

[17003]

## 放射線誘起表面活性による軽水炉内の腐食・伝熱特性の向上に関する基礎研究 Fundamental study on improvements of corrosion protection and boiling heat transfer characteristics by Radiation induced surface activation

波津久達也<sup>#A)</sup>, 井原智則<sup>A)</sup>, 田口涼太<sup>A)</sup>, 師岡慎一<sup>B)</sup>, 三好徹<sup>B)</sup>, 阿部弘亨<sup>C)</sup>, 賞雅寛而<sup>D)</sup>, 岡本孝司<sup>C)</sup>  
Tatsuya Hazuku<sup>#A)</sup>, Tomonori Ihara<sup>A)</sup>, Ryota Taguchi<sup>A)</sup>, Shinichi Morooka<sup>B)</sup>, Toru Miyoshi<sup>B)</sup>,  
Hiroaki Abe<sup>C)</sup>, Tomoji Takamasa<sup>D)</sup>, Koji Okamoto<sup>C)</sup>  
<sup>A)</sup> Tokyo University of Marine Science and Technology  
<sup>B)</sup> Waseda University, <sup>C)</sup> The University of Tokyo, <sup>D)</sup> National Institute of Technology, Toyama College

### Abstract

A supercritical water-cooled reactor (SCWR) is one of the 4th generation nuclear reactors, which is based on the light water reactor technology and the thermal power generation technology. The system is simple, compact and high thermal efficiency. Therefore, it is considered to have high safety and economic performance. On the other hand, radiation induced surface activation (RISA) phenomenon enhances metal surface wettability, boiling heat transfer and anticorrosive effects by the electrical interaction between the base material and the surface of oxidized film. It implies that RISA phenomenon can contribute the much higher performance of SCWR and improve the safety features. This study is mainly aimed at evaluations of the RISA effect on surface wettability and electrochemical characteristics on metals at high temperatures and pressures.

Two specimens of the PNC1520 which is considered as a potential material of fuel-cladding tube of SCWR and SUS304 were used to measure the effect of gamma-ray irradiation on surface wettability under high-temperature and high-pressure conditions. Consequently, the RISA effect decreased when the specimen temperature over 250 °C. Due to RISA enhancement, the surface wettability on the oxidized specimen was significantly improved rather than that on the non-oxidized specimen.

A preliminary test for electrochemical measurement of specimen before and after gamma-ray irradiation was also carried out using an autoclave filled with a pure water at a temperature of 300 °C. A corrosion potential of SUS304 was immediately increased about 30 mV at initiation of gamma-ray irradiation and gradually increased with integrated irradiation dose. A current density on polarization curve tended to increase gradually due to cyclic irradiation. These results may be attributed to change in chemical characteristics of water due to radiolytic effect.

**Keyword:** RISA, Wettability, Corrosion protection, Boiling heat transfer, Supercritical, Light water reactor

### 1. はじめに

超臨界圧軽水冷却炉は、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<sup>[1,2]</sup>。また高速中性子炉として設計される超臨界圧軽水冷却高速炉の場合、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と環境負荷低減、我が国のエネルギーセキュリティ向上に寄与できる<sup>[1,2]</sup>。これらの技術的・社会的背景からもっとも優先的に開発すべき第 4 世代原子炉であると国内外より高く評価されており、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、その概念とその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ていたが、福島第一原子力発電所事故以降、我が国の原子力開発資源を事故対策に集中しなければならなかったため、現行その研究開発は当初の予定よりかなり遅れている。しかしながら、原子力産業分野における人材育成及び原子力技術の維持、また第 4 世代原子炉として国

際的に提唱したことから、我が国が超臨界圧軽水冷却炉開発継続を必要とし、かつその責任を持っていることは自明である。

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<sup>[3-6]</sup>。より実用的な研究結果としては、例えば JMTR (Japan Materials Testing Reactor, 材料試験炉) を用いた沸騰水型軽水炉炉心と同様の照射環境において流動場での沸騰熱伝達実験があり、CHF (Critical Heat Flux, 限界熱流束) が非照射条件に比較して平均 17%上昇することを確認している<sup>[6]</sup>。

本研究は RISA を用いた超臨界圧軽水冷却高速炉の基盤技術研究というまったく新しい研究開発であり、文部科学省「原子力システム研究開発事業 (平成 27 年度～30 年度、海洋大・東大・早稲田大)」において実施中の課題である。その目的は、(1)超臨

[17003]

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) 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、超臨界圧力条件下及び亜臨界圧力条件下における RISA による金属材料の電気化学的特性、表面特性及び濡れ性向上を定量的に評価し、超臨界圧軽水冷却炉の基礎的設計指針に反映することである。このうち、平成 29 年度原子力機構施設利用共同研究においては、高温高压下における RISA による金属材料の濡れ性及び電気化学的特性の変化を定量的に評価するため、下記に示す基礎実験を実施した。

(1) 高温高压下における  $\gamma$  線照射前後の金属材料の濡れ性計測実験

圧力 14 MPa、温度 300°C までの雰囲気下で、 $\gamma$  線照射前後の金属材料表面の液滴接触角を計測し、高温高压下の RISA による濡れ性の向上を確認した。

(2) 高温高压下における  $\gamma$  線照射前後の金属材料の電気化学計測予備実験

温度 300°C までの飽和純水中において、 $\gamma$  線照射前後の金属材料の腐食電位及び分極を計測する予備実験を行った。

2. 高温高压下における金属材料の濡れ性に及ぼす  $\gamma$  線照射の影響

これまで、沸騰水型軽水炉(BWR)の炉心熱環境相当の雰囲気下において、RISA による伝熱面濡れ性の向上と沸騰限界熱流束向上が確認されている<sup>6,7)</sup>。しかしながら、加圧水型軽水冷却炉(PWR)や概念設計段階にある超臨界圧軽水冷却炉(SCWR)を対象とした高温高压下でかつ放射線環境下における RISA の発現有無は明らかになっていない。このような背景から、本研究グループでは温度 300°C までの高温高压下において RISA を確認するための実験的研究を継続して実施してきている。平成 29 年度は、特に高温高压下の RISA に及ぼす材料種および酸化被膜の有無の影響について評価した。

2.1 高温高压下における濡れ性計測実験

Fig. 1 に装置の概略を示す。装置は、高温高压容器および液滴遠隔注入用ポンプから成る。高温高压容器壁には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、ガスボンベから直接供給される窒素ガスにより所定の圧力に加圧される。容器内中心に試験片が置かれ、試験片表面と上部 5 mm の位置の熱電対により、容器内部の温度がモニターされる。試験片には 20×20 mm の SUS304 と SCWR 候補材である PNC1520 が用いられた。全ての試験片には四つ角と中心に穴が開いており、四つ角をねじで固定し、中心の穴から液滴を注入する。液滴は、プランジャーポンプによって所定の供給量に設定後、試験片の下部から中心の穴にシリンジを通して、試験片表面へと供給される。濡れ広がる際の画像を高速度ビデオカメラと面発光型光源により透過光撮影する。撮影した液滴画像をパーソナルコンピュータに保存し、液滴が濡れ広がる際の動的接触角および接触線移動速度を画像解析により計測する。

本研究における  $\gamma$  線照射は日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の<sup>60</sup>Co 照射施設において行われた。試験片表面における積算線量は 700~770 kGy であった。また、強固な酸化被膜が表面に形成している場合の RISA の影響を調べるため、超臨界条件下で 60 時間表面酸化処理を行った試験片に対する濡れ性の評価も行った。

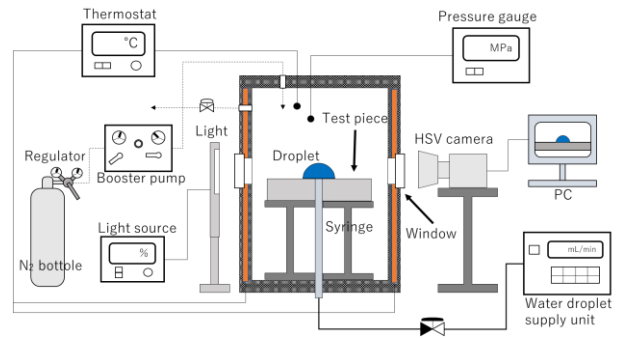


Figure 1. Apparatus for wettability measurement.

2.2 実験結果と考察

Fig. 2 は SUS304 を用いて  $\gamma$  線照射による比較を行った図である。低温域において、RISA による濡れ性の向上が見られるが高温域 (300°C 付近) では接触角の差が小さいことがわかる。この原因としては以下の 2 点が考えられる。

- (1) 高温領域では非照射試料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。
- (2) 高温領域において何らかの原因で RISA によって形成した表面の OH 基が剥がれ、表面の親水性が失われた。

Fig. 3 は金属材料の違いによる RISA への影響を示したグラフである。比較すると、低温領域では両材料ともに接触角減少率は 0.5 以下であることが確認された。一方で 250°C 以上の高温領域において減少

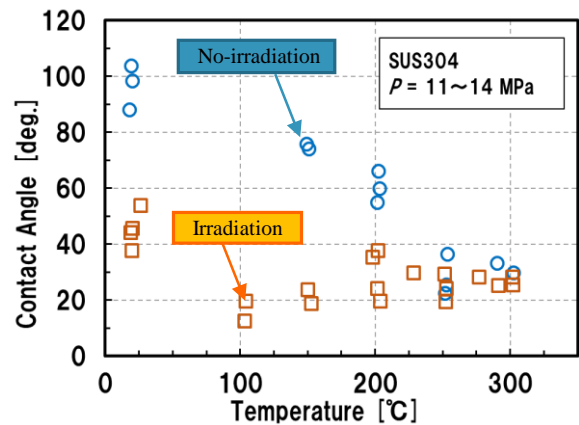


Figure 2. Contact angles before and after  $\gamma$ -ray irradiation (SUS304).

[17003]

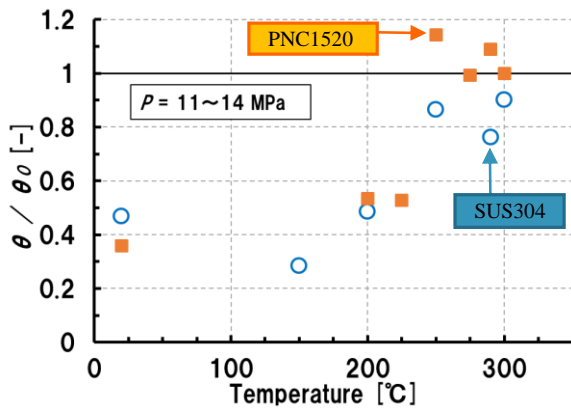


Figure 3. Ratio of contact angle change due to RISAs.

率は1に近づき、また SUS304 と PNC1520 で差異が見られる。SUS304 では高温領域でも 0.8~0.9 付近であり、若干 RISAs が確認できるが、PNC1520 では1あるいはそれ以上となっており、RISAs が確認できなくなっている。

続いて、Fig. 4~Fig. 5 に酸化処理による RISAs への影響を示す。単純照射と酸化膜処理を施した試験片それぞれに  $\gamma$  線を照射した場合を比較したところ表面処理をすることで、 $\gamma$  線照射後の濡れ性が向上することがわかった。この理由として、RISAs が酸化被膜中の正孔と水分子の反応によって表面が親水化する現象であることから、厚い酸化被膜の形成により、 $\gamma$  線照射時の励起電子、正孔数が増大することで表面の OH 基の密度が大きくなり、RISAs による濡れ性の向上効果が増大したと考えられる。

材料・表面状態が RISAs に及ぼす影響とし、Fig. 4~Fig. 5 から読み取れるように、PNC1520 が SUS304 と比較して酸化処理における影響が大きい。この要因として主に材料の組成と酸化条件の違いが考えられる。金属材料ごとの試験片表面状態を Fig. 6, Fig. 7 に示す。SUS304 は試験片表面に主に酸化クロムが生成している。一方で、PNC1520 は SUS304 と

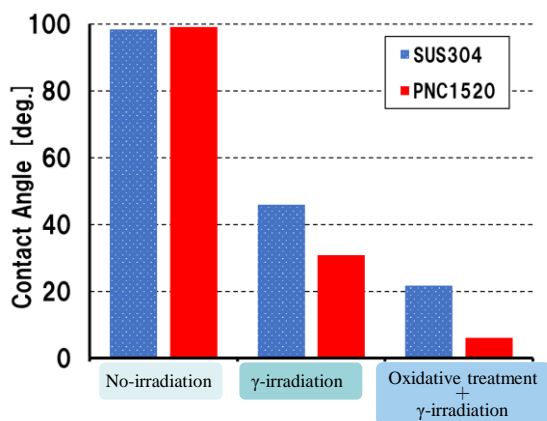


Figure 4. Effect of oxidation of specimen on contact angles (20°C).

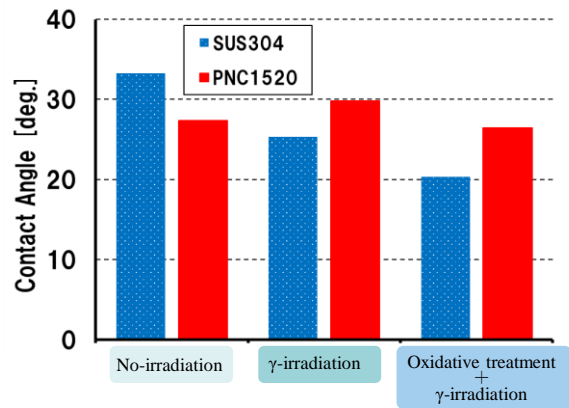


Figure 5. Effect of oxidation of specimen on contact angles (290°C).



Figure 6. Oxidized surface on SUS304.



Figure 7. Oxidized surface on PNC1520.

比較してニッケル含有量が多く、クロム含有量が少ないため、主に酸化鉄または酸化ニッケルが生成していると考えられる。次に、酸化条件の違いに関してだが、本研究では材料ごとに酸化処理を施した。できる限り同条件にしているが、温度・圧力・不純物等によって酸化膜の厚さ、形状が異なっている可能性があると考えられる。

### 3. 高温高圧下における金属材料の電気化学特性に及ぼす $\gamma$ 線照射の影響

平成 29 年度は、 $\gamma$  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した。また、 $\gamma$  線照射環境下の金属材料の腐食電位及び分極特性を計測する予備実験を行い、実験方法の課題を抽出した。

#### 3.1 実験装置の整備

$\gamma$  線照射環境における実験を行うべく、量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所の Co-60  $\gamma$  線照射施設（食品照射棟第 2 照射室）に適合した実験装置の改造を行った。改造後の装置図を Fig. 8 に、装置設置後の写真を Fig. 9 に示す。改造においては、試験片部が線源の最大線量部と一致するようにした上で、装置上部の計測系の遮蔽や配管類の耐放射化措置を施している。線源との隔離及びオートクレーブや水による減衰を考慮した上で試験片における吸収線量率は約 0.8 kGy/h である。

[17003]

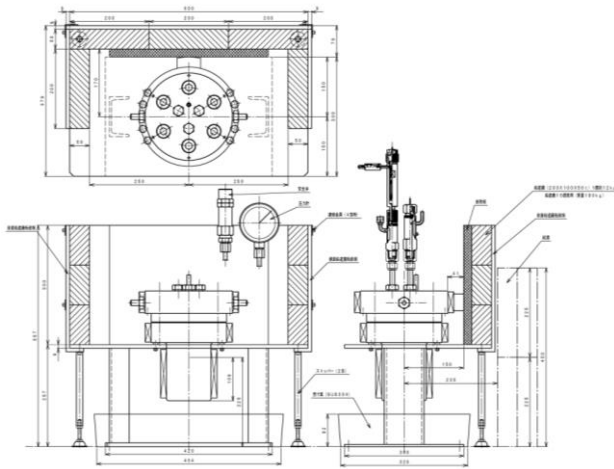


Figure 8. Autoclave for measurements of electro-chemical characteristics of metals.



Figure 9. Autoclave installed near  $\gamma$ -ray source.

### 3.2 $\gamma$ 線照射環境下での予備実験

$\gamma$ 線照射環境下での予備実験結果について Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。腐食電位に関して、照射を開始した瞬間に電位が 30 mV ほど貴にシフトし、照射を停止した瞬間に電位が卑にシフトしている。途中、3.6 h 後近辺で急な落ち込みが見られた現象に関しては、同様の現象がこれまでの非放射化環境で確認されていないことから、照射環境下における特異な現象もしくは改造による変調が考えられる。その点を除いて考えた場合においては、照射をするにつれて徐々に電位が貴にシフトしている。これは、水質が徐々に放射線分解により変化しているためであると考えられる。

分極に関して、Fig. 11 の曲線は赤→緑→青→紫の順に実験を行っている。赤の曲線以降は高崎での実験であり、連続して照射分極・非照射分極を交互に行っている。 $\gamma$ 線照射時の曲線は非照射時の曲線より貴の電流密度を示している。これは、分極実験を行った前日に Fig. 10 のような腐食試験を行ったこと

によって実験水の水質が変化したためであると考えられる。また、実験を繰り返すごとに曲線が上方にシフトしているがこれも $\gamma$ 線を照射したことによる水質が変化したことが影響しているのではないかと考えられる。常温冷却後の水質検査をパックテスト（共立理化学研究所製）にて行ったが、鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ )は 50 ppb 以下、塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )は 0~2 ppm、ニッケルイオン( $\text{Ni}^{2+}$ )は 500 ppb 以下となっており、試験前の水質と顕著な差異は見られなかった。この照射履歴の影響については最終年度に追加検討する。

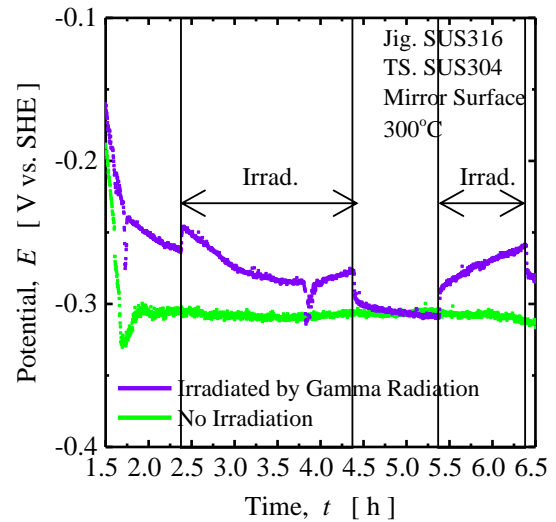


Figure 10. Effect of  $\gamma$ -ray irradiation on corrosion potential of SUS304 at 300°C.

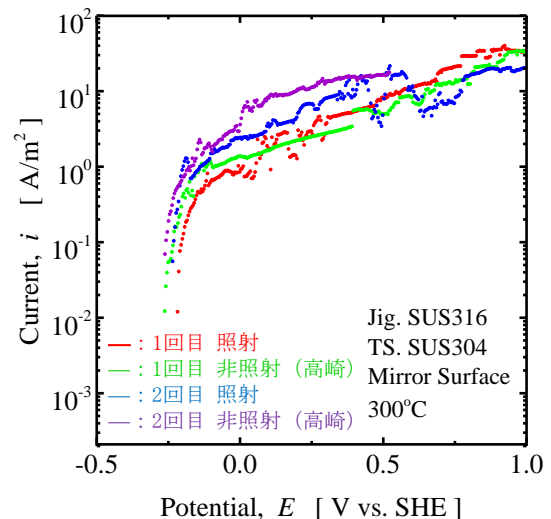


Figure 11. Polarization curves of SUS304 at 300°C before and after  $\gamma$ -ray irradiation.

[17003]

#### 4. まとめ

- (1)  $\gamma$  線照射前後の金属材料を試験片として濡れ性計測実験を行い、常温から 300°C までの高温高压下の SUS304、PNC1520 そして超臨界圧状態で表面酸化処理を行った試験片の濡れ性計測実験を実施した。低温領域では RISA 効果が現れているのに対して、高温領域においては顕著な差異は見られなかった。しかし、高温領域において SUS304 を用いたほうが PNC1520 を用いた場合より若干の RISA 効果が確認できた。また、 $\gamma$  線の単純照射に比べ厚い酸化金属被膜を形成してから照射の方が濡れ性向上の割合は高く、RISA のメカニズムと定性的に一致した。今後は、再現性を確認するとともに、酸化膜の厚さや形状と合わせて評価を行う。
- (2)  $\gamma$  線照射環境において高温高压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した。また、 $\gamma$  線照射環境下の金属材料の腐食電位及び分極特性を計測する予備実験を行った。予備実験の結果、腐食電位は照射を開始した直後に電位が 30 mV ほど貴にシフトし、その後、積算照射量の増加に伴って徐々に増加する傾向を示した。分極についても照射実験の繰り返しにより、電流密度が徐々に増加する傾向が確認された。これらの結果は、主として放射線分解により水質が変化したことによると考えられ、次年度にこの照射履歴の影響について追加検討する。また、RISA 効果は試験片表面の酸化膜の有無により鋭敏に変化することが確認されている。したがって次年度は、超臨界圧下において酸化膜を形成させた試験片を用いて、放射線照射前後の電気化学計測を

実施する。

本研究は、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（平成 27 年度～平成 30 年度）採択課題「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」の一環として実施された。

#### 参考文献

- [1] 鹿野文寿, 土屋由美子, 斎藤宣久, 大川雅弘, 超臨界圧水冷却炉の材料開発, 東芝レビュー, Vol. 59, No. 12, pp. 60-63, 2004.
- [2] 岡芳明, Super fast reactor R&D projects in Japan, Proceedings of 19th International Conference on Nuclear Engineering, pp. 430-434, 2011.
- [3] 賞雅寛而, 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, Vol. 45, No. 2, pp. 112-117, 2003.
- [4] 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, Vol. 49, No. 1, pp. 45-50, 2007.
- [5] 賞雅寛而, 放射線誘起表面活性による濡れ性の機構とその制御, 伝熱, Vol. 46, No. 194, pp. 28-33, 2007.
- [6] Y. Sibamoto, T. Yonomoto, H. Nakamura, Y. Kukita, In-pile Experiment in JMTR on the Radiation Induced Surface Activation (RISA) Effect on Flow-boiling Heat Transfer, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 44, No. 2, pp. 183-193, 2007.
- [7] 波津久達也, 廣瀬由典, 林司, Anthony G. Pollman, 福原豊, 賞雅寛而, 高温高压下の表面濡れ性に及ぼす放射線照射の影響, 日本機械学会論文集 (B 編), 第 75 巻第 758 号, pp. 1911-1916, 2009.