純水中における鉄鋼材料の腐食に及ぼす温度の影響*

本 田 卓**, 檜 村 栄二**, 大 橋 健也**, 古 谷 保 正**
大 角 克 巳***, 会 沢 元 浩****, 松 林 秀 夫*****

** 株式会社日立製作所日立研究所
*** 株式会社日立製作所日立工場
**** 日立エンジニアリング株式会社
***** 中国電力株式会社

Effect of Temperature on Corrosion of Steels in High Purity Water*

Takashi Honda** Eiji Kashimura** Kenya Ohashi** Yasumasa Furutani**
Katsumi Ohsumi*** Motohiro Aizawa**** and Hideo Matsubayashi*****

**Hitachi, Ltd., Hitachi Research Laboratory
***Hitachi, Ltd., Hitachi Works
****Hitachi Engineering Co., Ltd.
*****The Chugoku Electric Power Company, Inc.

Effect of temperature on corrosion behavior of steels was evaluated in the range of 150–300°C in high purity water containing about 200 ppb oxygen. The exposure tests were carried out in actual and simulated reactor water of BWR plants. Through X-ray diffractometry, SIMS, XPS and chemical analyses, it was clarified that the chemical composition and morphology of oxide films formed on austenitic stainless steel changed above about 250°C. Chromium dissolved easily through corrosion above this temperature, and the oxide films primarily consisted of spinel type oxides containing high concentration of nickel. Further, as the protectivity of oxide films increased with temperature, the corrosion rate had a peak around 250°C after a long exposure period. A major phase of oxide films on carbon steel was magnetite in the whole temperature range. However, as the oxide films formed at high temperatures had very compact structures, the effect of temperature on the corrosion rate was similar to that observed on stainless steel.

Key words: BWR type reactors, stainless steels, carbon steels, general corrosion, temperature, demineralized water, oxide films

1. 緒 言

沸騰水型原子炉 (BWR) における鉄鋼材料の腐食とそ

れにともなう ^{60}Co 等の放射性イオンの蓄積に関しては種々の観点から研究が行われ^{1)~8)}, 挙動が明らかにされつつある。しかし、炉水環境の影響等で不明な点も多い。前報⁹⁾ではプラントの定常運転状態である 288°C における 304 鋼と炭素鋼の腐食並びに蓄積挙動について検討した。しかし、プラントでは場所による温度分布や起動、停止にともなう温度変化があり、腐食に対する温度の影響を明らかにする必要がある。純水中における影響については、すでにいくつかの報告がある。たとえば、ステンレス鋼では溶存酸素濃度 (DO) が比較的低い場合に、腐食速度がある温度で極大を示す現象が³⁾, Warzee⁷⁾, 前

* 第 32 回腐食防食討論会 (於北海道大学) で発表

** 〒317 茨城県日立市久慈町 4026 (4026, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-12 Japan)

*** 〒317 茨城県日立市幸町 3-1-1 (3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 317 Japan)

**** 〒317 茨城県日立市幸町 3-2-1 (3-2-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 317 Japan)

***** 〒730 広島県広島市中区小町 4 番 33 号 (4-33, Komachi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima-ken, 730 Japan)

川⁹⁾、伊藤⁹⁾らによって報告されている。この温度は鋼種、DO あるいは表面状態等により異なっているようだが、いずれの場合も 200°C 以上の高温である。一方、Brush ら¹⁰⁾によると、炭素鋼では 100°C 付近に極大点がある。こうした挙動は腐食に対する酸化皮膜の保護性に起因するものと考えられるが、皮膜に関する検討は不十分で、現象の解明には至っていない。また、⁶⁰Co の蓄積に及ぼす温度の影響は、304 鋼を対象に筆者ら¹⁾が実炉水を用いて 130~240°C の範囲で検討したのみで、高温領域での検討が抜けている。

そこで、本報では DO 200 ppb の純水中における 304 鋼と炭素鋼の腐食挙動及び皮膜形態の温度による変化を 150~300°C の範囲で検討するとともに、130~280°C の実炉水中に長期間浸漬した 304 鋼及び 316 L 鋼への ⁶⁰Co 蓄積挙動を酸化皮膜に着目して検討した。

2. 実験方法

2.1 模擬炉水浸漬実験

実験には前報⁹⁾と同じ装置を用いた。本装置は水質調整タンク、給水タンク、オートクレープ及び水質測定部より構成されており、温度は再生熱交換器、予熱器により 150~300°C に保持した。DO は酸素-窒素混合ガスを用いて 200±10 ppb に調整した。供試材には 304 鋼及び炭素鋼を用いたが、その化学組成及び加工法は前報⁹⁾に述べた。浸漬は 90 h 行い、生成した酸化皮膜に対して重量測定並びに走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD)、二次イオン質量分析 (SIMS) 及び X 線光電子分光 (XPS) による分析を実施した。酸化皮膜は 0.5 wt% ヘキサメチレンテトラミンを含む 5 wt% 硫酸水溶液中で、試験片を陰極に、白金線を陽極にして、70°C、電流密度 20 A/dm² で 30~60 s 電気分解して金属母材より剥離し、皮膜剥離前後の試験片の重量差から皮膜量を求めた。また、腐食減量は浸漬前と浸漬後に皮膜を剥離したのちの試験片の重量差から、放出量⁹⁾は腐食減量と皮膜中の金属元素量との差から求めた。なお、SIMS 及び XPS の測定条件は前報⁹⁾に詳述した。

2.2 実炉水浸漬実験

実炉において、炉水浄化系より分岐した炉水を用い、304 鋼の浸漬実験を実施した。用いた試験片の化学組成と加工法は前報¹⁾に述べた。試験片を装着するホルダは、炉水の流れ方向に直列に 6 個を配置した。炉水水質は本装置の入口で測定し、水質変化が無くなった時点から浸漬を開始した。炉水中の放射性核種及び金属元素の濃度は前報¹⁾に示した。⁶⁰Co 濃度は 100 µCi/m³ で 98% 以上がイオンとして存在し、鉄クラッド濃度は 1 ppb 以下であった。温度はホルダごとに表面温度計を用いて測定した。上流から下流にかけて温度下降がみられ、

130~240°C の範囲にあった。炉水の DO は 160~170 ppb、比電導率は 0.10~0.12 µS/cm、pH は 6.9~7.2、流速は 0.5 m/s であった。試験片の浸漬は各温度で 100~1,900 h 行い、⁶⁰Co 蓄積量を Ge (Li) 半導体検出器で測定した。また、前述したカソード電解法により酸化皮膜を剥離、定量した。皮膜量は含まれる金属元素 (鉄、クロム、ニッケル) の総量から求めた。

次に、実験終了後、本装置とプラントを結ぶ配管の一部を切り出し、内面に形成した皮膜の分析を行った。この配管 (内径 25 mm、長さ 26.3 m) は 316 L 鋼製で、炉水に 6,000 h さらされていた。試験片は温度が 250、265 及び 280°C の 3 箇所の配管を長さ 35 mm に切断後、縦に四分割したものをを用いた。採取した試験片は ⁶⁰Co 蓄積量を測定するとともに、XRD により酸化皮膜の形態分析を行った。その後、皮膜を剥離し、皮膜中の鉄、クロム及びニッケルを定量した。

3. 結果

3.1 模擬炉水水中での温度依存性 (短期)

Fig. 1 は 304 鋼を 150~300°C において、DO 200 ppb の純水中に 90 h 浸漬した場合の腐食減量、酸化皮膜量及び放出量の温度依存性である。腐食反応に係った金属の 80% 以上は皮膜として残った。いずれの量も温度の上昇にともなって増加する傾向があり、とくに 250°C 以上において増加が著しかった。Fig. 2 は異なる温度で形成した酸化皮膜の SEM による観察結果である。酸化物結晶は高温ほど大きく成長しており、300°C では 0.5 µm 程度の均一な粒径の結晶が表面を一様におおっていた。

Fig. 1 Effect of temperature on corrosion behavior of Type 304 stainless steel exposed for 90 h.

次に、酸化皮膜中のクロムとニッケルの分布を SIMS で調べた。結果を Fig. 3 に示す。約 250°C を境に、この 2 元素の分布に差がみられる。250°C 以上で形成した皮膜では、クロム濃度は皮膜の表面方向に単調に減少し

Fig. 2 Scanning electron micrographs of oxide films formed on Type 304 stainless steel exposed at different temperatures for 90 h.

Fig. 3 Depth concentration profiles of elemental Cr and Ni in oxide films formed on Type 304 stainless steel exposed at different temperatures for 90 h.

ており、腐食にともなってクロムが溶出したことを示している。一方、ニッケルは高温では皮膜中に安定に存在し、低温で溶出する傾向にある。Fig. 4 は XPS により皮膜最外表面における鉄とクロムの存在形態を調べた結果である。Fe $2p_{3/2}$ のスペクトルは、いずれの温度においても 712 eV 付近にピークを示した。Cr $2p_{3/2}$ のピークは 577 eV 付近にあったが、ピーク強度は高温で低下した。なお、測定エネルギーは Cls の結合エネルギーを 285.0 eV として補正した。なお、Ni $2p_{3/2}$ は計数感が悪く、明瞭なピークが得られなかったので図示しなかった。一方、Fig. 5 は O 1s スペクトルを H₂O (533.0 eV)¹¹⁾, OH⁻ (531.6 eV)¹¹⁾ 及び O²⁻ (530.3 eV)¹¹⁾ にピーク分離し、それぞれのピーク強度の温度変化を示した図である。H₂O の存在比率は温度によらず一定だが、温度上昇にともない O²⁻ 基の存在比率は増し、OH⁻ 基は減少する傾向を示した。

次に、炭素鋼の腐食挙動と温度との関係調べた。Fig. 6 は腐食減量と酸化皮膜量とともに 200°C に極小値をもち、この温度を境に低温側、高温側いずれにおいても増加する傾向があることを示している。また、放出

Fig. 4 XPS spectra of 2p level of Fe, Cr for oxide films formed on Type 304 stainless steel exposed at different temperatures for 90 h.

Fig. 5 Relative intensity of XPS signals for oxygen in oxide films on Type 304 stainless steel exposed at different temperatures for 90 h.

Fig. 6 Effect of temperature on corrosion behavior of carbon steel exposed for 90 h.

量は 150°C で大きい、175°C 以上では温度依存性が小さくほぼ一定であった。これは 200°C 以上では高温ほど皮膜の生成率が高いことを示している。Fig. 7 は SEM による皮膜観察の結果である。150°C で形成した皮膜は酸化物結晶の粒径が 2~3 μm と大きく多孔質だが、175°C では結晶が著しく微細化し、粒径は 0.2 μm

以下である。また、それ以上の温度では再び結晶の成長がみられるが、緻密である点で 150°C の場合とは異なっている。なお、XRD ではいずれの温度で形成した皮膜にも Fe_3O_4 が検出された。また、XPS により皮膜最外表面における酸素の存在状態を調べたところ、 H_2O 、 OH^- 及び O^{2-} のピーク強度はいずれも温度による変化がみられなかった。

3.2 実炉水中での温度依存性(長期)

304 及び 316 L 鋼を 130~280°C の炉水に 6,000 h 浸漬した場合に、表面に蓄積した ^{60}Co の量及び酸化皮膜量を Fig. 8 に示す。130~240°C の温度領域における値は、304 鋼を 1,900 h 浸漬した結果を 6,000 h まで外そうして求めたものである。なお外そうは 1,900 h までの値がいずれも対数則にしたがった増加を示す¹¹⁾ ことに基づいて行った。また、250~280°C における値は 316 L 鋼配管での結果である。結果は ^{60}Co 蓄積量及び酸化皮膜量とともに 250°C に極大値をとり、高温側では減少することを示している。なお、285°C の純水中では DO 200 ppb 以上で 304 鋼と 316 L 鋼の腐食挙動に差が認められないこと¹²⁾、さらに実炉水 (230°C, DO 150~170 ppb) 中での ^{60}Co 蓄積挙動にも差がなかったこと¹³⁾ から、DO 約 200 ppb の高温純水中では 304 鋼と 316 L 鋼は同等に扱えるものと考えられる。

次に、酸化皮膜の組成、形態について調べた。Fig. 9 は内層酸化皮膜中のニッケルとクロムの組成比率を温度に対してプロットした結果である。なお、ニッケルの値は 240°C 以下については 1,580~1,900 h 浸漬した 304 鋼で得られたものを、また 250~280°C については 6,000 h 浸漬した 316 L 鋼の結果を、さらに 288°C についてはプラント実配管 (304 鋼) の結果³⁾ をとった。なお、内層酸化皮膜とは超音波洗浄により密着性の悪い外層を取り除いたのちの残留皮膜を指している。一般に外層酸化皮膜は炉水中に懸濁するクラッドの沈積により形成されるものと考えられている⁸⁾ ので、母材の自生皮膜の比較には内層皮膜を用いることが良いと思われる。結

Fig. 7 Scanning electron micrographs of oxide films formed on carbon steel exposed at different temperatures for 90 h.

Fig. 8 Effect of temperature on growth of oxide films and deposition of ^{60}Co on stainless steel exposed in reactor water for 6,000 h.

Fig. 9 Effect of temperature on chemical composition of inner oxide films on stainless steel exposed in reactor water.

果をみると、ニッケルの組成比率は浸漬時間によらず温度の上昇とともに増加傾向を示し、プラント実配管ではXRDにより NiFe_2O_4 の存在が報告¹⁸⁾されている。一方、クロムの組成比率は浸漬時間に依存しており時間とともに減少したが、130~240°Cの範囲で1,580~1,900 h浸漬した試料では約10%で温度依存性がなかった。しかし、長期に炉水にさらされたプラント実配管では、1~4%³⁾の低い値を示している。

Table 1は異なる温度で形成した酸化皮膜の形態をXRDで調べた結果である。230°Cの結果は304鋼を1,900 h浸漬した場合で、他は316L鋼を6,000 h浸漬した場合である。230°Cでは主形態である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とともに $\alpha\text{-FeOOH}$ も検出された。しかし、250°C以上では一般式 M_3O_4 で示されるスピネル型酸化物が主な成分であった。この酸化物には鉄、クロム、ニッケルの複合酸化物が含まれると考えられるが、その詳細な形態は同

Table 1 K-ray diffraction of oxide films formed on stainless steel exposed in reactor water at different temperatures.

Temperature (°C)	Crystallographic Phases	
	Major	Minor
230	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$	
250	M_3O_4 ⁽¹⁾ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
265	M_3O_4 ⁽¹⁾ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
280	M_3O_4 ⁽¹⁾ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	

⁽¹⁾ $\text{M}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Ni}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4, (\text{Ni,Cr,Fe})_3\text{O}_4$

定できなかった。

4. 考 察

高温純水中でステンレス鋼の腐食速度が温度に対して極大をもつ現象はいくつか報告されている。前川⁸⁾によると、DO 100 ppb以下の脱気静水中では304鋼をエメリー紙で研磨した試料で300°Cに、また酸洗した試料では350°Cに腐食速度の極大が現れた。伊藤⁹⁾はDO 50~400 ppbの流動水中で、電解研磨した試料が250°Cに極大をもつことを報告している。ステンレス鋼の腐食にともなう現象としては、腐食生成物の放出と酸化皮膜の形成があるが、Kitamuraら¹⁴⁾はDO 20 ppbの流動水中でコバルトの放出速度を調べ、これにも240°Cに極大値があることを認めている。本研究の結果は酸化皮膜量にも同様の傾向があることを示しており、腐食にともなういずれの現象も240~350°Cの高温領域で極大をとることが明らかになった。なお、この現象はDOがppmと高い静水中では観察されない⁸⁾ことから、比較的、低DOの場合に起こるようである。

304鋼の初期の腐食速度は温度とともに増大した。したがって、長期浸漬の場合に高温で腐食が抑制される現象は、皮膜の保護性に起因するものと考えられる。皮膜内でのニッケルとクロムの分布は約250°Cを境として異なり、低温側ではクロムが比較的安定に存在し、ニッケルが溶出するが、高温側ではクロムが溶出し、ニッケルが安定化している。したがって、高温では腐食にともなって鉄及びニッケルイオンが皮膜/金属界面ですみやかに析出し⁶⁾、ポロシティの小さい保護皮膜を形成することが、長期浸漬の場合に腐食を抑制する原因と推定される。同様の現象はCastleら¹⁵⁾が炭素鋼で観察している。高温のアルカリ水中で腐食させた炭素鋼を純水中に

Fig. 10 ΔG - T diagram of reactions in Fe-Ni-O-H system.

浸漬したところ、皮膜/金属界面で皮膜の細孔が閉塞された。これは純水中で鉄酸化物の溶解度が減少したためであろうと推定している。したがって、酸化物の溶解度が小さい環境条件では、腐食反応により生成した金属イオンは皮膜/金属界面で直ちに酸化物を形成するため、皮膜は緻密化し保護性を増すために腐食を抑制するものと考えられる。

そこで、Ni-Fe-O-H の4元素における各種反応の熱力学的な安定性を調べた。Fig. 10はRummeryら¹⁶⁾の結果をBWR炉水条件である酸素200ppb、水素4ppbで計算し直したものである。いずれの反応にも NiFe_2O_4 が関与しているが、その生成反応は室温から300°Cまでの温度領域で非常に起こりやすいことがわかる。一方、酸素あるいは水素によって他の酸化物に変わる反応は、150°C以上ではいずれも自由エネルギー変化(ΔG)が正で起こりにくく、この4元素系においては高温で NiFe_2O_4 が最も安定な酸化物として存在することがわかる。なお、酸化性雰囲気においては、高温でニッケルが皮膜を安定化させることがステンレス鋼の耐食性を高める原因であることは、高温における304鋼の耐食性がニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼(17Cr鋼)よりも優れている⁹⁾ことから妥当と考えられる。

ところで、XPS及びXRDの結果によると、低温で形成した304鋼の皮膜は、高温で形成した皮膜よりも OH^- 基の存在比率が高い。これはクロムを含まない炭素鋼の皮膜では O^{2-} 基及び OH^- 基の存在比率に温度依

存性がないことから、皮膜中のクロム濃度が低温で高くなることと無関係ではないようである。また、Fig. 4に示した577 eVの $\text{Cr } 2p_{3/2}$ のピークが Cr^{3+} (577.1 eV)¹⁷⁾とよく一致していることを考え併せると、低温ではクロムは CrOOH あるいは Cr(OH)_3 として皮膜中に安定に存在するものと推定される。なお、Okamoto¹⁸⁾は室温におけるステンレス鋼の不働態皮膜を検討し、耐食性の原因が新たに生成した金属イオンをプロトンの引き抜きを伴いながら結合する役割を果たす結合水の働きにあると推定した。本研究の結果はさらに、約250°C以下の低温領域でステンレス鋼の耐食性が炭素鋼よりも優れている原因が、皮膜のクロム濃度の増加により緩衝作用の大きい OH^- 基の存在比率が高くなることにあることを示唆している。

ところで、腐食速度が極大を示す現象は炭素鋼でも報告されているが、その温度はステンレス鋼の場合に比べると相当低い。Brushら¹⁹⁾がDO 15~30ppbの純水中において38~204°Cの範囲で調べた結果では、約100°Cに極大値が現れた。また、150~300°Cで検討した本研究では、150°Cで腐食量が最大値を示した。ステンレス鋼との温度の違いは金属組成の差にあらうが、こうした現象の原因はSweetonら¹⁰⁾が示したように、高温で Fe_3O_4 の溶解度が減少し、それによって皮膜の保護性が向上する点にあると考えられる。これはSEM観察の結果からもうかがえることであり、原因の本質はステンレス鋼の場合と似たところにあると思われる。

5. 結 言

BWR プラント炉水環境である酸素を溶存した純水中における 304, 316L 鋼及び炭素鋼に及ぼす温度の影響を 150~300°C の範囲で検討した結果, 次の結論を得た。

(1) オーステナイト系ステンレス鋼の酸化皮膜は, 約 250°C を境に化学組成と形態が変化する。低温ではニッケルが溶出し, クロムは比較的安定であり, 皮膜中の OH⁻ 基が増す。したがって, この温度領域での耐食性が炭素鋼より勝るのは, 皮膜中に Cr(OH)₃ あるいは CrOOH が安定に存在するためと推定される。一方, 高温では逆にクロムが溶出し, ニッケルは NiFe₂O₄ を形成して皮膜の保護性を増す。このため長期浸漬後の腐食速度は約 250°C に極大をとり, 放射性コバルトイオンの蓄積にも同様の現象を生じる。

(2) 炭素鋼は 90 h 浸漬では 150°C で腐食が著しい。温度の上昇は皮膜を緻密化して放出量を減少させ, 200°C で腐食量が最小となる現象が現れる。また, 皮膜は主に Fe₃O₄ で構成され, 温度による形態変化はない。

おわりに, 実炉水浸漬実験に際し, 多大の御尽力を頂いた中国電力株式会社, 米沢鴻一氏, 合田隆一氏に厚く謝意を表します。

(Received March 20, 1987)

文 献

- 1) T. Honda, M. Izumiya, A. Minato, K. Ohsumi & H. Matsubayashi: *Nucl. Technol.*, **64**, 35 (1984).
- 2) T. Honda, A. Minato, K. Ohsumi & H. Matsubayashi: *Nucl. Technol.*, **65**, 438 (1984).
- 3) G. Romeo: *Proc. 7th Int. Congress Metallic Corrosion*, **3**, 1456 (1978).
- 4) T. Honda, K. Ohashi, Y. Furutani, Y. Sato & H. Mochizuki: *Water Chemistry for Nuclear Reactor Systems 4*, paper 45, British Nucl. Energy Soc., Bournemouth (1986).
- 5) C. C. Lin, C. R. Pao, J. S. Wiley & W. R. DeHollander: *Water Chemistry for Nuclear Reactor Systems 2*, paper 46, British Nucl. Energy Soc., Bournemouth (1980).
- 6) 本田 卓, 榎村栄二, 大橋健也, 古谷保正: 防食技術, **36**, 267 (1987).
- 7) M. Warzee, J. Hennaut, M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty & Ph. Berge: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 670 (1965).
- 8) 前川立夫, 香川 優, 中島宣雄: 日本金属学会誌, **31**, 1213 (1967).
- 9) 伊藤伍郎, 清水義彦, 佐藤俊司: 防食技術, **18**, 345 (1969).
- 10) E. G. Brush & W. L. Pearl: *Corrosion*, **28**, 129 (1972).
- 11) M. Datta, H. J. Mathieu & D. Landolt: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2484 (1984).
- 12) 本田 卓, 大橋健也, 榎村栄二, 古谷保正: 腐食防食 '87 講演集, C-108 (1987).
- 13) L. D. Anstine: *NEDE-12665*, General Electric Co. (1977).
- 14) M. Kitamura, Y. Ozawa & S. Uchida: *Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactor*, Paper 22, South Carolina (1983).
- 15) J. E. Castle & H. G. Masterson: *Corros. Sci.*, **6**, 93 (1966).
- 16) T. E. Rummery & D. D. Macdonald: *AECL-4577*, Atomic Energy of Canada Limited (1973).
- 17) 杉本克久, 岸 興作, 池田重良, 沢田可信: 日本金属学会誌, **38**, 54 (1974).
- 18) G. Okamoto: *Corros. Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 19) F. H. Sweeton & C. F. Baes, Jr.: *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 479 (1970).