

令和 5 年 5 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05003

研究課題名(和文)放射線照射下の表面励起効果による腐食促進機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of corrosion acceleration mechanism by surface excitation effect under gamma rays

研究代表者

井岡 郁夫 (IOKA, Ikuo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：10354804

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉内の炉内材料の腐食機構解明では、独自に、「表面励起効果」に着目した「新しい腐食促進モデル」を提案する。「表面励起効果起因のイオン種の増加量」から、原子炉内の腐食促進機構の解明を定量的に行うことを目的とする。「表面励起効果」の検証は、Co-60照射下で、「水-Zr系」及び「水-Pt系」から発生する水素ガスと酸素ガスを測定することで実施する。その結果は、Zr及びPtでは8000ppm程度の水素発生が見られた。表面励起効果は確認できたが、材質の違いによる表面励起効果は明瞭には確認できなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々は、原子炉内の炉内材料の腐食機構解明を行うために、表面励起効果に注目した「新しい腐食促進モデル」を提案してきている。「表面励起効果」の検証は、「水-Zr系」及び「水-Pt系」から発生する水素ガスの発生が確認できた。しかしながら、材質の違いによる表面励起効果は、明瞭には確認できていない。提案している「新しい腐食促進モデル」を発展させることは、原子炉内の炉内材料の複雑な腐食機構解明に貢献できるものである。

研究成果の概要(英文)：For the elucidation of the corrosion mechanism of the materials inside the reactor, we propose a unique "new corrosion promotion model" focusing on the "surface excitation effect". The purpose of this study is to quantitatively elucidate the corrosion acceleration mechanism in nuclear reactors from the "increased amount of ion species caused by surface excitation effect". The "surface excitation effect" is verified by measuring hydrogen gas and oxygen gas generated from "water-Zr system" and "water-Pt system" under Co-60 irradiation. As a result, about 8000ppm hydrogen generation was observed in Zr and Pt. Although the surface excitation effect could be confirmed, the surface excitation effect due to the difference in materials could not be clearly confirmed.

研究分野：材料科学

キーワード：放射線励起

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

原子力プラントの炉内材料に使用されているステンレス鋼、Ni 基合金、Zr 系合金などは、放射線照射場のため、それらの腐食促進の支配因子として、水/水蒸気の放射線分解から算出されるイオン種量が重要となる。一般的に、水/水蒸気の放射線分解による材料の腐食では、酸素による「酸化膜成長」と、「水素のバルク内への拡散・浸透」の同時進行が特徴である。

従来モデルは次の通りである。炉内環境では、放射線照射によって、水/水蒸気が放射線分解し、 $H^+$ 、 $OH^-$ 、 $O$ が多量に生じる（一般にG値として評価されている）。酸素起因のイオン種は、極めて活性であるため、反応において、高酸素ポテンシャル条件を想定できる。それらのイオン種の生成により、「反応環境が高酸素ポテンシャル条件となり、腐食が促進される」というものであった。確かに、「非放射線照射場と比較して、放射線照射場では、腐食が促進する」という事象は、このG値起因の腐食モデルで説明できるが、「放射線照射場の腐食量は、さらに一桁以上大きい」という事象は、全く説明できない。すなわち、放射線照射場の腐食量を理解するためには、水/水蒸気の放射線分解で生じるイオン種量よりも、多量のイオン種（さらに高い酸素ポテンシャル条件）が生成していなくてはならない。そこで、我々は、次のような材料の表面励起効果による腐食促進モデルを提唱する。放射線照射場の材料表面では、光電効果、コンプトン効果、電子対生成によって多量の電子が生成され、それらの電子は、材料表面から放出（電子線の放出）される。このとき、材料表面付近の水/水蒸気は、2種類の照射、すなわち、直接的な放射線照射と材料表面から放出される電子線の照射を受けることになり、高収率でイオン種が生成される。このイオン種が、材料表面と直接的に反応を生じ、腐食反応を促進させるのである。また、材料表面から放出される電子線の放出距離（平均自由行程）は、凝縮系であることから、非常に短く、高収率のイオン種生成領域は、表面から数ミクロン以内の極表面近傍に限定されることに注意しなくてはならない。我々のモデルは、前述した「放射線照射場の腐食量は、さらに一桁以上大きい」という事象を見事に説明することができる。材料表面近傍では、放射線照射によって、材料から放出される電子線も照射に加わるため、一次的な放射線によって生起するイオン種量（G値）よりも、高濃度のイオン種量が極表面近傍のみに存在でき、腐食促進に大きく寄与することができる。これまでの我々の研究では、放射線照射下で、材料表面近傍では、水の分解反応が高まり、 $H^+$ 、 $OH^-$ の生成量が約10倍に増加することを突き止めた。本件では、この成果を基にして、「表面励起起因」の「新しい腐食モデル」をさらに発展させる。

### 2. 研究の目的

本件の目的は、我々が提案する「表面励起起因」の新しい反応モデルを展開し、炉内材料の腐食機構を定量的に明らかにすることである。現在、国内外で実施されている放射線照射場の材料の腐食促進機構の解明は、放射線場特有のG値を用いて行われている。しかし、このG値は、無限空間を想定して算出された値であるため、腐食で重要となる材料表面近傍の影響が全く考慮されていない。そのため、G値を用いて解析された腐食量は、全く実験値と一致しない。我々の研究の独自性は、上述して来た表面励起効果起因の新しい反応モデルを提唱していることであり、従来の考え方との大きな違いは、材料表面で多量のイオン種の影響を考慮していることにある。材料表面では、「表面励起効果」により、水の解離度が増大し、 $H^+$ 、 $OH^-$ のイオン種が多量に生成する。創造性は、「表面励起効果」の観点から、炉内環境下での一桁以上高い腐食速度を明らかにすることである。予想される成果は、極表面近傍では、多量のイオン種の生成が可能（高いG値）であり、放射線照射場の腐食促進機構解明に大きく貢献できる。この研究の意義は、今後の原子力材料の安全性評価に大きく貢献できるものとなる。

### 3. 研究の方法

「表面励起効果」の測定は、Co-60 照射下で In-situ で実施しなければならない。しかし、電子機器類は、Co-60 照射により故障するため、その照射下では使用できない。そこで、これまでの研究で、Co-60 照射下で正常作動が保証されている pH 法と電気伝導率法を採用する。

具体的には、Co-60 照射下（10kGy/h）で、水の放射線分解による水の解離度を水素イオン濃度（pH）で評価する。その pH 測定と同時に、電気伝導率と酸化還元電位を測定する。

また、放射線照射下での材質の違いによる表面励起効果を調べる。具体的には、原子力燃料被覆管材のベース金属である Zr 材を用いて、水を入れたバイアル瓶にそれを入れて、Co-60 照射を約 24 時間実施する。その比較材として Pt を用いた。その後、バイアル瓶内の気相中のガスを分取して、ガスクロマトグラフィーで  $H_2$  と  $O_2$  の濃度を測定する。なお、Zr 材は、原子炉環境下を想定するとその表面には、 $ZrO_2$  の酸化皮膜が形成されていることから、Zr 材を大気酸化させて、 $ZrO_2$  皮膜を形成させた。

### 4. 研究成果

Co-60 照射下での水の pH、電気伝導率、酸化還元電位の時間変化を図 1 に示す。照射前では、水の pH、電気伝導率（CD）、酸化還元電位（ORV）は、以下の通りである。pH は pH=5.5 程度と弱

酸性を示しているが、これは、大気中の炭酸ガスの溶解によるものである。CDは、100uS/m程度である。ORVは、350mV程度である。照射中では、pH=5.2程度、CD=170uS/m程度、ORV=180mV程度となった。pHは、照射前と比較して、 $\Delta$ pH=0.3程度低下しており、水の放射線分解により、H<sup>+</sup>が増加したものと考えられる。CDは、照射前と比較して、 $\Delta$ CD=70uS/m程度増加し、照射中の水の解離度が増加したものと考えられる。ORVは、照射前と比較して、 $\Delta$ ORV=170mV程度低下している。これまでの実験から、水素ガス曝気を行うと、ORVが大きく低下することがわかっており、H<sup>+</sup>が増加したものと考えられる。照射後のpH、CD、ORVでは、pH、ORVについては、照射前の値に戻るような傾向が見られている。一方、CDについては、照射中の値の状態が続いており、その原因を検討中である。

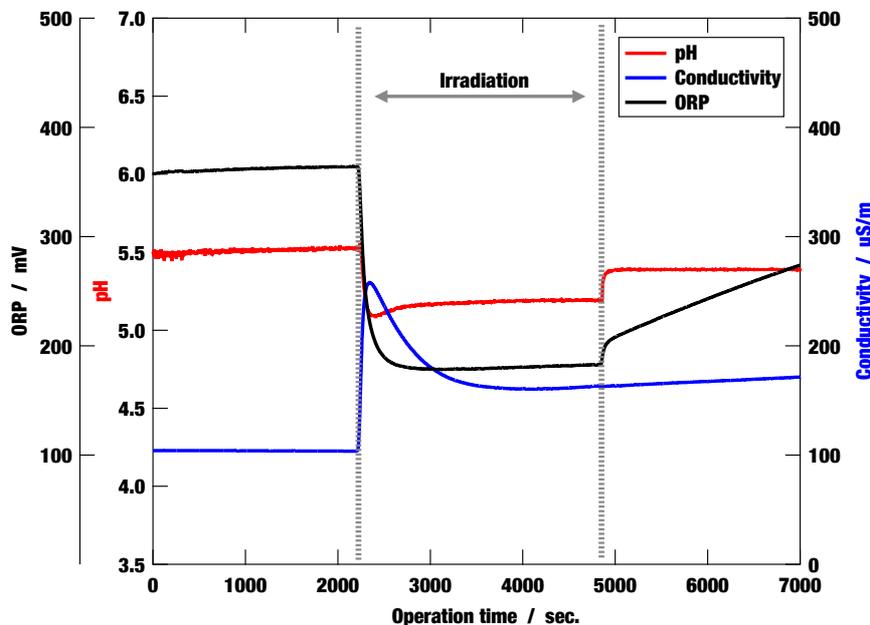


図1. pH、電気伝導率、ORVの時間変化

次に、バイアル瓶内に水を入れ、Zr材（水-Zr系）あるいはPt材（水-Pt系）を入れた時の気相中の放出されたガス成分のH<sub>2</sub>の濃度をガスクロマトグラフィーで測定した結果を図2に示す。なお、N<sub>2</sub>成分も検出されており、大気中のO<sub>2</sub>の混入が疑われるため、O<sub>2</sub>成分は評価できなかった。

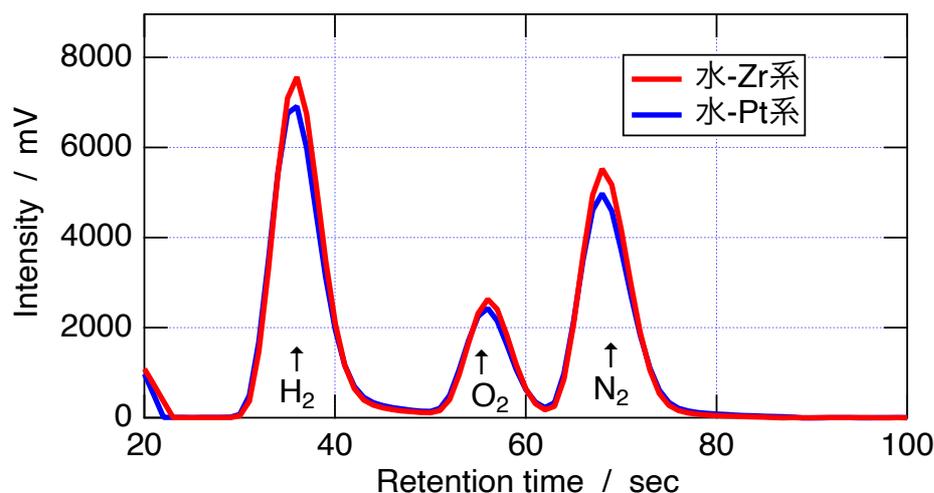


図2. 「水-Zr系」及び「水-Pt系」の分析結果

水素濃度評価結果を表1に示す。「水-Zr系」及び「水-Pt系」ともに、水素濃度は、約8000ppmであった。

表 1. 水素濃度評価結果

	水-Zr 系	水-Pt 系
水素濃度 / ppm	8848	8482

本研究から、放射線照射下で水の放射線分解が確認できた。表面励起効果はあるが、金属の材質の違いによる表面励起効果の違いは、明瞭には確認できなかった。これらの結果を基に、今後の研究に繋げる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H.Ogawa, I.Ioka	4. 巻 QST-M-29
2. 論文標題 Investigation of dominant factors accelerating corrosion under gamma-ray irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 QST Takasaki Annual Report 2019	6. 最初と最後の頁 71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小河 浩晃  (Ogawa Hiroaki)  (10414559)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職     (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関