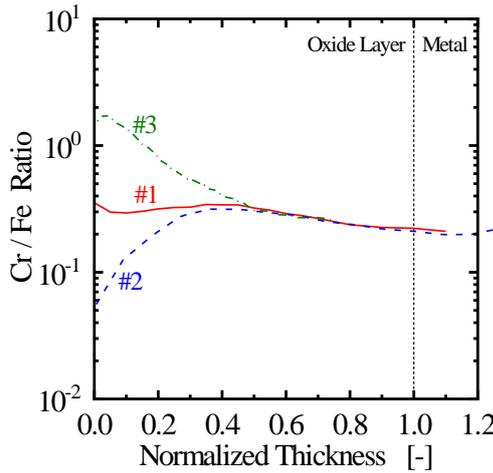


図3 酸化被膜内のCr/Fe比プロファイル

#1: SUS304 + γ 線照射 (不動態化の過程において γ 線照射)
 #2: SUS304 (非照射), #3: SCW 被膜材 (非照射)

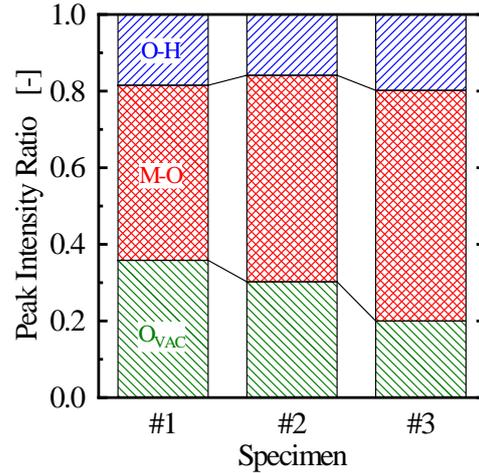


図4 各試験片における0-1sの各ピーク強度の割合

M-O: 周囲に酸素欠損のない金属-酸素結合
 O_{VAC}: 酸素欠損が近傍に存在する金属-酸素結合
 O-H: OH結合を伴う金属-酸素結合

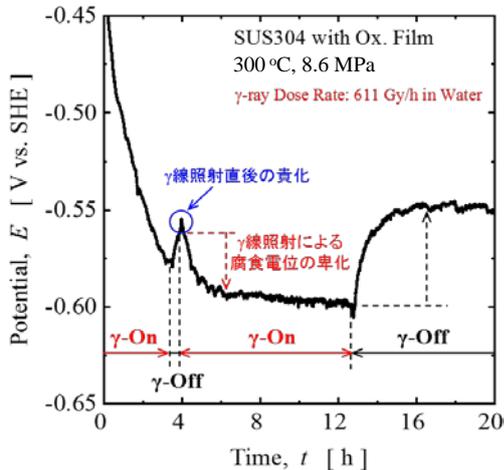


図5 腐食電位に及ぼす γ 線照射の影響 (酸化被膜材, 300°C, 8.6 MPa)

γ 線照射中及び非照射中の腐食電位を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性を評価した。その結果、高温高圧水中に長時間浸漬することで表面が不動態化する過程において 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(図3, 4、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300°C, 350°C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初めて明らかとなった(図5: 300°Cにおける代表例)。得られた実験結果を踏まえ、温度・圧力条件及び放射線照射と腐食電位及び酸化被膜構造(酸素欠損とCr濃縮挙動)との関係を半導体の量子過程の観点から考察し、温度・圧力の上昇と放射線強度の増加がそれぞれ酸化被膜内のイオン拡散(Cr濃縮)と格子欠陥密度の増加(n型半導体光電極反応)を助長するとの推測から、SCW条件においてもRISAによる耐腐食性向上効果が出現する可能性を示した。

(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

これまでに評価されていなく RISA による濡れ性の変化の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°C における大気酸化ないし、510°C 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 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。

RISA 効果における濡れ性変化は、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を主たる制御因子として説明できることを表面走査プローブ顕微鏡(SPM)のフォースディスタンス曲線と XPS 分析により実験的に証明した(図 6, 7)。また、RISA 効果により試料表面に吸着した OH 基は、非照射環境下で SCW (温度 510°C、圧力 32 MPa)中に暴露されることで減少することをフーリエ変換赤外分光分析により確認した。これらの結果から、SCWR 実炉環境下では、RISA による材料表面の親水性の保持に、SCW に暴露されることによる OH 基の離脱効果が重要な因子となることが確認された。したがって、実炉の RISA による濡れ性の向上効果を評価するためには、SCW 環境下の照射強度・時間に対する材料表面の OH 基の吸着挙動と、酸化膜の分解等による OH 基の離脱挙動に関する材料の動学的、反応速度論的な解釈が必要になる。

(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

これまでに評価されていない亜臨界水条件までの高温高压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压下(常温~320°C、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。 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°C 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(図 8, 9)。また、SCW 酸化処理を施した試験片は、 γ 線照射前後とも未処理材と比較して濡れ性が向上することを明らかにした(図 8)。

放射化金属材料の液滴接触角を計測した結果、常温において 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。その要因を研究項目(2)

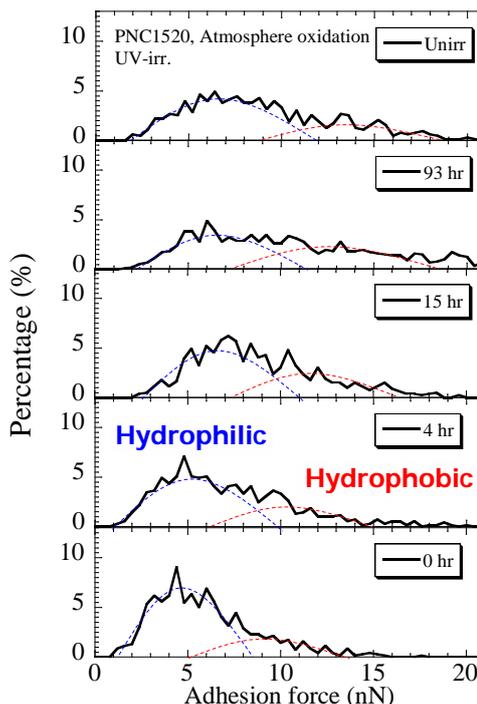


図 6 大気酸化した PNC1520 における未照射試料の吸着力分布と UV 照射直後の暗所保持状態における吸着力分布の時間変化

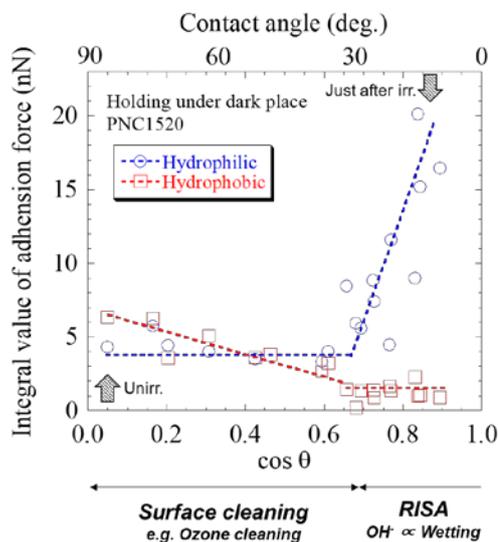


図 7 大気酸化した PNC1520 における UV 照射後に暗所保持中の親水性成分と疎水性成分の積分値の静的接触角との関係

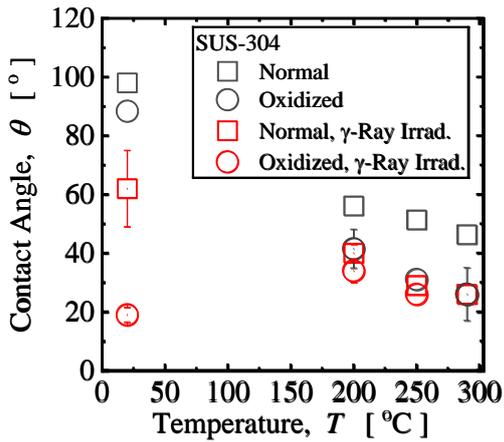


図8 高温高圧下における γ 線照射前後の液滴接触角

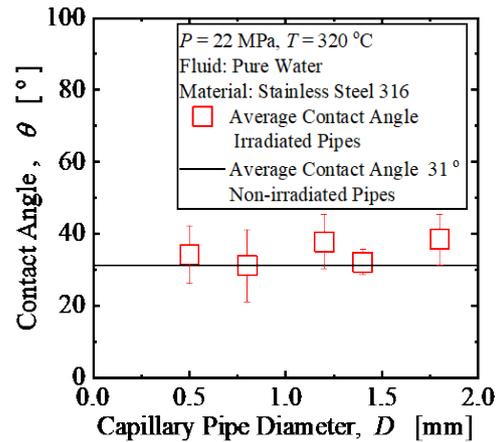


図9 温度 320°C, 圧力 22 MPa における γ 線照射後の管内液接触角

の表面分析の結果を踏まえて検討し、放射化金属材料では中性子線の照射時間が 10 分程度と短かつ表面線量率が低いことから、疎水基成分の脱離反応と OH 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考察した。

3.今後の展望

本研究により、SCW 条件(温度 510°C、圧力 34~36 MPa)を含む 300°C(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、放射化あるいは γ 線照射によって RISA 効果が出現し、300°C(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り、SCW 条件においても 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。また、金属材料表面の微細組織の観察から RISA による金属材料の濡れ性制御因子が解明されるとともに、温度320°C、圧力 22 MPa までの高温高圧下における濡れ性計測により RISA の出現条件が整理された。本研究の実施により、SCWR の熱流動特性や材料の腐食特性に RISA 効果が重要な役割を果たす可能性が示され、それにより、以下に示す今後の研究課題が見出された。

(1)実炉相当環境における腐食試験

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取得された。今後、照射試験炉等を用いて実炉相当の強放射線環境下、各種熱流動条件における腐食試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) 実炉相当環境における濡れ性制御因子の動的安定性の評価

本研究によって、RISA 効果における濡れ性変化は、OH 基の試料表面への吸着反応(親水化効果)と hidrocarbon 等の吸着による疎水化効果によって説明されることが証明されたが、実炉相当環境における RISA 効果の発現予測には、親水基と疎水基の吸着・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なる。

(3) 実炉相当環境における濡れ性と伝熱特性の評価

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 の出現条件を整理したが、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、放射線強度と RISA による濡れ性の向上効果の関係を評価する必要がある。また、最終的には、濡れ性の向上が亜臨界水条件下の液膜破断や膜沸騰の発生を抑制して除熱限界の向上にどの程度寄与するかを実験的に検証する必要がある。