γ 線照射高温水中の SS 41 炭素鋼の腐食挙動と表面組成

作本彰久*, 後藤田正夫*, 堀井雄二**, 金野英隆**, 田村紘基**, 永山政一**

* 日本原子力研究所高崎研究所

** 北海道大学工学部

Surface Composition and Corrosion of SS 41 Carbon Steel in High Temperature Water under γ -ray Irradiation

Akihisa Sakumoto*, Masao Gotoda*, Yuji Horii**, Hidetaka Konno**,
Hiroki Tamura** and Masaichi Nagayama**

*Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,

Japan Atomic Energy Research Institute

**Faculty of Engineering, Hokkaido University

The effect of γ -ray irradiation on the corrosion of SS 41 carbon steel in high temperature water was studied. The average corrosion rate was measured after 48 or 96 hr exposure to distilled water containing different DO (5~700 ppb) at 250°C. The amount of Fe ions in the film and that dissolved in water were separately determined by weight measurement combined with a film dissolution technique. The composition of oxide films was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction. After 48 hr the corrosion rate with γ -ray irradiation was larger than that without irradiation, whereas after 96 hr no detectable difference was observed. By X-ray diffraction the bulk composition of the oxide film was found to be mainly magnetite. XPS showed that γ -ray irradiation forms unknown oxygen compounds, OX, other than O^{2-} and OH^- , and also graphite-like substance on the surface. The intensity of the carbon spectra was three to four times higher when γ -rays were irradiated. It is considered that the mechanism of corrosion under γ -ray irradiation is different from that without γ -ray. The corrosion rate and the surface composition showed no clear relationship with DO in the range examined in this work. It is interesting to note, however, that the average dissolution rate of Fe increases with the amount of OH^- (without γ -rays) or OX (with γ -rays) on the oxide surface.

1. 緒 言

沸騰水型原子炉 (BWR) の一次冷却水系には構造材料として種々の金属および合金が使用されているが、そのうち炭素鋼は最も安価であり、環境条件の比較的穏やかな部分によく用いられている。炭素鋼の腐食速度は比較的大きいが、局部腐食を起こしにくいいため、とくに腐食割れを避ける目的で使用することもある。腐食によって水中に放出された Fe イオンはやがて含水酸化鉄粒子を形成し、同時に他の金属イオンを吸着したり複合酸化物を形成したりする。とくに腐食生成物にコバルトイオン

が吸着すると、炉心において ^{60}Co へと放射化され、これが脱離移動するため炉外の配管系の腐食生成物のたまりやすい場所で放射線レベルが高くなる。このような意味で、炭素鋼の腐食が冷却水の温度、溶存酸素濃度 (DO)、流速、 γ 線の照射によってどのように変化するかを知ることが必要である。

BWR 環境下の炭素酸の腐食に関してはこれまでいくつかの報告があり^{1)~5)}、 $DO \leq 0.1$ ppm の添加により腐食速度が著しく低くなることが見出されている^{1)~4)}。本研究においては、 γ 線照射および非照射の 250°C 蒸留水中で炭素酸の腐食挙動が DO (5~700 ppb) によってどのように変化するかを調べるとともに、炭素鋼上に生成する酸化皮膜の表面組成を X 線光電子分光法 (XPS) によって調べ、腐食挙動と皮膜組成との関連について検討

* 〒370-12 高崎市綿貫町 1233 (1233, Watanukicho, Takasaki, 370-12 Japan)

** 〒060 札幌市北区北十三条西八丁目 (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan)

Table 1 Impurities in SS 41 carbon steel used.

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.009	0.57	0.010	0.010	0.11	0.025	0.036
(%)

Fig. 1 Schematic representation of the experimental apparatus consisting of feed water and autoclave systems. 1 blower, 2 gas inlet, 3 storage tank, 4 DO meter, 5 circulation pump, 6 high pressure injection pump, 7 leak valve, 8 cooler, 9 heat exchanger, 10 preheater, 11 mantle heater, 12 autoclave, 13 ^{60}Co radiation source, 14 γ -ray irradiation cell.

を行った。

2. 実験方法

2.1 試料および水

SS 41 炭素鋼板 (組成は Table 1) を、上部に径 0.3 cm の孔を開けた $4\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ の形に切り出し、使用直前に (1) トルエン脱脂, (2) メタノール洗浄, (3) 水洗, (4) 10% HNO_3 溶液中で 2 min エッチ, (5) 水洗, (6) 20% H_2SO_4 溶液中に 1 min 浸漬, (7) 水洗, (8) エタノール洗浄の順で前処理を行った後、乾燥し秤量した。腐食試験には電導度約 $2\text{ }\mu\text{S/cm}$ の蒸留水を用いた。自動切換装置によってこれに N_2 および空気を交互に送入して溶存酸素濃度を $5\sim 700\text{ ppb}$ の範囲の一定値に保った (Fig. 1)。 γ 線照射下の実験においては、 N_2 および空気かわりに Ar および O_2 を用いた。

2.2 腐食実験

容器は、円筒状オートクレーブ (深さ 20.5 cm, 最大内径 10.4 cm, 内容積およそ 1500 cm^3) で、材質は SUS 316, 内面はチタン被覆を施してある。この反応容器内に炭素鋼のフックを用いて 4 枚の試験片をつり下げた^{*1}。容器および送水系を N_2 または Ar ガスで置換したのち、およそ $0.8\text{ cm}^3/\text{h}$ の速度で DO を調節した蒸留水を注入しつつ外部から加熱した (Fig. 1)。容器の内

*1 フックをポリエチレン管で被覆しても腐食挙動に影響がないことを確認した。

Fig. 2 Principle of weight loss measurement.

Fig. 3 Time-variation in the weight of a corroded specimen in 10% HCl solution (70°C) containing 1% propargyl alcohol. The condition of the corrosion experiment is indicated.

圧はおよそ $5.6 \times 10^6\text{ Pa}$ に保った。試験温度 250°C に到達するのにおよそ 1.6 h 要し、この温度に 48 h または 96 h 保ってこれを腐食時間 (t_{corr}) とした。 t_{corr} 経過ののち容器を 95°C まで約 1 h かけて放冷し、試験片を取出した。それらをろ紙でぬぐって乾燥したのち、3 枚は腐食量の測定に、1 枚は X 線回折および XPS 測定に用いた。

γ 線の照射は日本原子力研究所 (高崎) の ^{60}Co 板状線源 (約 60 kCi) を用いて行った。すなわち、反応容器を照射セルにおさめ (Fig. 1), 容器の温度が所定の値に到達してから ^{60}Co 線源を格納プールからセル内に移し照射を開始した。容器内の線量率は $1.3 \times 10^5\text{ R/h}$, これは前もってガラス線量計により測定した。照射時間は t_{corr} に相等しい。

2.3 腐食量および皮膜量の測定

腐食実験前の試料の重さ W_0 および実験終了後の試料の重さ W_1 を測定し、次いで表面酸化皮膜を除去した後の試料の重量 W_2 を測定する (Fig. 2)。皮膜は、インヒビターとして 1% プロパルギルアルコールを含む 10% HCl 溶液 (70°C) に浸漬することにより除去する。浸漬時間 1, 2, 3, 4 および 5 min 後の重量を順次測定するとたとえば Fig. 3 のようになる。多くの場合、この例のように 1 min 以内に皮膜の溶解が完了する。Fig. 3 の曲線を時間ゼロまで補外すると $W_1 - W_2 (= W_{\text{ox}})$ の正確な値がえられ、 W_2 の値を決定できる。 W_{ox} は皮膜の重量である。

全腐食量 W_T は、酸化皮膜に含まれる Fe 量 W_F と水中に放出された Fe 量 W_D の和であり、それぞれ次式により算出できる (Fig. 2)。

$$W_T = W_F + W_D = W_0 - W_2$$

$$W_F = k(W_1 - W_2) = k W_{ox}$$

ここで、 k は皮膜に含まれる Fe の重量分率であり、 Fe_3O_4 ならば 0.7236, Fe_2O_3 ならば 0.6994 となる。本実験条件下で生成した皮膜のバルク組成はほぼマグネタイトであると考えられるので、ここでは $k=0.72$ として計算した。

この方法は原理的には何も新しいものではない。Videm⁸⁾ も類似の方法により W_T と W_{ox} を求めているが、方法の詳細は明らかでない。適当なインヒビターの存在下で素地金属の溶解を抑えて皮膜を溶解するように充分注意を払って測定すれば、極めて有効な方法と思われる。

2.4 表面酸化皮膜の組成

腐食生成物のバルクおよび表面組成は X 線回折および XPS を用いて検討した。X 線回折には、試料に Cu $K\alpha$ 線 (30 kV, 20 mA) を照射し、回折強度は同一サイズの試料から得られたピーク面積をとって比較した。XPS 測定には、高真空中 (2×10^{-7} Pa)、室温で試料に Al $K\alpha$ 線 (12 kV, 10 mA) を照射した。XPS の測定結果から酸化皮膜の表面組成を求める方法についてはすでに報告した^{6),7)}。なお相対イオン化断面積は、多数個の標準試料について実験的に求めた値 $\sigma[Fe\ 2p_{3/2}]/\sigma[O\ 1s]=1.21 \pm 0.072^{*2}$ を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 腐食挙動

Fig. 4 および 5 に、それぞれ $t_{corr}=48$ h および 96 h の場合の平均腐食速度 $r_T = W_T/t_{corr}$ が DO および γ 線の照射によってどのように変化するかを求めた結果を示す。図中の点は 3 個のデータの平均値であり、データのバラツキをバーで示してある。 $t_{corr}=48$ h では DO 200 ppb の場合を除くといずれも γ 線を照射した場合の方が r_T が大きい。また、DO の影響は γ 線非照射の場合の方が顕著であり、DO 60 ppb 前後で r_T が最も小さく、200 ppb 前後で最も大きくなるように見える。これに対し、 $t_{corr}=96$ h では r_T に対する γ 線の影響はほとんど見られず、また DO の影響も明瞭ではない。

Mizuno ら⁵⁾ の報告 (SA 106 Grade B, 288°C, $t_{corr}=200$ h, γ 線非照射) によれば、腐食減量は DO ~ 150 ppb で極大となっており、 r_T に換算するとおよそ

Fig. 4 Changes in the average corrosion rate with dissolved oxygen. $t_{corr}=48$ h.

Fig. 5 Changes in the average corrosion rate with dissolved oxygen. $t_{corr}=96$ h.

13 mdd である。これに対し、Videm⁸⁾ の報告 (mild steel, 240~315°C, $t_{corr}=1$ month, γ 線非照射) では DO ~ 8 ppm までは DO とともに r_T が一方的に減少するという。このような相違が単に、腐食時間の長短に起因するのか、あるいは本質的な理由によるのか判然としない。本実験の結果では r_T は 10~30 mdd という値であるが、Videm⁸⁾ の結果によれば r_T は 1.6 mdd 以下、Brush と Pearl²⁾ によれば ~0.1 mdd である。また Tyzack と Berry⁸⁾ によれば、BWR の環境条件下で保護皮膜の生成速度が定常値におちつくの 2 日かかるという、Breden⁹⁾ によれば腐食速度は時間とともに減少し 1000 h 後でも定常値に到達しないという。したがって本実験および Mizuno ら⁵⁾ の結果は、 r_T の大きさから考えて初期の非定常の腐食速度を測定していることになる。

Fig. 6 は $t_{corr}=48$ h 後の酸化皮膜の厚さを DO の関数として求めたものである。皮膜の厚さは皮膜内の Fe の重量分率 $k=0.72$ 、密度を $\rho=5.2$ g/cm³ として W_F から算出した。右側の軸には相当する平均皮膜生成速度 r_F を目盛っている。皮膜厚に対する DO および γ 線照射の影響は r_T に対するものと極めて類似してい

*2 t 分布による 95% 信頼度のバラツキ

Fig. 6 Changes in the thickness of oxide film with dissolved oxygen. The film formation rate is also indicated. $t_{\text{corr}}=48$ h.

Fig. 7 Changes in the average dissolution rate with dissolved oxygen. $t_{\text{corr}}=48$ h.

る。Fig. 7 は水中への Fe の平均放出速度 $r_D = W_D / t_{\text{corr}}$ を求めた結果である。いずれの DO においても γ 線照射の場合の方が r_D が大きい、DO に対してはあまり極端な依存性を示さないことがわかる。Mild steel を用いて行った別の実験¹⁰⁾によれば、DO 200 ppb、温度 140~250°C の範囲において、 r_T は温度によって著しく変化するのに対し、 r_D はほとんど温度依存性を示さない。

以上を考慮すると、 t_{corr} が比較的短いところでは次のように結論できる。(1) DO および γ 線の全腐食速度 r_T に対する効果は皮膜の生成速度 r_F に対する効果と類似している。(2) Fe イオンの放出速度 r_D は γ 線照射により大きくなるが、DO に対する依存性はほとんどない。(3) 全腐食速度 r_T に対する r_D の寄与は r_F の寄与よりはやや小さく 30~50% 位である。(4) γ 線は t_{corr} が短い間は腐食を促進する効果を示すが、 $t_{\text{corr}}=96$ h ではその効果がみられなくなる。

3.2 皮膜組成

$t_{\text{corr}}=48$ h の試料について表面酸化皮膜の X 線回折を行った結果を Table 2 に示す。皮膜の平均の厚さが 0.3~1 μm と薄い、素地の Fe による回折ピークが強く現れているが、 Fe_3O_4 または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスピネル

Table 2 Results of X-ray diffraction.

DO / ppb	5		60		100		300	
γ -ray irradiation	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Fe_3O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$								
$2\theta = 30.2^\circ$	—	13	32	10	30	16	20	18
35.5°	35	49	54	48	45	46	35	83
43.1°	—	—	15	—	12	12	—	20
57.0°	—	18	—	—	16	—	—	30
62.6°	—	—	34	28	20	28	12	44
$\alpha\text{-Fe}$ (substrate)								
$2\theta = 44.7^\circ$	406	243	327	255	304	231	236	281
65.1°	84	64	136	50	128	116	67	70

Cu K α X-ray. Intensity: Arbitrary unit.

Fig. 8 XP spectra of Fe 2p electrons for the films formed by 48 h exposure in 250°C water: (a) DO=5, (b) DO=60, (c) DO=100, (d) DO=200, (e) DO=300, and (f) DO=700 ppb.

に基づくピークは明瞭に識別できた。 $\gamma\text{-FeOOH}$ に相当するピークはどの試料についても見出されなかった。また、回折強度に対する腐食環境因子の影響も明確には現れなかった。

X 線回折に用いたのと同じ試料から試片を切出し、XP スペクトルを測定した結果を Fig. 8~11 に示す。また、比較のため $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-FeOOH}$ および Fe_3O_4 の標準試料の Fe 2p スペクトル⁶⁾を Fig. 12 に示した。 Fe_2O_3 の Fe 2p スペクトルは、Fe(III) のみを含む化合物のスペクトルに比べて Fe(II) の寄与のためピークの幅が広くなり、また $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の間の 720 eV 近傍に存在する Fe(III) のサテライトピークが見られない。したがってスペクトルの形から試料の表面組成を判断することができる。Fig. 8 および 10 に示した Fe 2p スペクトルを標準物質のそれと比較すると、本実験の環境

Fig. 9 XP spectra of Fe 2p electrons for the films formed by 48 h exposure in 250°C water under γ -ray irradiation: (a) DO=5, (b) DO=60, (c) DO=100, (d) DO=200, and (e) DO=300 ppb.

Fig. 10 XP spectra of O 1s electrons for the films formed by 48 h exposure in 250°C water: (a) DO=5, (b) DO=60, (c) DO=100, (d) DO=200, (e) DO=300, and (f) DO=700 ppb.

条件下ではいずれの場合も皮膜表面組成は Fe_3O_4 に近いものになっていると判定できる。 $t_{\text{corr}}=96$ h の試料についてもほとんど同一の結果が得られた。

O 1s スペクトルに関しては、各種の鉄酸化物およびオキシ水酸化物についての測定から、Fe-O-Fe 型の結合をしている酸素 (O^{2-}) は 530.0 ± 0.2 eV に、また Fe-OH 型の酸素 (OH^-) では 531.4 ± 0.2 eV にピークが現れることが知られている¹¹⁾。また、物理的に吸着または吸収された H_2O に由来する酸素はおよそ 533 eV

Fig. 11 XP spectra of O 1s electrons for the films formed by 48 h exposure in 250°C water under γ -ray irradiation: (a) DO=5, (b) DO=60, (c) DO=100, (d) DO=200, and (e) DO=300 ppb.

Fig. 12 XP spectra of Fe 2p electrons for standard samples of (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-FeOOH}$, and (b) Fe_3O_4 .

にピークをもつが、常温では測定室内が高真空のため吸着（収着）水はほとんど失われており検出されない⁹⁾。 γ 線非照射の試料では、ピークの広がりから表面に含まれる酸素が O^{2-} および OH^- の両方から成っていることがわかる (Fig. 10)。これに対し、 γ 線照射の試料では O 1s のピークの幅が非照射の場合よりも更に広く (Fig. 11)、 O^{2-} および OH^- のほかに第3の型の酸素 (OX) が存在していると推定できる。OX は、 $t_{\text{corr}}=96$ h の試料についても、常に γ 線照射の場合のみ出現した。本実験では、常温で XPS の測定を行っているので、OX が吸着水である可能性はない。この点については次節 3.3 で検討する。

O 1s ピークをそれぞれの形 (O^{2-} , OH^- , OX) に由来するものに分割し⁶⁾、Fe $2p_{3/2}$ ピークとの強度比から皮膜表面層の組成を求めた結果が Fig. 13 である。O/Fe

Fig. 13 Changes in the O/Fe, OH/Fe, and OX/Fe mole ratios in the surface layer of the oxide films with dissolved oxygen.

モル比は DO に対してある傾向を持つように見えるが、OH/Fe についてははっきりした傾向はない。また、 γ 線の影響については、OX が現れることを除いてほとんど差はみられない。ここで、O/Fe および OH/Fe の値から Fe の平均電荷 n を計算する ($n=2(\text{O/Fe})+(\text{OH/Fe})$) と見かけ上 3+ をこえるものがあるが、これは次の理由によるものであろう。(1) Si^{4+} , Mn^{2+} または Mn^{4+} , Ni^{2+} 等の酸化物が共存しており、これらの不純金属イオンに結合している酸素 Fe をイオンに結合するとみなしていること。(2) Fe-OH_2 のように Fe イオンに化学結合した H_2O 分子は OH^- イオンと区別できない (配位結合した H_2O は OH^- とほぼ同じピーク位置になる可能性がある)。

X線回折の結果を考慮すると、酸化皮膜のバルク組成は Fe_3O_4 であり、 OH^- および OX は表面層のみに存在すると考えられる。表面層に Fe_2O_3 あるいは FeOOH が存在する可能性は条件によっては否定できないが (Fig. 8 および 9), 量的にはごくわずかであることは確かである。

XPS 測定の結果のうちもうひとつ特異的なことは、 γ 線照射の試料では C 1s と Fe 2p_{3/2} のピーク強度の比が非照射に比べて常に 2~4 倍大きいということである。これは照射試料の方が表面に炭素もしくは炭素化合物が多いことを意味する。C 1s のピークは、通常、試料の取扱いの際の汚染および測定装置内における汚染に由来するもので、大部分が炭化水素化合物であるから 284.8 eV¹³⁾ 付近に現れるはずである。そこで、 $t_{\text{corr}}=48$ h の試料についてピーク位置の測定を行い、平均値をとったところ、 γ 線非照射の場合は 284.87 ± 0.21 eV^{*3} となり汚染によるピークと考えられたが、照射の場合は 284.62

± 0.13 eV^{*3} となり明らかに汚染によるものより小さい値が得られた。この値はグラファイト (284.3 eV¹⁴⁾) やカーバイド (281.7~282.9 eV¹⁴⁾) に比べるとまだ大きい。C 1s ピークの強度が異常に大きいことを考慮すると γ 線の照射によって表面にグラファイトに近いものが生成している可能性がある。

3.3 OX 型スペクトルの性質

γ 線を照射した場合のみに腐食生成物の表面に観測される OX 型の酸素の XP スペクトル上のピーク位置は 533.0 eV であり、物理吸着した H_2O に由来する酸素のものと対応する^{9), 10)}。しかし、このピークは試料を 10^{-7} Pa の高真空中に 17 h 放置しても消失せず、既知の物理吸着水の挙動とは一致しない。他の可能性としては、酸素酸塩中の酸素が考えられるが、本実験条件において唯一可能性のある酸素酸塩である炭酸塩には次の理由により該当しない。もし CO_3^{2-} に由来するならば C 1s スペクトルの 289 eV 付近¹⁵⁾に明瞭なピークが現れるはずであるがそれがない。現在のところ OX が何に由来するかを確定することはできないが、 γ 線を照射すると水中には $\text{OH}^\cdot$ および $\text{HO}_2^\cdot$ などのラジカルが生成することから、それらと Fe イオンとの間に何か特殊な化合物が生成している (たとえば $\text{Fe-O}_2\text{H}$) か、あるいは、上述のように表面上にグラファイト様の物が生成することから、これに特異吸着した H_2O ということも考えられよう。

γ 線を照射した場合、表面の炭素量が著しく多くなる理由としては、鉄が優先溶解することによる試料中の炭素の濃縮が考えられる。この場合、 γ 線の有無によって腐食量があまり大幅に違わない (特に t_{corr} が長くなる程差がなくなる, Fig. 4~7 参照) ので、 γ 線照射の場合のみ何らかの優先溶解が起こると考えなければならない。いずれにしても、 t_{corr} が短い場合には、 γ 線の照射が炭素鋼の腐食挙動に影響を与えていることは明らかである。

3.4 表面状態と腐食挙動との関連

腐食中の試料の表面状態を腐食挙動と結びつけるには、本来はその時点の瞬間腐食速度を知る必要があるが、ここでは $t_{\text{corr}}=48$ h までの平均腐食速度とその時間での試料の表面組成との間に因果関係があるか否かを相関係数を求めることにより検討した (Table 3)。その結果、 γ 線非照射の場合は OH/Fe が大きいほど溶出速度 r_D が大きいこと (確率 85%^{*4})、照射の場合は O/Fe が大きいほど全腐食速度 r_T が大きく (確率 80%^{*4}) また OX/Fe が大きいほど r_D が大きくなる (確率 85%^{*4}) ことが見出された。この結果も、鉄の溶出機構が γ 線照射の有無によって異なることを示唆している。

表面組成と腐食挙動との間にある程度の関連があることは明らかとなったが、DO によって皮膜厚 (Fig. 6)

*3 いずれも t -分布による 95% 信頼度のバラツキ

*4 確率は t -分布を用いた通常の検定法によった。

Table 3. Results of statistical analysis.

		Coefficient of correlation	Inter-dependence	Probability
Without γ -ray irradiation				
O/Fe vs.	r_T	-0.079	No	
	r_F	-0.118	No	
	r_D	0.233	?	
OH/Fe vs.	r_T	-0.096	No	
	r_F	-0.093	No	
	r_D	0.405	Yes	85%
With γ -ray irradiation				
O/Fe vs.	r_T	0.398	Yes	80%
	r_F	0.345	?	
	r_D	0.345	?	
OH/Fe vs.	r_T	0.011	No	
	r_F	-0.129	No	
	r_D	0.209	?	
OX/Fe vs.	r_T	0.147	No	
	r_F	-0.049	No	
	r_D	0.400	Yes	85%

SS41, 250°C, t_{corr} 48 hr, DO 5~700 ppb.

および表面組成 (Fig. 13) が何故変化するのかはまだ不明である。

4. 結 言

BWR の冷却水系における金属の腐食は、温度、流速、酸素濃度 (DO), γ 線など種々の因子によって影響を受ける。また腐食速度を左右するものは主として表面酸化皮膜の保護性すなわちその性状と考えられる。本研究は、高温水の温度および流速を 250°C および 0.8 dm³/h に固定し、炭素鋼の初期腐食および皮膜の表面組成に対する DO (5~700 ppb) および γ 線 (1.3×10^5 R/h) 照射の効果を調べたものであり、次の結論が得られた。

(1) 腐食のごく初期では、腐食速度に対する DO の効果は複雑であり、一般に γ 線照射により腐食速度が増大する傾向がある。

(2) 腐食の進行とともに腐食速度は次第に減少し、DO および γ 線の効果が少なくなる。

(3) 腐食は酸化皮膜の生成と Fe イオンの溶出によって進行するが、初期においては前者の速度の方が大きい。

(4) 表面皮膜は主として Fe₃O₄ (水和) からなる。

(5) γ 線の照射により皮膜の表面に未知の酸素化合物 (OX) を生じ、同時にグラファイト様の炭素化合物が生成する。

(6) Fe イオンの溶出速度は、皮膜の表面組成と関連しており、 γ 線を照射しないときには OH⁻ イオン量、

γ 線照射のときには OX 量とともに増大する。

γ 線の効果については、 γ 線照射そのものが直接的に腐食反応に影響を与えるのか、水の放射線分解によって生じた H₂O₂ および O₂ (あるいは H₂) または H⁺、 $\cdot$ OH、HO₂ $\cdot$ などのラジカルが間接的に影響するのか、いまのところ判定できない。したがって、本研究では、水に添加した DO と γ 線照射の効果を個別のかつ現象論的に記述せざるを得なかった。また γ 線照射実験に関しては種々の制約があり実験回数がまだ不十分である。最終的な結論を求めるには今後さらに検討が必要であろう。本研究においては皮膜の化学溶解と試料の重量測定を組合わせた独自の方法により、全腐食速度を表面皮膜生成速度と Fe イオン溶出速度とに分離して測定することができた。しかし、皮膜は全体として均一なものではなく、ポーラスな外層と緻密な内層からなり、腐食抑制に働くのは後者であるという予想もある¹⁴⁾。XPS によって求めたのは外層の組成であり、これが果して内層の組成とどのように関連するかも不明である。この点についても今後詳細な検討を要するものと考えられる。

(Received September 18, 1981)

文 献

- 1) D. C. Vreeland, G. G. Gaul & W. L. Pearl: *Corrosion*, **17**, 95 (1961); **18**, 368 (1962).
- 2) E. G. Brush & W. L. Pearl: *ibid.*, **28**, 129 (1972).
- 3) K. Videm: Proc. 7th Scandinavian Corrosion Congress, p. 444, Trondheim (1975).
- 4) H. S. Gadiyar & N. S. Elaythu: *Corrosion*, **36**, 306 (1980).
- 5) T. Mizuno, S. Pednekar, Z. Szklarska-Smialowska & D. D. Macdonald: Paper No. 21 Presented at Int. Corrosion Forum at Toronto, NACE (1981).
- 6) H. Konno & M. Nagayama: "Passivity of Metals", Ed. by R. Frankenthal & J. Kruger, p. 585, The Electrochemical Society, Princeton (1978).
- 7) H. Konno & M. Nagayama: *Electrochim. Acta*, **25**, 1667 (1980).
- 8) C. Tyzack and R. Berry: "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", p. 77, The British Nuclear Energy Society, London (1978).
- 9) C. R. Breden: TID-7585 (1961).
- 10) 堀井雄二, 金野英隆, 永山政一 投稿中
- 11) 金野英隆: 金属表面技術, **29**, 425 (1978).
- 12) C. J. Powell, N. E. Erickson & T. E. Madey: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **17**, 361 (1980).
- 13) U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling & K. Siegbahn: *Physica Scripta*, **2**, 70 (1970).
- 14) E. C. Potter, G. M. W. Mann, Proc. 1st Intern. Conf. on Metallic Corrosion (1961) p. 417.