室温高純度水中でのステンレス鋼からの腐食生成物放出に及ぼす溶存酸素, 溶存水素 ならびに表面皮膜の影響*

岩堀 徹**, 加藤俊二**, 和田邦久**, 神戸弘巳**, 水野孝之**

**財団法人電力中央研究所 エネルギー・環境技術研究所

Influence of Dissolved Oxygen, Dissolved Hydrogen and Surface Film on the Corrosion Products Release from Stainless Steel in High Purity Water at Room Temperature*

Toru Iwahori**, Shunji Kato**, Kunihisa Wada**, Hiromi Kanbe**
and Takayuki Mizuno**

**Energy & Environment Laboratory, Central Research Institute
of Electric Power Industry (CRIEPI)

The influence of dissolved oxygen, dissolved hydrogen and surface film on corrosion products release from SUS 304 stainless steel was studied in high purity water at room temperature. The determination of corrosion products released was performed by using millipore filter (0.45 μm), cation-exchange resins and anion-exchange resins. The selective release of Fe component from stainless steel occurred in deoxygenated water containing saturated hydrogen or below 120 ppb oxygen, while the selective release of Co and Ni occurred in oxygenated water containing above 8 ppm oxygen. In the case of preautoclaved stainless steel coated with R_3O_4 (spinel type oxides) film, the selective release of Co and Ni occurred in any high purity water, regardless of dissolved oxygen or dissolved hydrogen. Similar selective dissolution of Co from cobalt ferrite occurred in any high purity water, regardless of dissolved oxygen or dissolved hydrogen. Relation between corrosion potential and release was discussed.

1. 結 言

水質条件が中性の高純度水である沸騰水型軽水炉(BWR)において, ステンレス鋼は, その腐食速度が小さいこと¹⁾から多用されている。しかしステンレス鋼からも冷却水中へクラッド(懸濁状腐食生成物)またはイオンとして腐食生成物が放出されているものと考えられる。実機での冷却水中の腐食生成物濃度は 10^{-7} mol/l から 10^{-9} mol/l と微量であるが^{2), 3)}, 軽水炉ではこれらの腐食生成物は炉心で放射化されて機器配管表面における放射能蓄積の要因となる。放射能蓄積を演ずる主要な核種は Co-60, Co-58, Mn-54, Fe-59 であるが, それら

の親核種は腐食生成物として冷却水中へ放出された Co, Ni, Fe である⁴⁾。著者ら⁵⁾は炉内に搬入される Co 成分腐食生成物に関して, 冷却水中における各種金属成分腐食生成物濃度と冷却水系に使用されている合金の成分構成, 表面積から給水系で最大表面積を占める給水加熱器ステンレス鋼管からの Co 成分腐食生成物の放出が Co の主要発生源となると推定した。しかし, ステンレス鋼からの重量法による腐食生成物の放出速度の知見はあっても¹⁾, 合金成分の各々に関してはその放出速度は不明であり, 冷却水中に放出した腐食生成物の定量から Co 放出速度を求めた例はほとんどない。

本報では, 放出速度が測定可能となるように, 表面積が大きくとれるステンレス鋼パウダーを用いて, 常温の電導度 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の高純度水中において, ステンレス鋼からの Fe, Ni, Co 及び Cr 成分の腐食生成物の

* 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会で発表(東京・機械振興会館)

** 〒201 東京都泊江市岩戸北 2-11-1 (11-1, Iwato Kita 2-Chome, Komae-Shi, Tokyo, 201 Japan)

Table 1 Chemical composition of stainless steel powder and sheet. (%)

Element Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Co	Fe
304L powder, No.1	0.020	0.91	0.20	0.016	0.010	10.61	18.86	0.08	0.26	Bal.
304L powder, No.2	0.017	0.80	0.08	0.010	0.011	10.51	18.97	0.10	0.13	Bal.
304 sheet	0.04	0.47	1.06	0.032	0.004	8.52	18.06	-	0.17	Bal.

Table 2 Grain size distribution of stainless steel powder. (%)

Grain size (μm) Specimen	>0.250	>0.149	>0.105	>0.074	>0.063	>0.044	<0.044
304L powder, No. 1	-	0.1	9.5	21.1	11.5	20.5	37.3
304L powder, No. 2	-	0.1	11.0	21.6	12.3	20.5	34.5

放出に及ぼす溶存酸素, 溶存水素, 腐食皮膜 (スピネル酸化物 R_2O_3) の影響について検討した。

2. 実 験

2.1 腐食生成物放出実験

2.1.1 試 料

a) ステンレス鋼パウダー

ステンレス鋼パウダーとして市販の SUS 304 L を用いた。2 種の製造ロットのものをを用いたので No. 1, No. 2 と区別し, それらの化学成分構成 (%) を Table 1 に, 粒度分布 (%) を Table 2 に示した。Table 1 において Co 成分は試料を王水に溶解させ原子吸光光度法で測定した値である。パウダーの比表面積を BET 法で求めたところ, No. 1 では $0.0856 \text{ m}^2/\text{g}$, No. 2 では $0.0925 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。これらの値は粒度分布より長さ平均径を求め, 比表面積形状係数を 8 と仮定した場合の約 5 倍に相当した。これらのパウダーは, 特に表面処理を施さず, 受け入れたままで (以後, 無処理材と呼ぶ。) 実験に供した。

b) スピネル皮膜を形成させたステンレス鋼パウダー
SUS 304 L, No. 2 を SUS 304 製の静止型オートクレープを用いて, 沸騰させて脱気した高純度水において, 300°C で 300 時間処理した。処理後 X 線回折により Fe_3O_4 と類似のスピネル皮膜 (R_2O_3) が形成していることを確かめた。(以後, オートクレープ処理材と呼ぶ。) なお, 素臭メタノール法でスピネル皮膜をはく離させ, L-アスコルビン酸を用いる還元性溶解法で皮膜の金属成分構成 (%) を求めたところ, Co 0.6%, Ni 5.8%, Cr 17.9%, Fe 76.4% であり, 母材の構成と近かった⁵⁾。

c) コバルトフェライトパウダー

ステンレス鋼に生成するスピネル皮膜中の Co 成分, Ni 成分の模擬としてコバルトフェライト (CoFe_2O_4) を選んだ。コバルトフェライトは高温加熱, 固相間反応により製造された市販のパウダーを用いた。パウダーの純

度は 99.9% であり, 平均粒径は $19 \mu\text{m}$ であり, 比表面積は BET 法によれば $1.73 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

2.1.2 装置と実験方法

試料パウダーを所定量, アクリル製円筒またはガラス製円筒に充填した。円筒の上下には目皿と石英ウール ($6 \sim 12 \mu\text{m}$ 孔径) を詰め, パウダーの舞い上がり及び流出を防いだ。このパウダー充填筒に定量ポンプによって, 試料水を 0.9 l/h の一定速度で給水する貫流方式において実験を行った。試料水は脱塩装置を有する試料水調整用循環ループによって, 電導度を常時 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下にし, 溶存酸素 (DO) または溶存水素 (DH) 濃度は還元銅型脱酸素樹脂を併用したガス吹き込み法 (純 N_2 , $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合, 純 O_2 または純 H_2 ガス使用) で調整した。水素ガス吹き込みの場合, DH 濃度は飽和濃度 1.6 ppm と仮定した。DO 濃度の測定はノースハント社製 6B 及びベックマン社製 10800 型 DO 計を用い, 適宜インジコカルミン法も併用した。水温は $25 \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

試料水中に放出された腐食生成物は $0.45 \mu\text{m}$ 孔径ミリポアフィルター, H 形にしたアンバーライト CG-50 樹脂, OH 形にしたダウエックス 1X8 樹脂の順にインラインで捕集濃縮した。ミリポアフィルター上の残査をクラッド, H 形樹脂に捕集されたものをカチオン, OH 形に捕集されたものをアニオンとした。これらを有害金属測定用塩酸を用いて溶離または加熱し容積 10 ml に濃縮後, 原子吸光法によって Fe, Ni, Co 及び Cr の各金属成分濃度を定量し, 通水時間, 通水速度, パウダー表面積から計算して放出速度を求めた。定量するにあたり, 本法における塩酸などの不純物による妨害は原子吸光法における検出限界以下であった。また模擬試料水による樹脂の捕集率は Fe, Ni 及び Co のカチオンで 80~90% 以上であり⁶⁾, Cr アニオンでも 90% 以上であることを確かめた。そのため, 本報では分析値に補正を加えなかった。

なお、放出実験は通水 50 時間後にひとつの水質条件で通常 1000 時間行い、水質条件ごとに新しい試料パウダーと取り換えた。ただしコバルトフェライトの場合はひとつの水質条件で約 100 時間とし、試料交換せず次の水質条件の実験に移った。

2.2 高純度水中における SUS 304 の自然電極電位測定

放出挙動と電気化学的な挙動との対応を調べるために市販の SUS 304 板 (化学成分構成は Table 1 参照) を用いて、エメリー紙 1000 番研磨材ならびにオートクレープ処理材 (300°C, 300 h 脱気高純度水処理) の 2 種について、電導度 (実験開始時) 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の静止高純度水中における自然電極電位の DO 依存性を 25°C で 24 時間調べた。純窒素ガス吹き込みの場合 DO 10 ppb, 純水素ガス吹き込みの場合 DH 1.6 ppm と仮定した。電位測定には北斗電工 (株) 製の HE-101A エレクトロメータを用い、塩橋には中性磷酸塩を用いた。

3. 結果及び検討

3.1 ステンレス鋼の放出挙動

無処理材のステンレス鋼から水中に放出された腐食生成物の形態に関して、Fe 成分においては主にカチオン及びクラッドとして放出され、その割合は水質によって変動した。Co 成分及び Ni 成分では、水質によらず 95% 以上がカチオンとして放出された。Cr 成分はクラッド、アニオン、カチオンとして放出されたが、その割合は変動が大きかった。オートクレープ処理材から水中に放出された腐食生成物の形態は、無処理材の場合と特に差はみられなかった。

放出量は微量であるので、各金属成分ごとにカチオン、アニオン及びクラッドの合計について、放出速度の経時変化 (1,000 時間) と DO 濃度との関係を調べた。Fig. 1 は無処理材の Fe 成分に関するものであり、DO

Fig. 1 Influence of dissolved oxygen on Fe release from stainless steel. (Specimen preparation: As received)

Fig. 2 Influence of dissolved oxygen on Co release from stainless steel. (Specimen preparation: As received)

Fig. 3 Influence of dissolved oxygen on Ni release from stainless steel. (Specimen preparation: As received)

濃度が高くなると放出速度は小さくなる傾向がみられ、時間に対しても大きな変化はみられなかった。DO < 10 ppb では時間と共に放出速度は大きくなった。無処理材の Co 成分及び Ni 成分に関しては各々 Fig. 2, Fig. 3 に示すように高 DO (40 ppm) で、放出速度は時間と共に低下するものの、他 DO 時と比べ大きな値を示した。Cr 成分では DO による顕著な差は認められなかった。

次に DH の影響に関し、飽和水素水における放出速度と低 DO (< 10 ppb) 水における放出速度とを比較して調べた。さらに皮膜の影響に関してオートクレープ処理材と無処理材の放出速度を低 DO 水において比較して調べた。DH の影響に関して、Fe 成分の放出は Fig. 4 に示すように DH により顕著に促進され、Co 成分でも Fig. 5 に示すようにやや大きな放出速度を示すようになった。一方 Ni 成分では Fig. 6 に示すように特に影響がみられず、Cr 成分でも同様に特に影響はみられなかった。皮膜の影響に関して、Co 並びに Ni 成分の場合には、Fig. 5, Fig. 6 に示すように、オートクレー

Fig. 4 Influence of surface treatment and dissolved hydrogen on Fe release from stainless steel.

Fig. 5 Influence of surface treatment and dissolved hydrogen on Co release from stainless steel.

Fig. 6 Influence of surface treatment and dissolved hydrogen on Ni release from stainless steel.

Fig. 7 Influence of dissolved oxygen and dissolved hydrogen on release of CoFe_2O_4 . (Exposure time: 100 h)

ブ処理によって、初期には2桁程度大きな放出速度を示すような促進がみられたが、放出速度は時間と共に低下した。 Fe 成分の場合には Fig. 4 に示すようにオートクレープ処理の場合、小さな放出速度となり、時間に対し大きな変化はなかった。 Cr 成分の場合には、特に皮膜の影響は認められなかった。

Fe , Co , Ni 及び Cr の合計の放出速度をステンレス鋼の放出速度とすると、500 時間後、無処理材の場合、飽和水素水で $8 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{month}$, $\text{DO} < 10 \text{ ppb}$ で $1 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{month}$, $\text{DO} 120 \text{ ppb}$ で $1 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{month}$, $\text{DO} 8 \text{ ppm}$ で $0.3 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{month}$, $\text{DO} 40 \text{ ppm}$ で $0.3 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{month}$ となり酸化雰囲気においては小さな速度を示した。これは主に Fe 成分の挙動に支配されているためと考えられる。オートクレープ処理材の場合には $\text{DO} < 10 \text{ ppb}$ で $2.5 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{month}$ であり、この場合 Ni と Co 成分の寄与が大である。

3.2 コバルトフェライトの放出挙動

コバルトフェライトからの Co 及び Fe 成分の約 100 時間までの平均放出速度と DO , DH との関係を Fig. 7 に示す。 Co の放出速度は DO が高くなると減少する傾向がみられたものの高 DO 時でも Fe の放出速度よりも1桁以上大きな値を示し、 Co の選択的放出現象がみられた。 Co の放出形態は 98% 以上がカチオンであった。 Co 放出速度に関して、単位面積当たりの Co 含有率を考慮して、ステンレス鋼の場合と比較すると無処理材の Co 放出速度よりは大きな値であるがオートクレープ処理材の Co 放出速度とは近い値となった。

3.3 ステンレス鋼合金成分の選択的放出特性

無処理材のステンレス鋼から放出された腐食生成物(クラッド, カチオン及びアニオンの合計)の金属構成(%)を各水質条件で比較すると Table 3 に示すように

Table 3 Metal composition of released corrosion products from stainless steel and cobalt ferrite. (%)

Specimen	Surface treatment	Dissolved gas	Metal composition (%)			
			Co	Ni	Cr	Fe
304L powder, No.2	As received	DO < 10 ppb	0.27	9.1	2.8	87.9
304L powder, No.2	As received	DO 120 ppb	0.22	8.6	4.4	86.7
304L powder, No.1	As received	DO 8 ppm	2.20	19.6	15.6	62.7
304L powder, No.1	As received	DO 40 ppm	13.2	67.6	8.0	11.1
304L powder, No.1	As received	Sat. H ₂	0.35	1.3	0.6	97.7
304L powder, No.2	Preautoclaved	DO < 10 ppb	10.0	82.4	2.8	5.1
Cobalt ferrite	-	DO 5 ppb	98.9	-	-	1.1
Cobalt ferrite	-	DO 120 ppb	98.8	-	-	1.2
Cobalt ferrite	-	DO 8 ppm	95.0	-	-	4.1
Cobalt ferrite	-	DO 40 ppm	95.2	-	-	4.8
Cobalt ferrite	-	Sat. H ₂	99.4	-	-	0.6
Metal composition of 304L powder, No.1			0.26	10.6	18.9	69.0
Metal composition of 304L powder, No.2			0.13	10.5	19.0	69.4
Metal composition of cobalt ferrite			34.5	-	-	65.6

飽和水素, 低 DO のような非酸化性水質では Fe が, 酸化性水質では Co 及び Ni が選択的に放出された。Cr はいずれの水質条件でも合金組成に比べて放出され難く, 高 DO 時でもアニオン放出が促進される現象は見出されなかった。Cr 成分がいずれの水質でも放出され難いのは, ステンレス鋼の不動態皮膜が常温では Fe を含むオキシ水酸化クロム・酸化クロムを主体とすること^{6),7)}と水酸化クロムの溶解度積が極めて小さいことに対応するものと考えられる。Fe 成分の挙動は Videm⁸⁾, Brush ら¹⁾, 松平ら⁹⁾が報告した炭素鋼の DO に対する挙動と類似しており, 炭素鋼の場合と同様に考えることが出来る。機構については諸説^{1),9)~10)}があるが, (1) 式, (2) 式の局部アノード, 局部カソード反応

に後続する化学反応に酸化剤として酸素が関与し難溶性の3価の Fe を含む酸化物 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を生じ, その難溶性酸化物が表面を覆い, 不動態皮膜として作用する場合, 放出も急減するものと考えられる。飽和水素において Fe の放出が大なのは, もし実験系が高温ならばシュッコール反応により生成する Fe_3O_4 が水素により溶解されやすいため, 保護性が保たれず, Fe が溶解するためと説明しうるが¹¹⁾, 常温では水素の存在により還元雰囲気となり, 電極近傍で3価の Fe が生じ難くなるため, (1) 式のアノード反応が阻害されずに Fe の放出が進行するものと考えられる。Indig

Fig. 8 Influence of surface treatment, dissolved oxygen and dissolved hydrogen on corrosion potential of stainless steel. (Exposure time: 25 h)

ら¹²⁾は $\text{DO} < 10 \text{ ppb}$ で局部カソード反応は水の直接還元反応になるものと推定しているが, 局部カソード反応が水素発生型になれば, 飽和水素水ではカソード反応が抑制される傾向になり, 本結果を局部カソード反応の変化のためとすることは妥当な説明ではない。

Fig. 8 にはエメリー研磨ならびにオートクレーブ処理した SUS 304 板の自然電極電位の DO (DH) 依存性を示す。Fe の選択的放出が顕著だった無処理材の飽和水素, 低 DO 条件では, エメリー研磨材の電位が Fe の2価の溶出の電位に支配されて卑な値を示している。エメリー研磨材の高 DO 条件, オートクレーブ処理材のいずれの水質条件において貴な電位を示しているが, こ

これらの条件下では Fe の放出が極めて少なかったことと対応する。低 DO 水、飽和水素水中では、カチオンと共にクラッドも γ -FeOOH として検出されたが、Fe の 2 価イオンは、中性水中では、微量の酸素により、極めて酸化されやすい性質があるため、クラッドはいったん水中にカチオンとして放出されたものが、酸化水和して生じたものと考えられる。低 DO 条件の実機でも Fe のクラッドが多い^{2),3)}。

無処理材で高 DO 時に Co 及び Ni が選択的に放出される機構は不明な点が多い。Co, Ni の 2 価イオンは Fe の 2 価イオンほど、DO により酸化され難いため、DO が高いことによる局部カソード反応の増加分を Co, Ni は 2 価のカチオンとしての溶出 (アノード反応) として分担している可能性が高い。実際に Co, Ni の放出形態は前述したように、ほとんどがカチオンであった。Shimodaira⁹⁾, Olefjord ら⁷⁾は高 DO 水で不動態皮膜中の金属を調べたが、いずれも不動態皮膜中に Ni が欠乏していることを報告しており、本報における水中への Ni, Co の選択的放出の結果とよく符合する。

オートクレーブ処理材では低 DO 条件でも、Co 及び Ni 成分が Table 3 のように選択的に放出され、飽和水素、高 DO 条件でも同様であった。オートクレーブ処理材では表面にスピネル (R_2O_3) 皮膜があるが、皮膜中には特に Co, Ni 成分が濃縮されておらず合金組成に近い。このことより、選択的放出はスピネル酸化物自体の Co, Ni 成分が選択的に放出されやすい性質に依存していると考えられる。スピネル酸化物であるコバルトフェライトでも Table 3 に示すように、Co 成分の選択的放出が DO, DH にかかわりなくみられている。しかも単位面積あたりの Co 含有率を考慮するとオートクレーブ処理材とコバルトフェライトの Co 放出速度は近いものであった。SEM 観察によれば、オートクレーブ処理材では八面体型のマグネタイト類似の結晶粒が表面を覆っており、母材よりもまずスピネル皮膜が溶解すると考えるのは自然である。すなわちスピネル酸化物では、中性水において、Fe よりも Co, Ni の方が溶解しやすい性質があり、オートクレーブ処理材では、まずスピネル皮膜が溶解することから放出が進行したのと考えられる。

4. ま と め

常温の高純度水中でステンレス鋼からの腐食生成物放出挙動を調べ、以下のような知見が得られた。

(1) 飽和水素水、低 DO 水などの非酸化性水質で

は、Fe 成分が選択的に放出される。

(2) 高 DO 水などの酸化性水質では、Co, Ni 成分が選択的に放出される。

(3) 常温では Cr 成分はいずれの水質でも、放出され難い。

(4) オートクレーブ処理し、スピネル皮膜を形成させると Co, Ni 成分は選択的に放出される。

(5) オートクレーブ処理材における Co, Ni 成分の選択的放出挙動はスピネル皮膜の溶出の性質に支配されている。

(Received September 29, 1982)

【謝 辞】

本研究にあたり有益な御助言を戴いた慶応大学理工学部 永井 隆教授、岸 富也教授、さらに懇切な御指導を戴いた電力中央研究所 神山弘章エネルギー・環境技術研究所長、黒沢辰雄専門役、青木敬雄原子力化学部長に謝意を表します。

文 献

- 1) E. G. Brush & W. L. Pearl: *Corrosion*, **28**, 129 (1972).
- 2) C. D. Rocca: *Nucleonics*, **24**, 385 (1966).
- 3) T. Mizuno & T. Iwahori: *Kernenergie*, **21**, 215 (1978).
- 4) P. Cohen: "Water coolant technology of power reactors", p. 369, ANS-USAEC Monograph. Gordon and Breach Science Publishers (1969).
- 5) 岩堀 徹: 未発表
- 6) S. Shimodaira: "Relation Between Properties of Passive Films and Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Stainless Steels", Passivity and Its Breakdown on Iron Base Alloys. U.S.A.-JAPAN SEMINER., Ed. R. W. Staehle and H. Okada, p. 38. NACE, Houston, Texas (1976).
- 7) I. Olefjord and B. O. Elfsröm: "Investigation by Esca of The Passive Film Formed on Austenitic Stainless Steel in Oxygenated Water", 6th Eur. Congr. Metall. Corros., London, p. 21~p. 28 (1977).
- 8) K. Videm: "Mild steel in primary circuits of water-cooled power reactors", Proc. Third. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 8, p. 600~608, Geneva (1964).
- 9) 松平光男, 鈴木雅行, 佐藤祐一, 橋元昌幸, 奥村 実, 宮崎松生: 防食技術, **28**, 23 (1979).
- 10) R. K. Freier: *Vom Wasser*, **38**, 443 (1971).
- 11) Ph. Berge, C. Ribon & P. Saint Paul: *Corrosion*, **33**, 173 (1977).
- 12) M. E. Indig & A. R. McIlree: *Corrosion*, **35**, 288 (1979).