

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15475

研究課題名（和文）固液界面制御による濡れ性評価手法の高度化

研究課題名（英文）Advancement of wettability evaluation technique due to the solid-liquid interface controlling

研究代表者

叶野 翔（Kano, Sho）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任研究員

研究者番号：00742199

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：材料の濡れ性は、固体/液体界面での物理的、化学的相互作用であり、原子炉においては熱変換効率等の伝熱特性の制御因子として、重点研究テーマに位置づけられる。本研究では、放射線誘発表面活性(RISA)効果を活用した原子力材料の濡れ性の向上を研究目的とし、高温、高圧、および高照射線量環境下での材料の濡れ性予測を試みる。本研究取組を通し、材料の濡れ性はUV、照射によって改善し、この挙動は、試料表面への疎水基/親水基の吸着によって支配される。また、重イオンビーム照射では材料の物理的/化学的特性の変化することを明らかにした。これらの知見は、RISA効果に基づく機能性材料開発のガイドラインに資する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

RISA効果による材料表面改質は炉内環境中での材料の防食特性の向上にの有効手段である。本研究では、照射による酸化被膜自身の材料物性変化を明らかにした。ここで得られた知見は、材料防食制御の一助となる科学的エビデンスであるが、同時に、RISA効果による効果的な防食特性の制御に向けて照射下での更なる材料応答の理解が必要であることを示唆している。今後は、動的な濡れ性と微細組織特徴との相関等に関する評価を展開し、材料学的な腐食特性の評価に留まらず、電熱特性やCHF等のプラント工学の発展に向けた研究開発につなげる計画としている。

研究成果の概要（英文）：The material wettability is controlled by a physical/chemical interaction at a solid and liquid interface and is held as a priority research issue in nuclear plant engineering in that the heat transfer characteristics are improved by increasing material wettability. The aim of the present study is the increment material wettability by utilizing the radiation-induced surface activity (RISA) effect and will be predicted the wettability of nuclear materials under high temperature, high pressure, and high irradiation-dose environments. As a result, the wettability of the material was improved by UV and irradiation, this behavior was governed by the adsorption of a hydrophobic and hydrophilic molecule on the specimen surface. In addition, the change in the physical/chemical properties of the oxide layer due to the heavy-ion beam irradiation was observed. These findings will be contributed as a guideline for the development of functional materials based on the RISA effect.

研究分野：金属材料、材料照射、照射損傷

キーワード：照射損傷 放射線誘起表面活性

1. 研究開始当初の背景

材料の濡れ性は固相と液相との物理的、化学的界面反応であり、原子炉においては熱変換効率等の伝熱特性の制御因子として、重点研究テーマに位置づけられている。材料の濡れ性は固相と液相の界面が関わる界面現象であり、濡れ性の改善に伴い材料の限界濡れ温度、限界熱流速 (CHF)、ライデンフロスト温等の伝熱特性が改善される。固相側における濡れ性の制御因子としては、表面粗さや親水基吸着による表面活性化 (例えば、放射線誘起表面活性 : RISA) が挙げられ、Wenzel の式に代表されるように、その定式化がなされている。ここで、表面粗さは 10^{-7} m スケールの固体と液体との界面現象であるのに対し、表面活性化効果は 10^{-10} m スケールの反応であり、その評価にはワイドスケールな空間分解能における界面現象を対象とする必要がある。近年の走査プローブ顕微鏡 (SPM) 技術の目覚ましい発展により、この機構解明に関わる有力な実験データが報告されており、とりわけ、申請者がこれまでに実施した濡れ性と微細組織との関連評価では^[1]、**図 1**]に示したように、材料表面への親水基や疎水基の化学吸着の様子を可視化、定量化することに成功している^[2]。一方、液相が関わる濡れ性の問題は、粘性や組成等の流動特性であり、例えば、試験温度上昇に伴う濡れ性 (接触角:) の改善は、温度上昇による液相の粘性低下によって説明できると考えられる。

原子力分野における主な興味は燃料部周辺の伝熱特性で、燃料破損を防止するための通常運転時や過渡時における核沸騰から膜沸騰への沸騰遷移が主である。この時、材料 (燃料被覆管) の健全性指標として、材料が経験する最高温度とその継続時間により表現され、CHF 近傍における材料の伝熱特性に関する知見が重要視されている。さらに、CHF 以上の高温 (ドライアウト) 域は、複雑現象であることから機構論的な予測モデルも未だ存在していない。この要因としては、液滴と固相との直接接触、すなわち、リウエット現象による熱伝達に関する理解不足が挙げられる。これまでの先行研究より、リウエットに材料の濡れ性が関与することが確認されているが、高温下における液滴と固相の濡れは高速反応で (ミリ~マイクロ秒) 尚且つ、液滴の流動条件にでも挙動が変化することから、空間的、時間的スケールを十分に評価できる実験手法が存在しなかったことが、現象理解を遅れていたと考えられる。つまり、高温下における液滴の動的濡れ性に関する更なる機構論的理解が必要と言える。

上述のように、分析技術の発達により、微細組織学的な空間分解能の問題は十分に解決されてきているが、高温下における液滴の高速反応の理解には更なる評価が必要で、特に、炉内の極限環境を対象にした評価では、照射影響についても考慮する必要がある。一方で、濡れ性への各要素影響を系統的に明らかにすることで、この理解に迫る研究取組も考えられる。

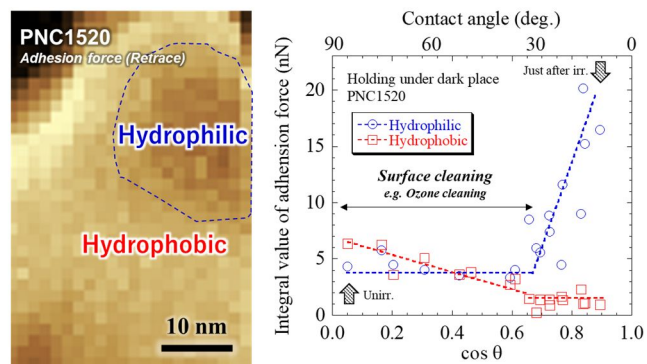


図 1 材料表面への親水基や疎水基の化学吸着の様子。UV 照射した PNC1520 材の SPM による付着力分布の二次元マップと親水基、疎水基の化学吸着量と接触角の関係。

2. 研究の目的

これらより、本研究では、液相の流体問題と固相の材料問題を分離評価、制御することで、高温、高圧、高照射環境下における濡れ性の予測と材料の伝熱特性の改善を研究目的とする。ここでは、液相側での粘弾性変化やラジオリシス、固相側における表面構造や表面活性化効果による濡れ性について系統的調査を通し、極限環境下における材料の濡れ性を科学する。

3. 研究の方法^[3]

供試材として Fe-8Cr 系の Fe 基材料を使用した。なお、ここでは、流れ加速腐食 (FAC) 試験機において材料表面に酸化被膜を成膜し、その後、炉内環境下での酸化被膜の特徴を模擬するため、高温下でのイオン照射を実施し、酸化被膜に照射欠陥を導入した。また、照射前後での試料の微視的な組織変化を電子顕微鏡観察、X 線回折、ラマン分光によって評価した。

4. 研究成果^[3]

照射前の微細組織観察によって、当該腐食試験によって金属材料表面に $1.5 \mu\text{m}$ の酸化被膜が形成している様子が確認された。また、この定性分析より、酸化被膜の主要な構成物質がスピネル型酸化物 (FeCr_2O_4) であって、当該微細組織では、Fe-Cr 系合金における防食皮膜であるクロミア (Cr_2O_3) の形成は確認されなかった。これは、Cr は 0 との化学結合性の富む元素であり、スタティカルな腐食試験では、酸化被膜表面側に Cr_2O_3 が形成し、この Cr_2O_3 が金属母相部への水や酸素の拡散を抑制することで、腐食特性が向上する。しかし、FAC 条件下では、酸化被膜表面での流体効果によって皮膜から液相へのイオンの流入が加速し、また、試験中に酸化被膜の剥離が生じる。このことから、FAC はスタティカルな腐食試験に比べ、材料の減肉が生じ易く、それ故、酸化被膜表面側での Cr_2O_3 の形成が起こらなかったと理解される。なお、**図 2**]に未照射材の

XRD 分析結果を示す。ここでは、X 線の入射角度を制御することによって、材料の厚さ方向に形成される酸化相の同定を行った。この結果からも、本研究条件における酸化被膜の主要構成物質が FeCr_2O_4 であることが分かる。また、注目すべき点として、 $\sim 44^\circ$ 付近において $-\text{Fe}$ からの回折ピークが同定され、このピーク強度は X 線の入射角度の増加に伴い増加する傾向にあった。なお、X 線の侵入深さの評価結果より、入射角が $< 5^\circ$ 条件は、酸化被膜内部の微細組織特徴を反映した XRD スペクトラムが得られるため、この結果は、酸化被膜相内に残留母相組織が存在し、これらの存在量が酸化被膜の厚さ方向に変化していることを意味している。

このように、酸化被膜の微細組織特徴が明らかになったことから、当該試料にイオン照射を行い、照射による微細組織特徴変化を評価した。その結果、**図 3** に示したように、照射量に依存して FeCr_2O_4 の格子定数の増加と酸化被膜内に存在する残留母相の減少が確認され、照射によって酸化被膜の微視的特徴が刻々と変化していることが明らかになった。しかし、なぜこのような変化が生じるのかについては、科学的説明性が乏しい。そこで、本研究では、皮膜内の残留母相の減少は FeCr_2O_4 に Fe が吸収されることによって生じた現象、すなわち、 FeCr_2O_4 から Fe_3O_4 への相変態が照射下で生じていると推定し、この仮説の検証のため、 FeCr_2O_4 と Fe_3O_4 の重量比を制御したペレットの微細組織評価を実施した。その結果、 FeCr_2O_4 への Fe_3O_4 添加量の増加に伴って、格子定数が線形的に増加し、尚且つ、未照射材における酸化被膜の格子定数もこの線形関係を満足することが分かった。この結果から、照射材における酸化被膜は主に Fe_3O_4 からなる物質に変化していると推測され、また、ラマン分光分析結果においても、照射によって FeCr_2O_4 から Fe_3O_4 への相変態を示唆している。

これらより、上述の一連の研究取組を通し、炉内環境中での材料の防食特性の向上に対し RISA 効果による材料表面への化学種の付着現象の制御は有効な手立てであると言えるが、炉内環境での使用に対して、照射による膜自身の材料物性等の変化が生じることを明らかにした。そのため、RISA 効果による防食特性を有効に制御するためには更なる材料応答を理解する必要がある。ここで得られた知見は、防食特性の制御の一助となる科学的エビデンスであるが、その実用化に向けては更なる研究開発が必要であると考えている。今後は、動的な濡れ性と微細組織特徴との相関を理解することで、材料学的な腐食特性の評価に留まらず、電熱特性や CHF 等のプラント工学の発展に向けた研究開発につなげる計画としている。

< 引用文献 >

- [1] Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady, Tomonori Ihara, Hazuku Tatsuya, Hiroaki Abe, Investigation of radiation-induced surface activation effect in austenitic stainless

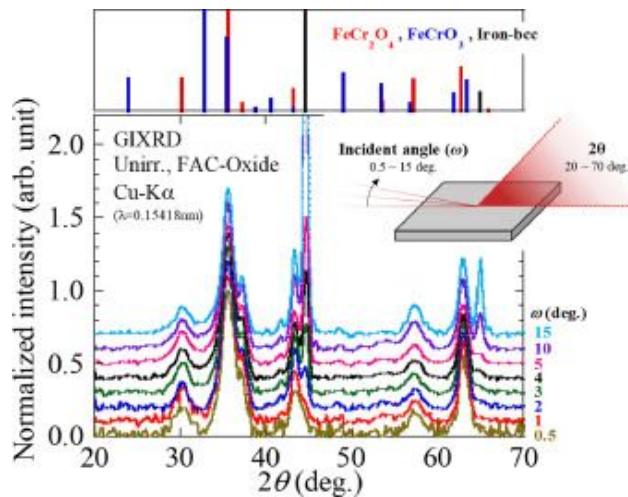


図 2 未照射材の XRD スペクトラム。X 線の入射角度を制御することによって、材料の厚さ方向に形成される酸化相の同定を行った。

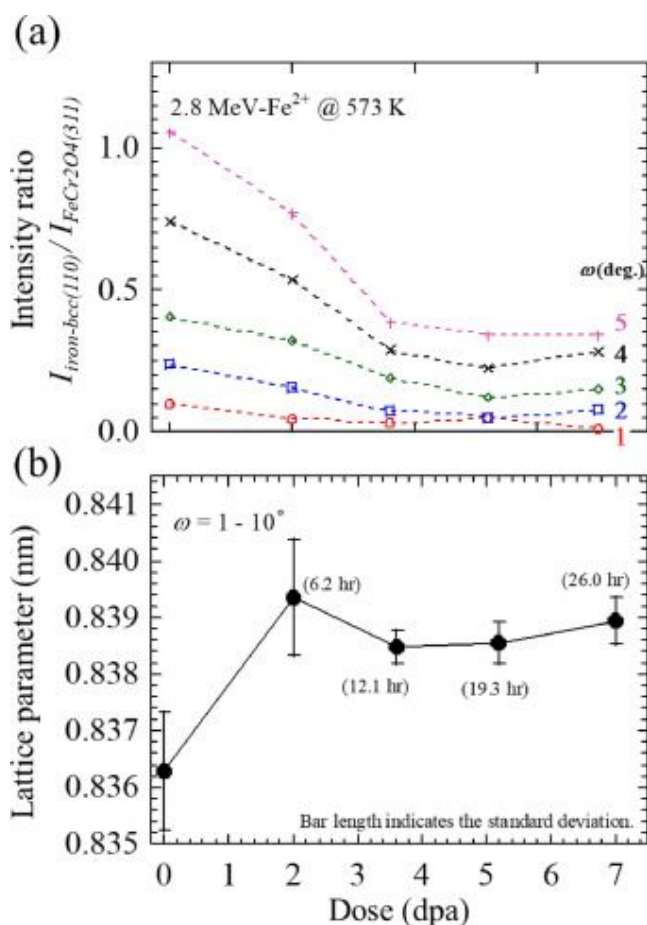


図 3 X 線回折によって FAC 酸化被膜の (a) Fe 基母相と FeCr_2O_4 とのピーク強度比と (b) FeCr_2O_4 格子定数の照射量依存性。

steel under ultraviolet and γ -ray irradiations, Journal of Nuclear Science and Technology, 56 (2019) 300-309.

- [2] Sho Kano, Hui long Yang, John McGrady, Tomonori Ihara, Tatsuya Hazuku, Hiroaki Abe, Wettability Recovery Behavior Governed by Desorption of Hydroxyl Species in Steel, Langmuir, 35 (2019) 6830-6837.
- [3] Sho Kano, Hui long Yang, John McGrady, Motoki Nakajima, Masami Ando, Takashi Nozawa, Hiroaki Abe, Phase decomposition of oxide film of flow accelerated corroded F82H steel under high-temperature iron irradiation, Journal of Nuclear Materials, 563 (2022) 153639.

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 Kano Sho, Yang Huilong, McGrady John, Nakajima Motoki, Ando Masami, Nozawa Takashi, Abe Hiroaki	4. 巻 563
2. 論文標題 Phase decomposition of oxide film of flow accelerated corroded F82H steel under high-temperature iron irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153639 ~ 153639
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2022.153639	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 叶野翔、中島基樹、安堂正巳、野澤貴史、楊会龍、阿部弘亨
2. 発表標題 GIXRDによる F82H鋼酸化 皮膜 の高温照射下安定性
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------