

[18017]

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^{#A)}, 井原智則^{A)}, 田口涼太^{A)}, Wilson Susanto^{A)}, 師岡慎一^{B)}, 阿部弘亨^{C)}, 叶野翔^{C)}, 岡本孝司^{C)}
Tatsuya Hazuku^{#A)}, Tomonori Ihara^{A)}, Ryota Taguchi^{A)}, Wilson Susanto^{A)}, Shinichi Morooka^{B)},
Hiroaki Abe^{C)}, Sho Kano^{C)}, Koji Okamoto^{C)}
^{A)} Tokyo University of Marine Science and Technology
^{B)} Waseda University, ^{C)} The University of Tokyo

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, the 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 aimed at evaluating the possibility of RISA effects enhancing surface wettability and electrochemical characteristics of various metals with oxide film under high-temperature and pressure conditions. Two kinds of experiments were performed. In the first experiment, the contact angles of a liquid droplet on the metal before and after 60-Co gamma-ray irradiation were compared under the temperatures up to 290 °C at a pressure of 12 MPa. 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. 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. The second experiment was conducted to evaluate the effect of gamma-ray irradiation on the corrosion potential of SUS304 specimens under the temperatures ranging from 250 °C to 350 °C and pressures ranging from 4 MPa to 16.5 MPa. It was confirmed that the corrosion potentials of the specimen with an oxide film which was formed during gamma-ray irradiation in high-temperature and pressure conditions had a characteristic of representative n-type semiconductor and was drastically decreased just after starting gamma-ray irradiation. This result reveals first the possibility of corrosion mitigation of the stainless steel due to RISA even under subcritical water conditions, which has never been confirmed in the previous study.

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（Supercritical water-cooled reactor, 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^[1,2]。

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る^[3-6]。

本研究は、SCWR における RISA の出現可能性を評価するという新しい基礎研究であり、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) 超臨界水条件（以下、SCW 条件）における RISA 材料の電気化学特性に関する研究、(2) SCW 条件における RISA 材料の表面特性に関する研究、及び(3) 亜臨界水条件における 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である。平成 29 年度原子力機構施設利用共同研究においては、圧力 14 MPa、温度 300℃までの雰囲気下で、γ線照射前後の金属材料表面の液滴接触角を計測し、高温高圧下の RISA による濡れ性の向上を確認した。また、温度 300℃の飽和純水中において、γ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。

平成 30 年度は、引き続き、高温高圧下における 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基礎実験を実施した。

2. 高温高圧下における金属材料の濡れ性及びγ線照射の影響

SCWR においては、中・大規模の冷却材喪失事故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

[#]hazuku@kaiyodai.ac.jp

[18017]

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。そこで、本研究では、 γ 線照射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。

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 で取得し、画像解析によって濡れ性の指標となる試験片上の液滴接触角を計測した。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おり、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。ただし、今回の試験では γ 線の照射は試験前の大気条件で実施している。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。

試験片には、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。また、試験片の状態を、①非照射、② γ 線照射、③SCW 酸化処理+ γ 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。試験片表面の酸化処理は、洗浄した試験片を SCW 条件下（温度

380℃、圧力 22 MPa）に約 2 週間保持して行われた。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 μm 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 Fig. 2 に示す。

γ 線照射には、量子科学技術研究開発機構 (National institutes for quantum and radiological science and technology, QST) の高崎量子応用研究所の ^{60}Co γ 線照射装置を用いた。 γ 線の線量率は約 10 kGy/hr、積算線量は最大 1000 kGy である。

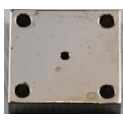
Materials	Normal	Oxidized
SUS304		
PNC1520		

Figure 2. Photo of specimens.

2.2 実験結果と考察

Fig. 3(a),(b)に、SUS304、PNC1520 の各試験片について、非照射試験片と γ 線照射後試験片の接触角の測定値を比較した結果を示す。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。図より、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、温度の上昇に伴い、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る。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と推測される。

Fig. 4(a),(b)は、非照射条件、SCW 酸化処理（非照射）、 γ 線照射、SCW 酸化処理+ γ 線照射の各条件の接触角を材料ごとに比較した結果である。図(a),(b)はそれぞれ温度が常温 (20℃)、290℃の結果である。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顕著ではない。これらの結果は平成 29 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。

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

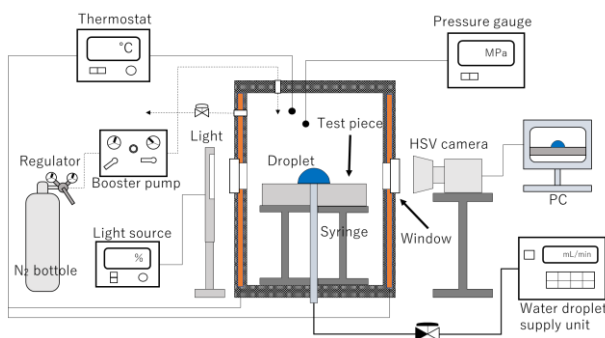
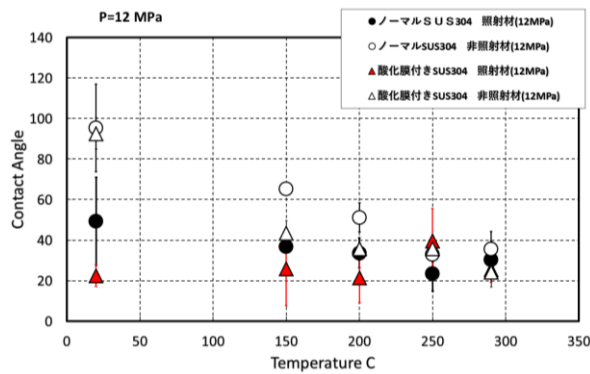
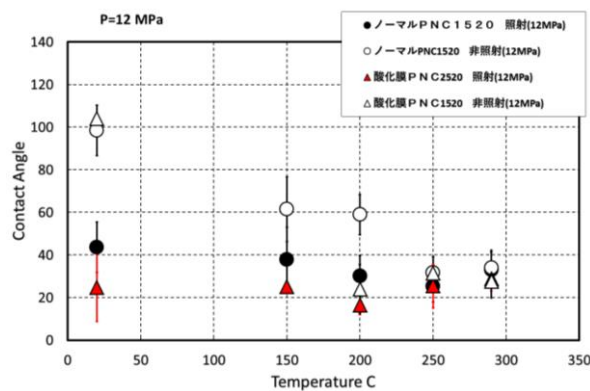


Figure 1. Apparatus for wettability measurement.

[18017]

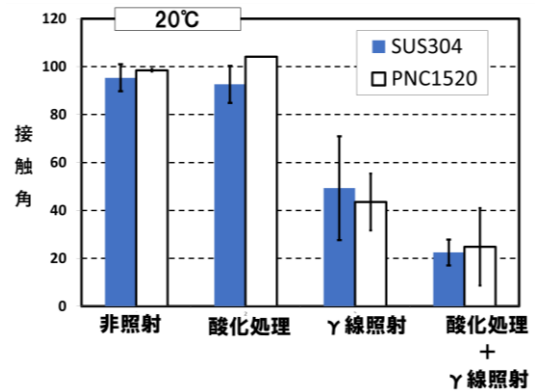


(a) SUS304

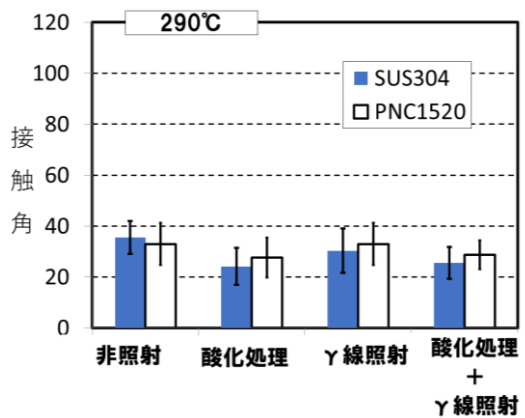


(b) PNC1520

Figure 3. Temperature dependence of droplet contact angles on various specimens.



(a) 20°C



(b) 290°C

Figure 4. Effects of specimen types on surface wettabilities before and after gamma-ray irradiation.

起電子が少なく、 γ 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、 γ 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。

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 γ 線照射の影響

これまでに沸騰水型軽水炉 (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°C (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°C・7.2 MPa) においても十分に評価されていない^[4,7,8]。

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。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、 γ 線照射の影響ならびに温度 300°C (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

[18017]

たジルコニア溶射材の各試験片を対象に、 ^{60}Co γ 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）の高温高压水中において計測し、RISA 効果の出現有無を評価した。

3.1 電気化学計測実験装置及び実験方法

Fig. 5 に実験装置の概要図を示す。本研究では、温度 350℃ の水中において金属材料の電気化学測定が可能な円筒ルツボ型静置式オートクレーブを用いた実験装置を整備した。圧力容器はステンレス SUS316 製であり、設計最高温度 360℃、設計最高圧力 22 MPa、内容量は約 0.85 L である。加熱装置はニクロム線が埋め込まれたセラミックスバンドヒータであり、PID プログラム制御電流出力型の温度調節装置により所定の温度に設定される。試験片の基材は SUS304 であり、SUS316 製ロッドの表面を PTFE チューブで被覆したリード線を介してポテンシオスタット（北斗電工製：HZ-7000）へ通じる。参照電極はオートクレーブ外部に設置しており、冷却ラインで参照電極および作用極の温度を 20℃ にコントロールしている。

電気化学測定法では、電極セルに外部電源から電圧などを加えるため、電極は最低 2 本必要である。しかし、2 電極方式では作用電極（試験体）の絶対電位を正確に測定できないため、第 3 の電極である参照電極が必要になる。また、参照電極は測定中の電位の基準となるため、測定中に外的な要因によって電位変動があまり起こらず、さらに取り扱いが容易なことが参照電極の条件として重要である。

今回の試験では参照電極に銀—塩化銀電極を使用した。この電極は銀線上に塩化銀層を形成したものを塩化カリウム溶液に浸して用いる。陽、陰イオンの移動度が異なると液間電位差が発生するため、その液間電位差を発生させないように移動度の等しい塩化カリウムを使用している。銀—塩化銀電極の特徴として、電位は溶液の pH に依存しない、電位の再現性が高い、高温環境でも安定して使用することが出来るといった点がある^[4,8-10]。

参照電極を高温高压水中で使用した場合に最も問

題となるのは、電極が短時間で劣化し、再現性を失うことである。本試験ではこれの点を考慮し、参照電極をオートクレーブ外に取り付ける外部参照電極方式を採用している。この型の利点として、参照電極が冷却ラインで冷却されているため、オートクレーブ内の温度に影響されることがなく、高い再現性及び高精度な電位を測定することができる。参照電極はオートクレーブの外にあり、冷却水で常温に保持されている。そして電極に通じる管はオートクレーブ内部に導かれ接水している。そのため、オートクレーブ内部と外部に突出している参照電極の塩化カリウム水溶液の温度差による熱液絡電位が存在するため、それを含めて補正する必要がある。本実験では、この温度勾配の影響を考慮した以下の Macdonald らの式に基づき、測定した見かけの電位 (E_{obs}) を標準水素電位 (E_{SHE}) に換算した^[11]。

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{obs}} + A \quad (1)$$

$$A = 0.2866 - 0.001(T - T_r) + 1.745 \times 10^{-7}(T - T_r)^2 - 3.03 \times 10^{-9}(T - T_r)^3 \quad (2)$$

ここで、 A は補正值、 T は圧力容器内水温、 T_r は参照電極内温度である。

試験片を SUS316 製ロッドに PTFE チューブで被覆を施したリード線に取り付け、これをオートクレーブ内に設置した。試験水には純水を用いており、水量を昇温開始直後から試験片や外部参照電極へとつながる接液管、熱電対まで水面が達して、かつオートクレーブ容器内容量 850 mL を超えないように決定した。オートクレーブ容器を閉じた後、高純度アルゴンガスを純水中に吹き込み（流量 300 mL/min, 吹き込み時間 30 min）、溶液中の溶存酸素量を 50 ppb 程度まで低減させた。オートクレーブ容器内温度を 3℃/min で昇温させ、所定の温度（250℃, 300℃, 350℃）に設定後、試験片の電気化学計測（腐食電位の計測）を行った。

本実験では、寸法が縦 16 mm×横 16 mm×厚さ 3 mm と縦 8 mm×横 16 mm×厚さ 3 mm の 2 種類の試験片を用いた。基材の材質は SUS304 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。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。

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。Fig. 6 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

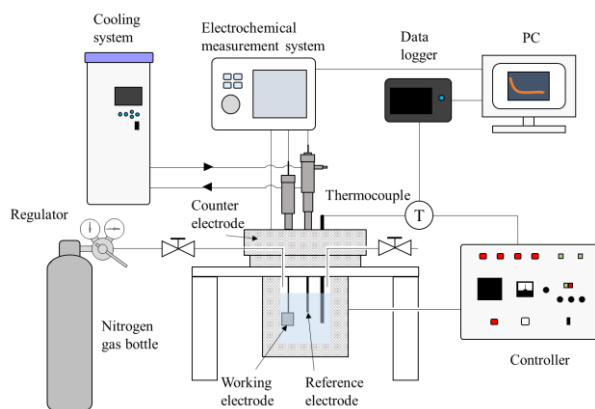


Figure 5. Apparatus for electrochemical measurements.

[18017]

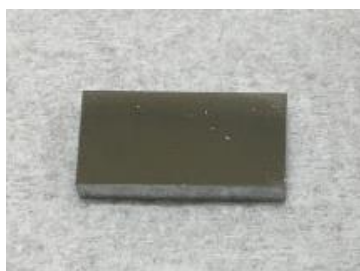


Figure 6. SUS304.



Figure 7. SUS304 with SCW oxide film.



Figure 8. SUS304 with ZrO_2 film.

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。Fig. 7 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^[7]、SUS304 の基材表面に厚さ約 100 μm の Ni-Cr 中間層を施した上に厚さ 300 μm のジルコニアを溶射した (Fig. 8)。溶射にはトーカロ株式会社の APS (Atmospheric Plasma Spraying) 溶射法を用いた。

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 (Fig. 9)。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

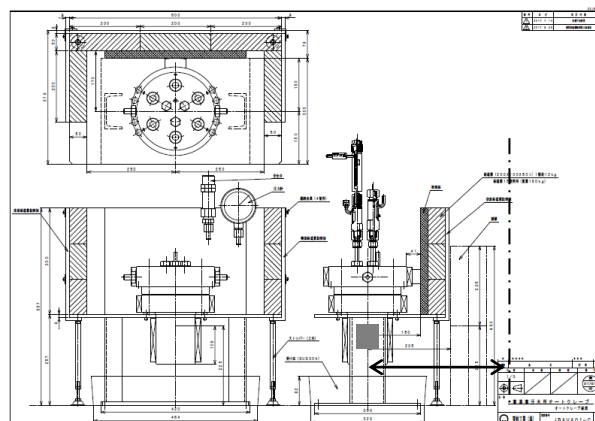


Figure 9. Drawing of apparatus used in gamma-ray irradiation facility.

源をプール水中から遠隔で上昇、下降させることにより、 γ 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) までの高温高压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压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、高温高压水中に浸漬後、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、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) の各高温高压水中に浸漬後、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) 以上の高温高压水中でかつ 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。

3.2 電気化学特性に及ぼす γ 線照射の影響

1) 短時間浸漬実験

Fig. 10 と Fig. 11 に 300℃ (圧力 8.6 MPa) における γ 線照射試験の代表的な結果を示す。図は、

[18017]

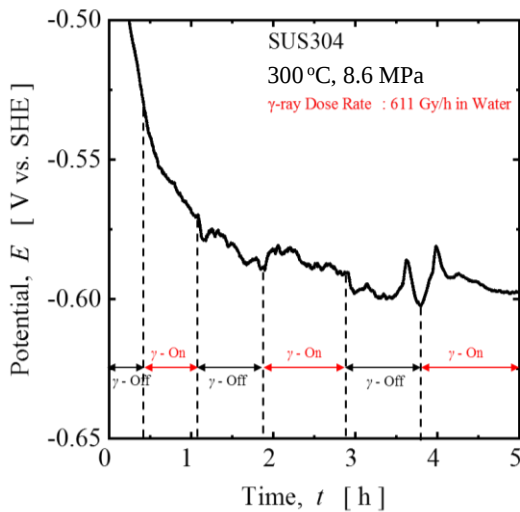


Figure 10. Effect of gamma-ray irradiation on corrosion potential (SUS304, 300°C, 8.6 MPa).

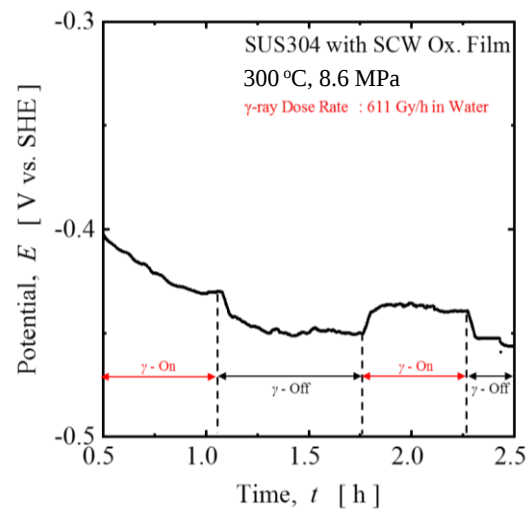


Figure 11. Effect of gamma-ray irradiation on corrosion potential (SUS304 with SCW oxide film, 300°C, 8.6 MPa).

SUS304 材、SCW 酸化被膜材にそれぞれ γ 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 γ -On と γ -Off は、それぞれ γ 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°C (圧力 7.2 MPa) の高温高压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^[7]。本実験において照射した γ 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°C (圧力 5.5 MPa) の高温高压水中 (溶存酸素 200 ppb、溶存水素 20 ppb) において γ 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 γ 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 γ 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に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^[12]。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、高温高压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°C (圧力 4 MPa) から 350°C (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。

Fig. 12 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 -ON) 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 -OFF) 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 -ON により貴化し、 γ -OFF 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く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

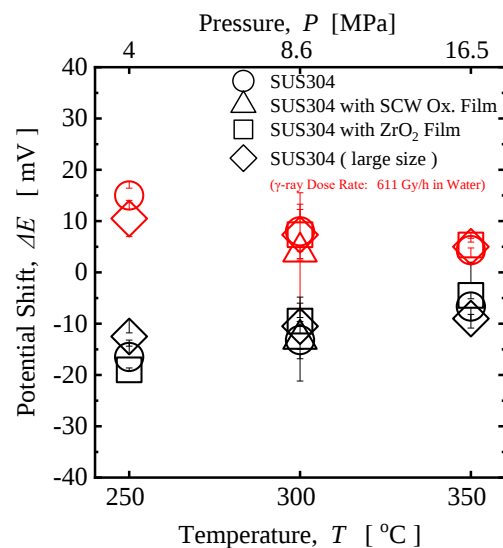


Figure 12. Potential shift of gamma-ray irradiation.

[18017]

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、高温高压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^[13]。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 $6.34 \times 10^{-12}(\text{mol/kg})^2$ 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 $1.84 \times 10^{-16}(\text{mol/kg})^2$ となる^[14]。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^{-23} 程度となる^[14]。

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^[13, 14]。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℃・8.6 MPa）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^[13]。

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）超の高温高压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。

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）の高温高压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。Fig. 13、Fig. 14 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 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-ON とγ-OFF 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。

Fig. 13 に示す 300℃（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γ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γ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压水中における 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℃（圧力 7.2 MPa）の

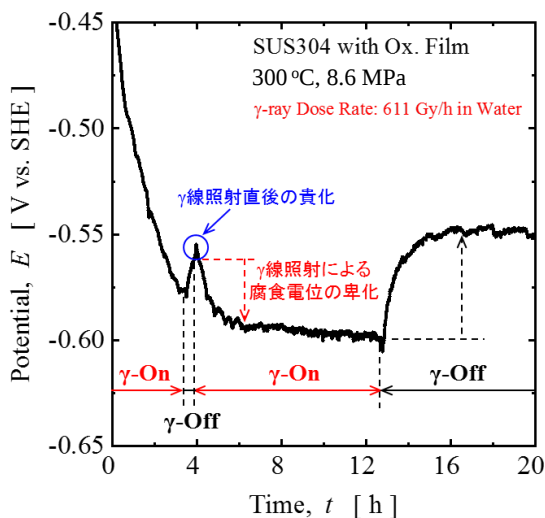


Figure 13. Effect of γ-ray irradiation on corrosion potential (SUS304 with oxide film, 300℃, 8.6 MPa).

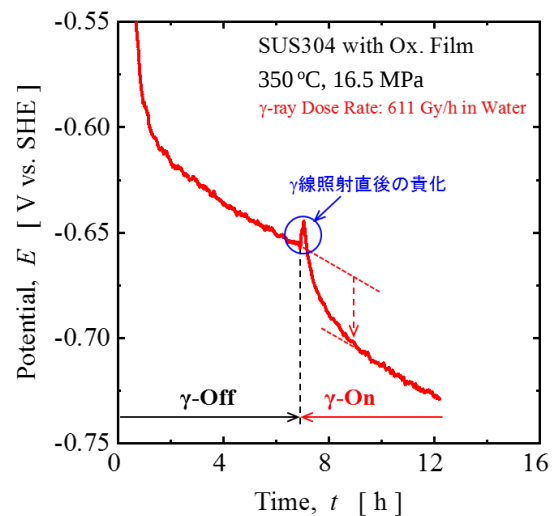


Figure 14. Effect of γ-ray irradiation on corrosion potential (SUS304 with oxide film, 350℃, 16.5 MPa).

[18017]

高温高压水中（溶存酸素 50～300 ppb）に浸漬し、UV 照射（254 nm, 4300 mW/m²）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[15]。

350℃（圧力 16.5 MPa）の結果（Fig. 14）に着目すると、 γ 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、 γ 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ตอบสนอง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、 γ 線照射下でかつ 300℃（圧力 8.6 MPa）から 350℃（圧力 16.5 MPa）の高温高压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。

4. まとめ

1) γ 線照射前後の金属材料の濡れ性計測

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た。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濡れ性が向上するため、RISA 効果は常温に比較して顕著に現われない。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。

2) 電気化学特性に及ぼす γ 線照射の影響

250℃（圧力 4 MPa）から 350℃（圧力 16.5 MPa）までの高温高压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。

300℃（圧力 8.6 MPa）、350℃（圧力 16.5 MPa）の高温高压水中に長時間浸漬し、表面の不動態化の過程において γ 線を照射した SUS304 材では、 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）までの高温高压水中において 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。

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] 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.
- [8] 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).
- [9] 革新的実用原子力技術開発費補助事業平成 18 年度成果報告書概要版, 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 (2007).
- [10] 王雨辰, 高温高压下における金属材料の電気化学特性の計測, 東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科海洋システム工学専攻 修士学位論文 (2017).
- [11] D. D. Macdonald, A. C. Scott, P. Wentrick, External reference electrodes for use in high temperature aqueous systems, J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology, 126-6, 908-911 (1979).
- [12] 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).
- [13] 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, 铸造工学, 78-4, 181-186 (2006).
- [14] 水野孝之, 超臨界水の物性と活用, Zairyo-to-Kankyo, 47, 298-305 (1998).
- [15] T.K. Yeh, Y.J. Huang, M.Ya. Wang, C.H. Tsai, Hydrotreatment of TiO₂ on Type 304 stainless steels for corrosion mitigation in high temperature pure water, Nucl. Eng. Des., 254, 228-236 (2013).