高温純水中における鉄鋼材料の腐食と微量金属イオンの析出*

本 田 卓**, 樫村 栄二**, 大橋 健也**, 古谷 保正**

** 株式会社日立製作所日立研究所

Corrosion of Ferrous Materials and Deposition of Trace Metal Ions in High Temperature and High Purity Water*

Takashi Honda**, Eiji Kashimura**, Kenya Ohashi**
and Yasumasa Furutani**

**Hitachi, Ltd., Hitachi Research Laboratory

The mechanism of oxide film growth was evaluated for ferrous materials in high temperature and high purity water simulating a boiling water reactor condition. Further, the deposition kinetics of a trace amount of metal ions such as Co^{2+} was elucidated by XPS, SIMS and other analyses. The films formed on Type 304 stainless steel mainly consisted of spinel type oxides such as magnetite. The release amount of chromium was relatively large compared with iron and nickel. The oxide films grew primarily inward at the oxide/metal interface. Cobalt ions in water were incorporated at the same point and occupy the divalent sites of spinel type oxides. The film growth mechanism of carbon steel was similar to that of stainless steel, while the release amount of corrosion products from carbon steel was much smaller than that from stainless steel.

1. 緒 言

沸騰水型原子炉 (BWR) の配管材料には、ステンレス鋼と炭素鋼が用いられている。これらの材料表面には腐食とともなって酸化皮膜が形成されるが、炉水に含まれる放射性腐食生成物である ^{60}Co 等の金属イオンはこの皮膜内に取り込まれ、配管表面線量率の上昇をもたらす。プラントの円滑な運転には、表面線量率の低減が望まれ、これまでに水質及び材料面でさまざまな対策がとられてきた¹⁾。しかし、炉水環境における鉄鋼材料の腐食と ^{60}Co に代表される微量金属イオンの蓄積挙動については不明な点が多い。

これまでに、高温純水中での腐食に関しては主に腐食減量と腐食生成物の放出挙動が調べられており^{2)~6)}、酸化皮膜の形態、構造及び成長機構に着目した研究例⁷⁾は少ない。また、放射性イオンの蓄積挙動は実炉^{8)~10)}あ

るいは RI (Radioisotope) を用いたループ¹¹⁾での検討が主で、形成される皮膜に関しては明らかにされていない部分が多い。そこで、本研究では 304 ステンレス鋼と炭素鋼を対象に、BWR 環境における腐食と ^{60}Co イオンの蓄積挙動を、酸化皮膜を多角的に分析することにより明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 模擬炉水浸漬実験

本研究では本来、 ^{60}Co の蓄積挙動を明らかにすることを目的としているが、酸化皮膜中の化学形態を調べるために化学的に等価な非放射性のコバルトイオン (Co^{2+}) を用いた。供試材には Table 1 の化学組成をもつ 304 鋼 (低コバルト材) 及び炭素鋼を用いた。低コバルト材を用いた理由は、通常の 304 鋼は不純物として 0.2~0.3% のコバルトを含んでいるので、蓄積評価に及ぼす母材の影響をできるだけ小さくするためである。なお、コバルトは鋼材を酸溶解した後、フレームレスゼーマン原子吸光法により定量した。試験片は $8 \times 30 \times 1$ mm 及 $8 \times 8 \times 1$ mm の板状に成形後、表面を #1,000 エ

* 第 4 回日ソ腐食セミナー (機械振興会館) で一部発表

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

Table 1 Chemical composition of materials used as test specimens. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Co	Ni	Cr
SUS 304	0.02	0.56	1.36	0.023	0.002	0.041	10.48	18.57
Carbon Steel	0.10	<0.01	0.30	0.018	0.016	0.016	-	-

Fig. 1 Schematic diagram of recirculation loop.

メリー紙で研磨し、アセトンで脱脂洗浄して用いた。

Fig. 1 は用いた装置の系統構成を示す。水質調整タンクで溶存酸素濃度 (DO) を 200 ppb に調整した純水 (< 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を流速 30 l/h (線流速 1 cm/s) で通水したオートクレーブに試験片を浸漬した。温度は再生熱交換器、予熱器を用いて 288°C に保持した。Co²⁺ イオンは薬注タンクに所定濃度の硫酸コバルトを溶解させ、薬注ポンプを用いてオートクレーブ内に連続注入した。試験時の Co²⁺ イオン濃度はオートクレーブ下流に設けたサンプリングラインを用いて測定したが、得られた値 (3 $\pm$ 0.5 ppb) は注入量から求めた値とよく一致した。また、他の水質値は主ループ内に設置した電導度計、DO 計、pH 計により連続測定した。

浸漬は 1,000 h まで行い、小さい方の試験片は次節に述べる機器分析に供した。一方、大きい方の試験片については、皮膜をカソード電解法⁹⁾ により剝離したのち塩酸溶液中で加熱溶解し、原子吸光法により、304 鋼では鉄、クロム、ニッケルの、また、炭素鋼では鉄の量を求めた。なお、腐食減量は浸漬前と浸漬後に皮膜を剝離したのちの試験片の重量差から、また酸化皮膜量は皮膜剝離前後の重量差から、さらに腐食生成物の放出量は腐食減量と原子吸光法により求めた皮膜中の金属元素の総量との差から求めた。

2.2 酸化皮膜の分析

前節で形成した酸化皮膜は走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折法、2 次イオン質量分析法 (SIMS) 及び X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。SIMS は 1 次イオンに 10 kV のアルゴンイオン (Ar⁺) を用い、電流密度は 960 mA/m²、ビーム径を 400 μm 、サンプル室の真空度を 7×10^{-7} Torr に設定し、2 次イオンの加速電圧は 1.5 kV とした。光電子分光器は KRATOS 製、XSAM-800 型で、イオン化源には MgK α 線 (1,253.6 eV) を用いた。XPS スペクトルの測定においては必要な光電子の運動エネルギーの範囲を 20 eV/min で 10 回走査し、カウント数の積算値をスペクトルとして描かせた。試料室の真空度は 1×10^{-9} Torr、温度は室温である。構成元素を分析する場合、コバルト、鉄、クロム、ニッケルについては 2p_{3/2} スペクトルを、酸素及び炭素については 1s スペクトルを測定した。本装置の測定エネルギーは、C 1s の結合エネルギー (Eb) を 285.0 eV として他のピークの Eb 値を補正した。また、アルゴンスパッタリングは 3 kV、16 mA/m² で 2~210 min 行った。

3. 結 果

3.1 304 鋼及び炭素鋼の腐食挙動

304 鋼及び炭素鋼における皮膜の成長は Fig. 2 に示

Table 2 Corrosion behavior of Type 304 stainless and carbon steels exposed for 1,000 h at 288°C.

	(g·m ⁻²)	
	SUS 304	Carbon Steel
Corrosion	1.80 (100%)	7.02 (100%)
Oxide Films	1.59 (88%)	6.95 (99%)
Release	0.21 (12%)	0.07 (1%)

Fig. 2 Growth of oxide films on Type 304 stainless and carbon steels exposed at 288°C.

ように、それぞれ (1) 及び (2) 式で表される対数則によく従っていた。なお、 W は酸化皮膜量 (g/m²)、 t は浸漬時間 (h)、 σ は標準偏差 (g/m²) である。

$$W = 1.5 \log(0.0043t + 1); \sigma = 0.26 \quad (1)$$

$$W = 1.7 \log(0.16t + 1); \sigma = 0.65 \quad (2)$$

Table 2 は 1,000 h 浸漬後の 304 鋼と炭素鋼を対象に、腐食減量 (Corrosion)、酸化皮膜量 (Oxide Films) 及び腐食生成物の水中への放出量 (Release) を調べた結果である。304 鋼では腐食に関与した金属元素のうち 88% が皮膜を形成し、12% が水中に放出している。一方、炭素鋼では 99% が皮膜として残り、放出率はわずかに 1% であった。この放出率の差は次章で詳述するが、304 鋼ではクロムの溶出が大きいものと考えられる。

3.2 304 鋼の酸化皮膜

Fig. 3 は 304 鋼を模擬炉水中に 1,000 h 浸漬したのちに形成した酸化皮膜の SEM 観察結果である。粒径約 1 μ m 以下の微細な結晶粒が表面をおおっている。X 線回折では Fe_3O_4 を主体とするスピネル型酸化物が主に検出され、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は微量であった。

Fig. 4 は Co^{2+} イオンを 3 ppb 溶存する 288°C の高温純水中に 304 鋼を 1,000 h 浸漬した後に、SIMS により皮膜深さ方向における元素分布を調べた結果を示す。酸素の分布から皮膜/金属界面の位置 ($I_{\text{O/m}}$) が、スパッ

Fig. 3 Scanning electron micrograph of oxide films formed on Type 304 stainless steel exposed for 1000 h at 288°C.

Fig. 4 Depth concentration profile of elements in oxide films on Type 304 stainless steel exposed for 1,000 h at 288°C.

Table 3 Concentration ratio of elemental metals in oxide films on Type 304 stainless steel exposed for 1,000 h at 288°C.

	Oxide Films	Steel
Cr / Fe	0.093	0.27
Ni / Fe	0.13	0.15
Co / Fe	0.045	0.00059

Fig. 5 XPS spectra of 2p_{3/2} level of Co, Fe, Cr, Ni and 1s level of O for oxide films on Type 304 stainless steel exposed for 1,000 h at 288°C, Ar⁺ sputtering time 0-210 min; (a) Co, (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) O.

タリング時間で 75 min 程度にあることがわかる。クロムは皮膜表面方向に濃度が単調減少している。ニッケルも同じ現象がみられるが、クロムに比べると減少程度は小さい。一方、コバルトは、逆に皮膜内方向に減少する傾向を示した。また、Table 3 にクロム、ニッケル及びコバルトの鉄に対する濃度比を皮膜と母材で比較した。クロムは皮膜中で母材に比べると約 3 分の 1 に減少しているが、ニッケルは 10% 位の減少にすぎない。また、コバルトは逆に皮膜中で 2 けた近く増加している。Fig. 5 は XPS により皮膜の深さ方向における各元素の存在形態を分析した結果である。Co 2p_{3/2} はスパッタリングを行わない皮膜最外表面では 781 eV 付近に単一ピークを認めたが、スパッタリングにともない 779 eV 付近に新たなピークが現れた。Fe 2p_{3/2} は最外表面では 712 eV 付近に単一ピークを認めたが、スパッタリングにともない低エネルギー側にピーク位置がシフトした。Cr 2p_{3/2} はスパッタリングによらず 577 eV 付近に単一ピークが存在した。Ni 2p_{3/2} は計数感度が悪いが、最外表面では 857 eV 付近に、またスパッタリング後は 854 eV 付近にピークがみられた。O 1s は最外表面では 532~533 eV

Fig. 6 Scanning electron micrograph of oxide films formed on carbon steel exposed for 1,000 h at 288°C.

にブロードなピークがある。2 min スパッタリングしたのちには、530 eV 付近にシャープなピークを認めたが、高エネルギー側に肩状ピークを残している。40 min 以上のスパッタリングにより肩状のピークは消え、ピーク

Fig. 7 Depth concentration profiles of elements in oxide films on carbon steel exposed for 1,000 h at 288°C.

位置はわずかに低エネルギー側にシフトした。

3.3 炭素鋼の酸化皮膜

次に 304 鋼と同じ環境で 1,000 h 浸漬した炭素鋼の酸化皮膜について検討した。Fig. 6 は SEM 観察の結果である。粒径 1 μm 以下の粒状酸化物が表面を一様に、かつ緻密におおっている。X 線回折により調べたところ、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び CoFe_2O_4 の存在を認めた。

Fig. 7 は炭素鋼を 1,000 h 浸漬した後の SIMS による分析結果を示す。皮膜/金属界面はスパッタリング時間で 100 min 程度にあった。コバルトは 304 鋼と同様に

内方向に単調減少した。

次に XPS により皮膜深さ方向でのコバルト、鉄及び酸素の存在形態を調べた。Fig. 8 はその結果を示す。 $\text{Co } 2p_{3/2}$ のスペクトルは皮膜最外表面では計数感度が悪いが、781 eV 付近にピークの存在を認めた。スパッタリング後は 779 eV 付近に新たなピークが現れた。一方、 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ は最外表面では 712 eV 付近にピークを認めたが、スパッタリングにともないピーク位置は低エネルギー側にシフトした。 $\text{O } 1s$ は最外表面では高エネルギー側に肩状ピークをもつブロードなピークを 532~533 eV 付近に認めた。スパッタリングにともない肩状ピークは消失し、低エネルギー側のシャープなピークが残った。

4. 考 察

4.1 高温純水中での腐食機構

高温水中での酸化皮膜の成長機構に関しては、主に脱気アルカリ水中での炭素鋼を対象に調べられてきた。Potter と Mann^{(12),(13)} は、300°C の濃厚水酸化ナトリウム水溶液中で炭素鋼表面に 2 層構造の皮膜が形成されることを認めた。この実験では銀あるいは銅のマーカーをあらかじめ金属表面にめっきし、酸化処理したのちマーカーが 2 層皮膜の中間位置に存在したことから、これらの皮膜層が内方と外方に同時に成長したものと考えた。すなわち、皮膜/金属界面では酸素を担った化学種の内方拡散により酸化が進行し、同時に鉄イオンの外方拡散により水/皮膜界面でも酸化物が析出し、皮膜が形成される。しかし、Bloom ら⁽¹⁴⁾ は Potter らと同様の環境中で

Fig. 8 XPS spectra of $2p_{3/2}$ level of Co, Fe and $1s$ level of O for oxide films on carbon steel exposed for 1000 h at 288°C, Ar^+ sputtering time 0-210 min; (a) Co, (b) Fe, (c) O.

一層構造の皮膜が形成されると報告した。さらに、皮膜成長は Evans¹⁵⁾が“mutual pore-blocking”機構をもとに導き出した対数則にしたがっていた。Berge¹⁶⁾はこの酸化機構の違いが、皮膜中に存在する細孔内の水素濃度分布の違いに基づくものであろうと考えた。その考えは次のようなものである。皮膜中で水素濃度勾配がある場合、すなわち、腐食によって金属表面で形成された水素が水側に拡散する場合、皮膜/金属界面で鉄酸化物が形成される一方、鉄イオンが外方に拡散する。しかし、皮膜内の各部において酸化物と鉄イオンとの間には平衡関係が成り立ち、鉄イオンは皮膜内で沈殿することなく水/皮膜界面まで拡散し、そこで新たな皮膜を形成する。その結果、皮膜は厚い2層構造となる。一方、水素が金属側に拡散し、皮膜中には水素濃度勾配ができない場合には、生成した鉄イオンは直ちに皮膜/金属界面で酸化物を形成する結果、皮膜は薄い1層構造をとることになる。以上に述べた皮膜成長機構は水素発生型腐食の場合であるが、酸素消費型腐食と考えられる BWR 環境においても似た考え方ができるであろう。

微量な金属イオンを含む溶液中に材料を浸漬した場合、この金属イオンは皮膜の成長点において皮膜内に取り込まれ、皮膜内濃度はその点における溶液の濃度に比例すると考えられる。したがって、皮膜が水/皮膜界面で外方に成長するとすれば、同界面の金属イオン濃度はバルク溶液の濃度に等しいため、取り込まれた金属の皮膜深さ方向の濃度分布は一定である。しかし、皮膜/金属界面の金属イオン濃度は、金属イオンの拡散が皮膜によって妨げられるため皮膜成長にともなって減少する。したがって、皮膜深さ方向の濃度は単調に減少するであろう。

ところで、 Co^{2+} イオンを注入しない水中で形成した皮膜内でのコバルトの濃度分布は、304 鋼では皮膜表面方向にわずかに減少し、また炭素鋼では金属母材とはほぼ同じレベルにある¹⁷⁾。したがって、Fig. 4 及び 7 に示した皮膜内におけるコバルトの濃度分布の結果は、このコバルトが水側から取り込まれたものであり、また 304 鋼及び炭素鋼いずれの皮膜もその大半が皮膜/金属界面で内方向に成長しており、水/皮膜界面での外方向への成長は小さく、Bloom タイプの1層構造をとっていることを示していると考えられる。

また、皮膜成長がいずれも対数則でよく表すことができることから、腐食速度が皮膜中の細孔の残存率に比例すると考えた“mutual pore-blocking”機構を適用でき、新たに生成される酸化物は皮膜中の細孔を順次埋めながら、皮膜を形成していくと考えられる。この現象は言い換えると次のようになる。鉄系酸化物の場合には、酸化物の形成にともなう体積膨張率を示す Pilling- Bed-

worth 比が 1 より大きい。したがって、皮膜/金属界面で金属表面にプレート状に形成した酸化物層には圧縮応力が働き、き裂が生じる。その結果、生成した酸化物結晶は個々に成長するが、同時にき裂を生じた皮膜/金属界面では新たな酸化物層が形成される。皮膜はこの繰り返しによって成長していく。なお、以上の考察は皮膜内の金属分布の結果に基づくものであり、推定の部分も多いことから、機構解明にはより一層の研究を必要とする。

4.2 ステンレス鋼酸化皮膜の形態

次に、BWR 環境で形成した 304 鋼の酸化皮膜中におけるコバルト、鉄、クロム、ニッケル及び酸素の存在状態を推定した。

コバルト：皮膜最外面の $\text{Co } 2p_{3/2}$ スペクトルに現れた 781 eV ピークは CoO 及び CoFe_2O_4 の $\text{Co } 2p_{3/2}$ ピークの結合エネルギー (780.8 eV) と一致していた。したがって、コバルトは Co^{2+} で皮膜中に存在していると考えられる。なお、同じ環境で炭素鋼を浸漬した場合に形成した皮膜を X 線回折で調べたところ、 CoFe_2O_4 が検出された。したがって、304 鋼の場合もコバルトフェライトとして存在している可能性が強い。ところで、スパッタリングを行った場合に、779 eV に表れたピークは Co^0 すなわち金属コバルトの結合エネルギー (778.9 eV) と一致していた。このピークは CoFe_2O_4 試薬をスパッタリングした場合にも検出されたことから、スパッタリングにより、 Co^{2+} が還元されたものであり、 Co^{2+} イオンが Co^0 として析出したとは考えにくい。したがって、コバルトは皮膜のいずれの位置においても Co^{2+} で析出したと考えられる。なお、析出機構については水熱合成反応等も考えねばならず、今後の研究に待つところが多い。

鉄：皮膜最外面の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトルに現れた 712 eV ピークは、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の結合エネルギー (それぞれ、711.3 eV 及び 712.4 eV)¹⁸⁾ の中間に位置していることから、この2つの酸化状態の混成ピークと考えられる。スパッタリングによる低結合エネルギー側へのピークのシフトはコバルトと同じ現象によるものであろう。

クロム： $\text{Cr } 2p_{3/2}$ はスパッタリング後も 577 eV に単一ピークをもっていたが、これは Cr^{3+} (577.1 eV)¹⁹⁾ と一致している。また、このピーク面積はスパッタリングとともに大きくなっており、皮膜内層でクロム濃度が増していることがわかる。

ニッケル： $\text{Ni } 2p_{3/2}$ は計数感度が悪く、皮膜最外面のピークは明瞭でないが、857 eV 付近のピークは Ni^{2+} (856.5 eV)¹⁹⁾ と一致している。スパッタリングにより現れた 854 eV ピークは Ni^0 (853.9 eV)¹⁹⁾ と一致しており、コバルト、鉄と同じようにスパッタリングにより Ni^{2+} が還元した結果と思われる。

Table 4 Relative intensity of O^{2-} and OH^- signals in oxide films on Type 304 stainless steel exposed for 1,000 h at 288°C.

Sputtering Time (min)	O^{2-}	OH^-
0	0.49	0.51
2	0.65	0.35
40	0.70	0.30
210	0.77	0.23

酸素：皮膜最外表面で検出されたブロードなピークは吸着した H_2O (533.0 eV)²⁰⁾, OH^- (531.6 eV)²⁰⁾ 及び O^{2-} (530.3 eV)²⁰⁾ の混成ピークと考えられる。この混成ピークをそれぞれの結合エネルギーで分離すると、吸着した H_2O はスパッタリングとともに減少している。Table 4 は OH^- と O^{2-} のピーク強度比である。この結果は皮膜の内層で O^{2-} の存在比率が増していることを示している。すなわち、皮膜表面には水酸化物あるいはオキシ水酸化物が存在するが、内層では酸化物主体に変わっていることを意味している。

次に、鉄、クロム、ニッケル各元素の水系での状態を電位-pH 図をもとに検討した。Indig ら²¹⁾が求めた 274°C の純水中における 304 鋼の腐食電位は、DO 200 ppb で -150~-50 mV (SHE) にある。なお、Leibovitz²²⁾が 288°C で測定した値もほぼこの範囲にある。この電位における各元素の状態は、Chen ら²³⁾が算出した 300°C での電位-pH 図から推定される。中性 (pH₃₀₀ = 5.5) において、鉄は Fe_2O_3 、ニッケルは NiO 、クロムは Cr_2O_3 の安定域にある。この結果は金属単体-水の 2 元系における平衡状態であるから、BWR の実環境である合金-流動水系のような多元系でかつ非平衡な状態とは当然異なっよう。しかし、ある程度の推定は可能で、たとえば鉄の場合は中性条件で Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 としての酸化物安定電位は -900~+500 mV (SHE) と広い範囲にあり、腐食にともなって大半が皮膜を形成し、放出量は少ないことが考えられる。この結果は本実験結果とよく一致している。また、ニッケルの場合も中性では -600 mV (SHE) 以上と広い範囲に酸化物安定領域があるが、酸化物中に 3 価金属として存在する領域は +100 mV (SHE) より貴な電位であり、BWR 環境では存在しにくいと思われる。なお、弱酸性条件では Ni^{2+} が安定になることを考えると、鉄よりはニッケルの放出率が大いことも推定され、このことは皮膜中の Ni/Fe 比が母材よりも小さいことを示している Table 3 の結果とも符合する。クロムでは酸化物の安定電位は他の 2 金属に比べると低電位側にあり、-1,300~+100 mV (SHE) であ

る。これは DO が低い場合にクロム酸化物が安定化して下ることを示しており、BWR 環境では CrO_4^{2-} あるいは $Cr_2O_7^{2-}$ として溶出する可能性が大きい。また、ニッケルとは逆に弱アルカリ性条件で溶出しやすくなると考えられる。以上の結果から、304 鋼の皮膜は表面層には $\alpha-Fe_2O_3$ と水酸基を有する酸化物が存在するが、内層に行くにしたがって Fe_3O_4 を主体とするスピネル型酸化物 ($M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3$) に変わっていると考えられる。 M^{II} の位置は母材主要構成元素である鉄とニッケルが占めるほか、炉水中の ^{60}Co , ^{58}Co 等の 2 価陽イオンも占める。一方、 M^{III} の位置は鉄とクロムが占めるが、クロムの割合は内層ほど高くなる。また、炉水中の ^{51}Cr もこの位置を占める。なお、 ^{51}Cr は 6 価イオンとして炉水中に存在するが、たとえば (3) 式における左側の反応により 3 価に還元されて析出すると考えられる。

4.3 炭素鋼酸化皮膜の形態

炭素鋼の腐食で顕著な特徴は、初期の腐食速度は大きい、その後の腐食が著しく抑制されていることにある。1,000 h 浸漬後の腐食状態の検討から、わずか 1% の放出しか認められないことがこの特徴を裏付けている。すなわち SEM の観察結果にみられるように、皮膜が緻密でその保護性は 304 鋼より大きいと考えられる。また、蓄積したコバルトは $CoFe_2O_4$ で存在することが X 線回折により明らかとなった。次に、皮膜内における元素の存在形態を XPS による分析結果から推定した。

コバルト：皮膜最外表面の $Co\ 2p_{3/2}$ スペクトルに現れた 781 eV ピークは $CoFe_2O_4$ の結合エネルギー (780.8 eV) とよく一致しており、X 線回折の結果からもこのピークは $CoFe_2O_4$ であると考えられる。スパッタリングの結果、新たに現れた 779 eV ピークは 5.2 節に述べたように Co^0 に一致するが、これはスパッタリングによって Co^{2+} が還元されたもので、コバルトは内層においても $CoFe_2O_4$ としてのみ存在すると思われる。

鉄：皮膜最外表面の $Fe\ 2p_{3/2}$ スペクトルに現れた 712 eV ピークは Fe^{2+} と Fe^{3+} の混成ピークと考えられる。また、スパッタリングの影響でピークが低エネルギー

Table 5 Relative intensity of O^{2-} and OH^- signals in oxide films on carbon steel exposed for 1,000 h at 288°C.

Sputtering Time (min)	O^{2-}	OH^-
2	0.64	0.36
40	0.70	0.30
210	0.74	0.26

一側にシフトしていることも 304 鋼の場合と同じである。

酸素：皮膜最外表面では吸着した H_2O (533.0 eV)²⁰⁾ が存在した。ピーク分離の結果、Table 5 に示すように 304 鋼の場合と同様、内層方向で OH^- の存在比率が減り、 O^{2-} の比率が高くなっている。これは 304 鋼の場合と同様、外層では水酸化物あるいはオキシ水酸化物が存在するが、内層は酸化物主体であることを示している。

炭素鋼では鉄-水系の電位-pH 図から、BWR 環境における腐食状態の推定が 304 鋼よりも容易である。

Indig²⁴⁾ が求めた 274°C での腐食電位は DO 200 ppb で -130 mV (SHE) で、304 鋼と同程度の値である。したがって、鉄は Fe_2O_3 の安定域にあり、X 線回折結果並びに腐食にともなう放出量が極めて少ないという事実ともよく一致する。炭素鋼の皮膜は表面が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と水酸基を有する酸化物で構成され、内層では Fe_3O_4 主体に変化すると考えられる。

5. 結 言

BWR 環境における鉄鋼材料の腐食と、それにとまなう酸化皮膜の成長及び微量のコバルトイオンの蓄積機構について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 皮膜は皮膜/金属界面で内方向に成長し、1,000 h 浸漬における腐食生成物の放出率は 304 鋼で 12%、炭素鋼で 1% と小さい。

(2) 304 鋼の皮膜は Fe_3O_4 を主体とするスピネル型酸化物 ($\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$) で主に構成され、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は微量で外層のみに存在する。クロムは放出率が大きく、皮膜は主に鉄とニッケルから構成される。水中に溶存するコバルトイオンは皮膜/金属界面でスピネル型酸化物の M^{II} の位置に析出し、濃度は皮膜内方向に単調減少する。また、皮膜表面には水酸化物あるいはオキシ水酸化物が存在し、内層は酸化物主体である。

(3) 炭素鋼の皮膜は Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で構成され、皮膜表面には水酸化物あるいはオキシ水酸化物が存在し、内層は酸化物主体である。また、コバルトイオンは 304 鋼と同様の蓄積機構に基づき、 CoFe_2O_4 として析出する。

(Received October 25, 1986)

文 献

- 1) 例えば、大角克巳、鶴岡良造、内田俊介、泉谷雅清：日立評論，68，319 (1986)。

- 2) E. G. Brush & W. L. Pearl: *Corrosion*, **28**, 129 (1972).
- 3) D. C. Vreeland, G. G. Gaul & W. L. Pearl: *Corrosion*, **17**, 269 (1961).
- 4) 伊藤伍郎，清水義彦，佐藤俊司：防食技術，**18**，345 (1969).
- 5) 岩堀 徹，加藤俊二，和田邦久，水野孝之：防食技術，**32**，580 (1983).
- 6) M. Kitamura, Y. Ozawa & S. Uchida: *Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, No. 22, South Carolina (1983).
- 7) 前川立夫，香川 優，中島恒雄：日本金属学会誌，**35**，1213 (1967).
- 8) T. Honda, M. Izumiya, A. Minato, K. Ohsumi & H. Matsubayashi: *Nucl. Technol.*, **64**, 35 (1984).
- 9) T. Honda, A. Minato, K. Ohsumi & H. Matsubayashi: *Nucl. Technol.*, **65**, 438 (1984).
- 10) G. Romeo: *Nucl. Technol.*, **63**, 110 (1983).
- 11) D. H. Lister: *Nucl. Sci. Eng.*, **59**, 406 (1976).
- 12) E. C. Potter & G. M. W. Mann: *Proc. 1st Int. Congr. on Metallic Corrosion*, 417, London (1961).
- 13) E. C. Potter & G. M. W. Mann: *Proc. 2nd Int. Congr. on Metallic Corrosion*, 872, New York (1963).
- 14) M. C. Bloom, G. N. Newport & W. A. Fraser: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1343 (1964).
- 15) U. R. Evans: "The Corrosion and Oxidation of Metals," Edward Arnold Ltd. (1960).
- 16) Ph. Berge, C. Ribon & P. S. Paul: *Corrosion*, **33**, 173 (1977).
- 17) T. Honda, A. Minato, K. Ohsumi & H. Matsubayashi: To be published in *Corrosion*.
- 18) D. T. Harvey & R. W. Linton: *Anal. Chem.*, **53**, 1684 (1981).
- 19) 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).
- 20) M. Datta, H. J. Mathieu & D. Landolt: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2484 (1984).
- 21) M. E. Indig & J. E. Weber: *Corrosion*, **41**, 19 (1985).
- 22) J. Leibovitz: *EPRI NP-2524*, Electric Power Research Institute (July 1982).
- 23) C. M. Chen, K. Aral & G. J. Theus: *EPRI NP-3137*, Electric Power Research Institute (June 1983).
- 24) M. E. Indig: "BWR Environmental Cracking Margins for Carbon Steel Piping," *EPRI 1st Semiannual Progress Report*, Electric Power Research Institute (1979).