

Title	模擬PWR1次系環境にて冷間加工を加えた Alloy600, Alloy690に生成する酸化皮膜の電気化学的 性質
Author(s)	金, 輝星; 土谷, 博昭; 佐藤, 眞直 他
Citation	材料と環境. 2015, 64(11), p. 501-507
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/82361
rights	
Note	

# Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University



## 模擬 PWR 1 次系環境にて冷間加工を加えた Alloy600, Alloy690 に生成する酸化皮膜の電気化学的性質

金 輝星<sup>\*,†</sup>, 土谷博昭<sup>\*</sup>, 佐藤眞直<sup>\*\*</sup>, 孫 珍永<sup>\*\*,††</sup>, 町田雅武<sup>\*\*,†††</sup>, 鄭 起宅<sup>\*</sup>, 藤本慎司<sup>\*</sup>

\* 大阪大学大学院 工学研究科
\*\* 公益財団法人高輝度光科学研究センター
<sup>†</sup> 現 SK イノベーション
<sup>††</sup> 現 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
<sup>†††</sup> 現 VG シエンタ株式会社

### Electrochemical Properties of Oxide Films Formed on Cold Worked Alloy600 and Alloy690 in Simulated PWR Primary Water Environments

Whee-Sung Kim<sup>\*,†</sup>, Hiroaki Tsuchiya<sup>\*</sup>, Masugu Sato<sup>\*\*</sup>, Jin-Young Son<sup>\*\*,††</sup>, Masatake Machida<sup>\*\*,†††</sup>, Ki-Taek Jung<sup>\*</sup> and Shinji Fujimoto<sup>\*</sup>

Graduate School of Engineering, Osaka University
\*\* Japan Synchrotron Radiation Research Institute
† currently, Battery R&D, SK Innovation
†† currently, Japan Atomic Energy Research Agency
†† currently, VG Scienta

Passive films formed on Alloy 600 and Alloy 690 in the simulated primary water of pressurized water reactor were characterized by photo electrochemical current response focusing on the influence of the dissolved hydrogen and cold working. Some specimens were also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy using the hard X-ray generated by SPring-8.

Passive films on both alloys consisted of the oxide layer of p-type semiconductor properties with band gap energy  $(E_b)$  of 3.5 eV and the hydroxide layer of n-type semiconductor with  $E_b$  of 2.3 eV. However, the content of Ni in the oxide layer which may induce p-type semiconductor property is negligible small. The passive films on Alloy 600 become thinner by dissolved hydrogen, and less protective by cold working. Whereas passive films on Alloy 690, which were more protective than that on Alloy 600, were rarely influenced by cold working and dissolved hydrogen.

Key words : passive film, high temperature and high pressure water, photo electrochemical response, XPS, Ni-Cr alloys, dissolved hydrogen

### 1. 緒 言

Alloy600, Alloy690 は加圧水型原子炉(PWR)の蒸気発 生伝熱管(SG 伝熱管)に採用されているとともに,類似 組成の Ni 基合金が各種炉内構造物や溶接金属として用 いられている. Alloy600 製 SG 伝熱管は PWR 1 次冷却水 系で粒界応力腐食割れ(IGSCC)を多数発生した<sup>11</sup>ため, 現在ではそれらの多くが Alloy690 に置き換えられている<sup>20</sup>. 特殊な熱処理によって粒界腐食感受性を低減した Alloy690TT 製 SG 伝熱管で IGSCC は特に顕在化してい ないが,冷間加工を加えると予き裂から IGSCC が進展す ることが実験室での試験で確認されており<sup>31,4)</sup>, Alloy690 の PWR 1 次系における IGSCC 発生の可能性や機構については明確でない. これら Ni 基合金の腐食損傷に関して不働態皮膜の役割は重要であるが,高温水中で生成する不働態皮膜の電気化学的性質,特に電子構造についてはあまり検討されておらず,冷間加工が加わった際の性質の変化については,ほとんど明らかとなっていない.

ステンレス鋼などの Fe-Cr 合金や各種 Ni-Cr 合金に生 成する不働態皮膜に対し,基本的な電気化学的評価とと もに、インピーダンスや光電気化学応答など、電子構造 の解明を目的とする研究が数多く実施されている. Wilhelm と Hackerman は pH=8.4 のホウ酸緩衝溶液中 で純 Ni の光電気化学応答を検討し、Ni の不働態皮膜が p型半導体としての性質を示し、そのバンドギャップ ( $E_b$ )は3.1 eV であると報告している<sup>5)</sup>. Sunseri らは同様 の環境で純 Ni に生成する不働態皮膜は  $E_b$ =3.45 eV の内 層酸化物と 3.0 eV の水酸化物層との 2 層構造であると報 告している<sup>6)</sup>. 一方、Ferreira らは Alloy600 に生成する 不働態皮膜の半導体構造を電気化学インピーダンス法で 解析し、主に Cr の酸化物からなる内層 p型半導体と Fe および Ni の酸化物で構成される外層 n 型半導体とが p-n ヘテロ接合を形成していると考察している<sup>7),8)</sup>.本論文

<sup>\* 〒 565-0871</sup> 吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamada-oka, Suita, 565-0871 Japan)

<sup>\*\* 〒 679-5198</sup> 佐用郡佐用町光都 1-1-1(1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, 679-5198 Japan)

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Yuseong-gu, Daejeon, 305-712 Korea

<sup>&</sup>lt;sup>++</sup> 〒 679-5198 佐用郡佐用町光都 1-1-1(1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayogun, 679-5198 Japan)

<sup>&</sup>lt;sup>↑↑↑</sup> 〒 113-0033 東京都文京区本郷 2-19-7(2-19-7, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033 Japan)

の著者らは Fe-Cr 合金に生成する不働態皮膜の半導体的 性質をインピーダンス法と光電気化学応答で解析し、0.1 MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中では内層 p型,外層 n型,一方, pH=8.4の ホウ酸緩衝液中では内外層ともにn型半導体となること を明らかにした<sup>9</sup>. インピーダンスから得られる Mott-Schottky Plot は不働態皮膜の一部分からの応答と考えら れ,不働態皮膜全体の性質を得ることは難しい.たとえ ば、酸性水溶液中にて Fe-Cr 合金に生成する不働態皮膜 はインピーダンス法では n 型半導体と判断されることが 多いが、光電気化学応答ではバンドギャップの異なる二 つの成分が観測され、バリア層となる内層酸化物はp 型,外層水酸化物層はn型半導体としての応答が得られ た.したがって、インピーダンス法によって観測される n型半導体的性質は外層に由来するとみられる<sup>9)-11)</sup>.著 者らは、Ni-Cr 合金についても同様に検討し、0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中および pH=8.4 のホウ酸緩衝溶液中で生成する 皮膜はいずれも内層 p 型,外層 n 型であることを報告し た<sup>12)</sup>. 一方, Marchetti らは高温高圧水中で Ni 基合金に 生成した不働態皮膜の光電気化学応答を検討し, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に由来する光応答が得 られ、これらは n 型半導体としての性質を示したと報告

している<sup>13)</sup>. 以上のように,Ni基合金に生成する不働態皮膜の半導体的性質について様々な見解が報告されているが,PWR 環境で生成する不働態についての報告は少ない.本研究 ではAlloy600 と Alloy690 について,模擬 PWR 1 次系環

境で生成した不働態皮膜の光電気化学応答を測定し、特

## 2. 実験方法

に冷間加工と溶存水素の影響について検討した.

本研究で用いた, Alloy600 と Alloy690 の化学組成を Table 1 に示す. ミル・アニール材にロール圧延で圧下 率 10% および 20%の冷間加工を加えた.以下,加工な しとともに、それぞれ0%、10%、20% CW と表記す る. 電気化学測定ならびに表面観察用試料としてこれら の材料より 10×10×2 mm<sup>3</sup>の試料を切り出し,表面を湿 式 SiC 研磨の後、アルミナペースト用いたバフ仕上げと した. さらに、エタノール、メタノールおよび脱イオン 水中にて超音波洗浄した. これらを循環式オートクレー ブ(SUS316 製, 容量約 $1.3 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>, 流量約 $8 \times 10^{-7}$ m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>)にて, PWR1次冷却水系模擬環境として一般的 に用いられている 360°Cの 0.046 kmol·m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+2.9× 10<sup>-4</sup> kmol·m<sup>-3</sup> LiOH (500 ppm B+2 ppm Li) 水溶液に 8.64×104 s(24 h)浸漬することによって不働態皮膜を生 成した. このとき, 溶存酸素(DO)を2×10<sup>-6</sup> kg·m<sup>-3</sup>(2 ppb)以下に維持し、さらに溶存水素(DH)を 0、5×10<sup>-4</sup> および  $2.75 \times 10^{-3}$  kg·m<sup>-3</sup>(0, 0.5, 2.75 ppm) とした.

電気化学測定として動電位分極曲線測定と光電気化学

応答解析を行った.いずれも $4.32 \times 10^4$  s以上脱気した pH 8.4 のホウ酸緩衝水溶液を用い,室温にて行った.ホ ウ酸緩衝溶液は Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>など不働態皮膜を損傷するこ とがあるアニオンを含まないこと,さらに著者らがこれ までに報告した pH8.4 のホウ酸緩衝溶液中における Fe-Cr および Ni-Cr 合金の光電気化学応答に関する検討結 果と比較するために用いている.参照電極には銀-塩化 銀電極(Ag/AgCl/3.3 kmol·m<sup>-3</sup> KCl)を用い,本論文では この参照電極基準の電位を V<sub>Ag/AgCl</sub> を単位として表記す る.なお,試料表面は四フッ化エチレン重合体(PTFE) 製テープで被覆し,溶液への露出面積を 0.283 cm<sup>3</sup> とし た.

光電気化学応答は、まず試料を pH=8.4 のホウ酸緩衝 溶液中で 200 mV にて定電位分極し、アノード電流が定 常となったのちに、150 W の Xe ランプを光源としてモ ノクロメータで単色化した光を 60 s 間照射し、次に光照 射を 60 s 間停止した. この間の分極電流の変化を光電流 として記録した. このような操作を波長 250~500 nm の 範囲で波長を変化させて繰り返し行ない、光電流スペク トラムを得た. さらに、分極電位を 100 mV ずつ卑な方 向へ変化し、各電位での光電流スペクトラムを得た. 実 験装置と手順の詳細は既報に記載している<sup>9).10).11).14</sup>.

一部の試料については,放射光をX線源とするX線光 電子分光法(XPS)による非破壊表面分析を行った.大型 放射光施設 SPring-8の BL46XU ビームライン設置の硬X 線光電子分光(Hard X-ray Photoemission Spectroscopy, HAX-PES)装置(VG-SCIENTA:R-4000)を用い,入射X 線のエネルギーは約8 keVとした.通常のXPSでは5 nm 程度が限界分析可能厚さであるのに対し,HAX-PES では厚さ数10 nmの皮膜が非破壊で分析可能となる.用 いた試料は電気化学測定用と同様の手順で準備したが, 320℃の高温水中で不働態化した試料も評価した.実験 方法および解析方法の詳細は別報<sup>15</sup>)に報告している.

さらに, 試料への冷間加工による効果を評価するために 後方散乱電子線回折(Electron Backscattering Diffraction, EBSD)法による測定を行い, 結晶内のひずみ分布を局所 方位差法(Kernel Average Misorientation, KAM)により 解析した.

#### 3. 実験結果

#### 3.1 分極挙動

室温で測定した Alloy600 の分極曲線を Fig. 1 に示す. 用いた電解質は, pH 8.4 のホウ酸緩衝水溶液で, 電位走 査速度は 1 mV·s<sup>-1</sup> である.ここでは, (a) 研磨まま試 料, および(b) 360°C, DH 2.75 ppm の模擬 PWR 1 次系 環境中に 24 h 浸漬して不働態皮膜を生成した試料につ いて測定している.研磨まま試料では, 冷間加工によっ て活性態のピークが低下するとともに, 不働態での電流

Table 1 Chemical compositions of materials examined (mass%).

	С	Si	Mn	Co	Ni	Cr	Fe	Мо	Ti	A1	Р	S	В
Alloy600	0.010	0.310	0.360	-	75.010	15.710	7.350	-	-	-	0.009	< 0.001	-
Alloy690	0.020	0.120	0.260	0.030	bal.	29.550	9.610	0.020	0.110	0.90	0.009	0.002	<0.001



Fig. 1 Polarization curves of Alloy600 in borate buffer solution of pH 8.4 measured for (a) specimens just after polished and (b) specimens immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm.







Fig. 3 Examples of photo current transient measured for Alloy690 (10% CW) immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm. Photo currents were obtained for various applied potentials and wave lengths, λ, of incident light: (a) 200 mV, λ = 330 nm, (b) -200 mV, λ = 260 nm, (c) -300 mV, λ = 370 nm.

密度が僅かに増大している.一方,模擬 PWR 1 次系環 境にて不働態化した試料については,すでに高温水中で 生成した厚い不働態皮膜が表面を覆っているので,冷間 加工なし材(0% CW)では明確な活性態は見られず,ま た不働態域に相当する約-300~+500 mV の電位範囲で は研磨まま試料と比較して電流密度は 1/10 程度に低下 している.しかし,冷間加工によって電流密度は著しく 増大し,20% CW 試料では上記と同じ電位域で研磨まま 試料と同程度の電流密度となった.すなわち Alloy600 で は、ミル・アニール材に高温水中で生成する不働態皮膜 は室温で生成する不働態皮膜よりも保護性が高い.しか し,冷間加工が加わると高温水中で生成する不働態皮膜 は保護性が低下することが明らかとなった.

一方 Alloy690 では Fig. 2(a),(b)に示すように,高温 水中で皮膜形成した試料は不働態域に相当する電位範囲 で研磨まま試料と比べて一桁ほど低い電流密度を示して いる.ただし,約500~1000 mV の過不働態電位域では 高温水中で皮膜形成した試料のほうが電流密度が大きく なっている.この電位域でのアノード過程は主に Cr<sup>3+</sup>の 酸化物の Cr<sup>6+</sup>への溶解で,すなわち高温水中では室温よ りも Cr<sup>3+</sup>含有量が多い皮膜を形成したことを意味する. 一方,冷間加工の影響については研磨まま,および高温 水中で皮膜を生成した試料ともに全く認められない.

#### 3.2 光電気化学応答

本研究では光照射前の定常電流からの変化を光電流と して記録・解析した.光電気化学電流の測定例を Fig. 3 に示す.ここでは、360℃,DH: 2.75 ppm の模擬 PWR 1次環境に24h浸漬したAlloy690の光電流を示す.分 極電位が貴な場合(Fig. 3(a))には正の光応答が得られ, 電位を卑に変化させると(Fig. 3(b))正のスパイク状の応 答の後に次第に負の光電流の定常値に向かって遷移して いる.さらに卑な電位(Fig. 3(c))では負の光電流が得ら れる.光電流の過渡応答は電位と照射光の波長により複 雑に変化し,大きな正負の過渡応答の後に小さな定常値 に収れんすることもある.これらの過渡応答を解析する ことによってさまざまな知見を得ることが可能である が,本研究では光照射前の電流と光照射開始後 60 s にお ける電流との差を光電流の定常値として整理する.

光電流の定常値を波長に対してプロットすると Fig. 4 (a)に示すような光電流スペクトラムが得られる.実験 で用いた照射光の強度は一定ではないので,光強度で規 格化する必要がある.Ni-Cr 合金不働態皮膜の光電気化 学応答は酸化物バンド間の間接遷移により生ずると考え られており,このときの定常光電流の大きさ,*i*<sub>ph</sub>,は次 の光電気化学応答の式で整理できる.

$$(i_{\rm ph} \cdot h \,\nu \,/ I_0)^{\bar{2}} = C(h \,\nu - E_g) \tag{1}$$

ここで、 $I_0 \ge h\nu$ はそれぞれ入射光の強度と光子エネル ギー(eV)、 $E_g$ はバンドギャップエネルギー(eV)、さら に C は定数である.この式に基づいて、DH=2.75 ppm の模擬 PWR 1 次系環境で生成した Alloy600 の不働態皮 膜の光電気化学応答スペクトルの例を Fig. 4(b)に示す. 光応答電流は正の値と負の値をとる場合とがあり、その 絶対値は照射光のエネルギーが大きいほど増大するとと もに、電位によっても変化する.すでに報告したよう







Fig. 5 The slope of photo response action spectra of components with band gap,  $E_{\rm br}$  of 2.3 eV and 3.5 eV measured for (a) Alloy600 and (b) Alloy690 specimens without cold working immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with various concentrations of dissolved hydrogen.







に、光電気化学応答スペクトルは構成成分ごとに分離で きる<sup>10.14</sup>. Ni 基合金については、前報<sup>12</sup>と同様に、*E*<sub>g</sub> が約 2.3 eV と約 3.5 eV の二つの成分に分離した.

DH 濃度が異なる、模擬 PWR 1 次系環境で生成した Alloy600 と Alloy690 の不働態皮膜の光電気化学応答スペ クトルの各成分の傾き C を電位の関数として整理した図 を Fig. 5 に示す. 3.5 eV の成分はこれまでの検討<sup>10)-12),14)</sup> より,バリア層となる内層酸化物に相当する. Alloy600, Alloy690 ともに光電流は負の値となり、その 絶対値は電位が卑なほど大きくなっている。これは典型 的なp型半導体としての特性を示している.このとき, Alloy600 では DH が小さいほど光電流の絶対値はより大 きくなっている.一方, Alloy690 では DH の影響はほと んど見られない. ただし, Alloy600 と Alloy690 とを比較 すると, 光電流は 0 ppm DH でほぼ等しいが, 2.75 ppm DH では Alloy690 のほうが大きい. 一方, 2.3 eV の成分 はこれまでの検討11),12)より外層水酸化物に由来すると考 えている.この成分は、電位が貴へと変化するに伴って 光電流は負から正へ変化している.この,2.3 eVの成分 については、電位以外の変化、すなわち DH、材料の違 いに対してほとんど差異を生じないことが特徴である.

次に,加工度の異なる試料について,光応答スペクト ルの傾き Cを整理した結果を Fig. 6 に示す. Alloy600 で は Fig. 1 に示した分極曲線からわかるように,20% CW では定電位分極時の電流密度が大きくなるとともに不規 則な変動(電流ノイズ)も大きくなり,微小な光応答電流 を正確に読み取ることができなかったので結果を記載し ていない. Alloy600 の  $E_g$ =3.5 eV の内層酸化物成分については、加工度が大きいほうが光応答はやや大きくなる傾向がみられる. しかし、Alloy690 ではほとんど差は見られない. 一方、 $E_g$ =2.3 eV の外層水酸化物の成分については、Alloy600、Alloy690 ともに、加工度による顕著な差異は見られない.

#### 3.3 HAX-PES による不働態皮膜分析

HAX-PES によって得た Alloy600, Alloy690の Ni, Cr. Fe およびOの光電子スペクトルの例を Fig.7 に示 す.詳細は別報15)で説明するので、ここでは解析結果を 簡単に述べる.Niのスペクトルには下地から得られる金 属状態の Ni 成分(Nimet)が明確に検出されている。HAX-PES では光電子脱出深さが大きいので、通常の XPS で は観察できない厚い不働態皮膜全体より光電子が得られ ている.Niの酸化物(Ni<sub>ax</sub>)はほとんど認められず,不働 態皮膜中の Ni はほとんどが水酸化物の状態(Ni<sub>hvd</sub>)であ る. 一方, Cr については, 酸化物(Cr<sub>ox</sub>)と水酸化物 (Cr<sub>hyd</sub>)の両方が確認できる. Marcusら<sup>16)</sup>は試料を短時間 のみ高温水にさらす特殊な実験手法を用い、高温水中で Ni基合金に生成する不働態皮膜の最初期段階を通常の XPSを用いて解析している. 模擬 PRW 1 次系環境で Alloy600 合金に生成する不働態皮膜は主に Cr から構成 される内層酸化物と,同様に Cr 主体の外層水酸化物層, さらに Ni の水酸化物が被覆する3層構造であると報告 している.本研究で得られた不働態皮膜も類似の構造で あることが推察される.ここで、下地合金中のNi強度



Fig. 7 HAX-PES spectra of (a) Ni2p, (b) Cr2p, (c) Fe2p, and (d) O1s measured for Alloy600 and Alloy690 specimens immersed in simulated PWR primary water at 360 °C with dissolved hydrogen of 2.75 ppm for 24 h.

Table 2	Thickness of passive film on Alloy600 and Allo690
	immersed in simulated primary PWR water for 24 h.

			( nm )
	360 °C, DH: 2.75 ppm	320 °C, DH: 2.75 ppm	320 °C, No DH
Alloy600	24	19	29
Alloy690	15	-	-

 $(ppm: 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 

の減衰率に基づき,不働態皮膜の厚さを簡単に評価した 結果をTable 2 に示す.これより,不働態皮膜は Alloy600 よりも Alloy690 のほうが薄いこと,さらに Alloy600 の 320℃での結果のみを示すが,DH があるほうが不働態皮 膜は薄いことが分かった.

#### 3.4 KAM によるひずみ分布の観察

KAM は EBSD のデータ解析法の一つで局所方位差法 とも呼ばれる. 局所方位差値(KAM 値)は走査電子顕微 鏡像のピクセル(測定点)ごとに得られ、注目するピクセ ルとその周囲の隣接する6つのピクセルとの各結晶方位 差の絶対値の平均として定義される. この値が大きいほ ど注目するピクセルにおける結晶のひずみが大きいこと を意味している. Fig.8に本研究で用いた試料のKAM 値の分布をカラーマップとして示す. ここでは, KAM 値が0°のときに青,値が大きくなるに従って緑,黄, 橙, さらに赤で 5°となるように表示されている. また EBSD によって判断された結晶粒界が黒線で示されてい る. Fig. 8(a), (b) に示した Alloy600 と Alloy690 のミ ル・アニール材では、局所ひずみはごく一部にしか見ら れない.一方,20% CW 材では主に結晶粒界付近にひず みが分布しており、Alloy600 では Alloy690 と比べてより 大きな局所ひずみの分布が見られる.

#### 4.考察

本研究では模擬 PWR 1 次系環境にて生成する Ni 基合 金の不働態皮膜の性質について,光電気化学応答などに



Fig. 8 Kernel average misorientation maps for (a), (c) Alloy600 and (b), (d) Alloy690 specimens with and without cold working of 20%.

#### より DH と冷間加工の効果に注目して検討した.

ステンレス鋼に代表される Fe-Cr 合金や Alloy600, Alloy690 などの Ni 基合金に常温の水溶液中にて生成する 不働態皮膜は,各種電気化学的方法や XPS, Auger 電子 分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES) などの表面分 析手法によって詳しく解析されており,不働態皮膜は内 層酸化物と外層水酸化物によって構成され,それぞれ数 nm 以内の厚さであることが知られている<sup>177-21)</sup>.この程度 の厚さの皮膜では皮膜直下の下地合金最表面と皮膜全体 からの光電子を検出できるので XPS による測定に適し ており,上記 2 層構造や各層の組成・化学状態が詳細に 解析されている.しかし,高温水環境で生成する皮膜は 数 10 nm 以上の厚さとなり,通常の XPS 装置では皮膜 の表面数 nm の情報しか得られないので非破壊での XPS 測定には適さない.したがって,高温水中で生成した酸 化物被膜の評価の多くは,X線回折や透過電子顕微鏡に

よる断面観察あるいは深さ方向へのスパッタリングを伴 う AES, XPS などにより行われている. 高温水中で Ni-Cr 合金に生成する皮膜は、Cr を主体とする内層酸化物 と析出物として生成したスピネル酸化物が表面を覆う2 層構造とする研究報告が多い<sup>12)-24)</sup>. 電界放射型走査電子 顕微鏡やラマン分光を用いた大塚らの最近の報告<sup>25)</sup>で も、本研究と同様の模擬 PRW 1 次系環境で Alloy600 に 生成する不働態被膜は、Cr を主体とする均一な酸化物 被膜とNiを多く含む突起状スピネル酸化物から構成さ れていると推定している.一方,すでに述べたように Marcus らは高温水中で Ni 基合金に生成する最初期段階 の不働態皮膜はカチオンが主に Cr から構成される内層 酸化物と、Cr 主体の外層水酸化物層が生成し、さらに Niの水酸化物が被覆する3層構造であると考察している <sup>16)</sup>. 本研究の HAX-PES でより得られた結果より, Ni つ いては不働態皮膜中に酸化物はほとんど存在せず水酸化 物が主であり、Cr については酸化物と水酸化物が確認さ れた. 一方, 本論文の著者らは Alloy600, Alloy690 および Ni-30Cr 合金に室温にて生成する不働態被膜の光電気化 学応答を検討した<sup>12)</sup>が、0.1 M 硫酸および pH=8.4 のホ ウ酸緩衝溶液中で生成した不働態皮膜はいずれも内層酸 化物はp型,外層はn型半導体としての挙動を示した. そこで本研究ではこれまでに得られた知見に基づき, Alloy600 および Alloy690 に生成する不働態被膜が内層酸 化物と外層水酸化物より成り立つと仮定して光電気化学 応答を解析した.

すでに述べたように、Fig. 5 および6 に示した内層酸 化物層の応答と考えているバンドギャップ 3.5 eV の光電 流定常値は負で,さらに電位の低下とともに電流の絶対 値は単調に増大しており,すなわち p 型半導体挙動を示 している.一方,約 2.3 eV のバンドギャップをもつ成分 については,測定電位に依存して負の値から正の値に変 化している.Fe-Cr 合金について以前に報告<sup>9)-11)</sup>したよ うに,2層構造の外層水酸化物が n 型半導体である場合 に同様の光応答を示すことが明らかとなっており,本研 究で得られた結果より,Alloy600 および Alloy690 に生成 する不働態被膜の外層は n 型半導体と考えている.

DO がほとんどない高温水中で、ステンレス鋼や Ni 基合金などの不働態化している金属・合金の腐食電位は H<sub>2</sub>O ないしH<sup>+</sup>の還元反応の平衡電位付近となる<sup>26)</sup>. 一 方, DO がない高温水中で Ni 基合金に生成する各種酸 化物の温度と DH 濃度に関する熱力学的安定領域の計算 結果が報告されている27),28). これによると300~360℃ の高温水中でのNi 基合金の腐食電位はNi/NiOの境界 付近にあるので NiO は生成しにくい. DH が数 ppm あ って腐食電位が低下したときには NiO の生成はさらに 抑制される.本研究で HAX-PES で得た Ni の光電子スペ クトルでも Ni の酸化物は僅かしか検出されず, Ni の大 部分は水酸化物であった.したがって, Alloy600, Alloy690 に模擬 PWR 1 次系環境で生成する不働態皮膜 の内層はCrを主体とし、Feと微量のNiから構成され る酸化物と考えられる<sup>12)</sup>. すでに述べたように、室温の 中性環境で Fe-Cr 合金に生成する不働態皮膜の酸化物層 は Cr と Fe を主体とする酸化物で n 型半導体としての応 答を示すが<sup>9)-11)</sup>,高温水中で生成したAlloy600, Alloy690の不働態皮膜がp型半導体的性質を示すNi酸

化物をほとんど含まないにもかかわらず p 型半導体とし ての光電気化学応答を示す機構は明らかでない.諸言で 述べたように Marchetti らは本研究と同様の模擬 PWR 1 次系環境にて Alloy600. Alloy690 および Ni-30Cr 合金に 生成した不働態皮膜の光電気化学応答を検討し,いずれ もn型半導体的応答を示すと報告している<sup>13)</sup>. Fig.3 に 示したように、模擬 PWR 1 次系環境で生成した不働態 皮膜の光応答電流は、電位によっては正負にまたがる不 規則な過渡応答を示している. Marchetti らの研究では、 光応答電流の測定に光照射の on/off を参照入力とするロ ックインアンプを用いている.大きな過渡応答を示す系 では、ロックイン法は定常値とは異なる値を出力するの で, Marchetti らが正しい結論を導いているか不明であ る.いずれにせよ,Ni基合金に高温水中で生成した不働 態皮膜が複雑な光電気化学応答を示すことは、これらの 不働態皮膜が均質な内層酸化物と外層水酸化物で構成さ れる単純な2層構造ではないことに起因していると考え られる.

ところで,不働態皮膜中の空間電荷層はほぼ不働態皮 膜厚さ全体に分布しているので,光応答電流の絶対値は 皮膜が厚いほど,また皮膜中電場が大きいほど大きな値 となる<sup>12)</sup>.以下では,内層酸化物の光電気化学応答に注 目して,皮膜厚さと皮膜性状に関して考察する.

Fig. 5(a) に示したように, Alloy600 では DH が大きい ほど内層酸化物の光応答電流の絶対値は小さくなってい る. DH の増大に伴い腐食電位は低下するため、内層酸 化物層が薄くなって光応答は減少したと考えられる. Allov600 に生成する皮膜厚さと DH との関係について は, Table 2 に示したように, 320℃で生成した皮膜の HAX-PES 分析結果からも確認されている.一方, Fig. 6 (a) に示したように、冷間加工によって Alloy600 の酸化 物層の光応答スペクトルは増大している. Fig. 1(b)に示 したように、高温水中で皮膜を生成した Alloy600 の分極 曲線は冷間加工によって不働態電位域での電流密度が増 大しており、冷間加工によって不働態皮膜の保護性が低 下していることがわかる.Fig. 8 に示したように KAM 値の分布からひずみの状態を評価したところ, 冷間加工 に伴うひずみの増大は Alloy600 のほうが Alloy690 と比 べて著しく大きいことが分かった. すなわち. 冷間加工 によって Alloy600 には Alloy690 と比べてより多くの転 位が導入され、生成する不働態皮膜中の欠陥が多くな り、同時に皮膜厚さも大きくなったと考えている、不働 態皮膜中への欠陥導入は励起電子の易動度を低下させて 光電流を減少させる要因となるが、一方では皮膜が厚く なることにより光電流は大きくなる.したがって、高温 水中で生成する Alloy600 不働態皮膜の光応答が冷間加工 によって大きくなったのは、より厚い皮膜を生成したこ とが主な原因と考えられる.

以上のように、Alloy600 では DH と冷間加工によって 不働態皮膜の厚さや欠陥分布が変化し、分極曲線や光応 答に変化がみられた.一方、Alloy690 では DH と冷間加 工の影響はほとんど見られない.合金中の Cr 量が Alloy600 と比べて約2倍の Alloy690 は Alloy600 よりも 保護性が高い皮膜を生成し、その性状は電位の変化や合 金中欠陥の影響を受けにくいことが明らかとなった.

#### 5. 結 言

模擬 PWR 1 次系環境で Allov600, Allov690 に生成す る不働態皮膜を主に光電気化学応答を用いて解析した. 一部の試料については放射光を X 線源とする光電子分光 法による表面分析を実施した.

この環境中で Alloy600 と Alloy690 生成する皮膜はい ずれも内層 p 型,外層 n 型からなる 2 層構造の半導体と しての挙動を示した.しかし,不働態皮膜中には,一般 にp型半導体としての性質を示す Ni の酸化物はほとん ど含まれていなかった.一方,皮膜生成時の溶存水素と これら合金に対する冷間加工の影響は Alloy600 では顕著 に現れたが Alloy690 でほとんど見られなかった. すなわ ち、Allov600に生成する不働態皮膜は溶存水素によって 薄くなる.一方,冷間加工によってやや厚くなり,保護 性が低下していることが明らかとなった.

#### 謝辞

本研究は文部科学省グローバル COE プログラム「構 造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」および関西原 子力懇談会学術振興奨学金の援助を受けた.また,放射 光を利用した実験は公益財団法人高輝度光科学研究セン ター 2009 年度重点産業利用課題(課題番号 2009B1863) として実施した.

#### 考文献 紶

- H. J. Schenk, Material Performance, 15, 25 (1976).
- H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami, M. Inoue, T. Yonezawa, K. Onimura, N. Sasaguri and T. Kusakabe, Proc. 2nd Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, California (1985).
- 3) P. L. Andresen, M. M. Morra, J. Hickling, A. Ahluwalia and J. Wilson, Proc.,13th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Canadian Nuclear Soc. (2007).
- 4) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi, Corrosion, 67, 035006-1 (2011).

- 5) S. M. Wilhelm and N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 128, 1668 (1981).
- C. Sunseri, S. Piazza and F. Di Quarto, Mater. Sci. Forum, 6) 185/188, 435 (1995)
- M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki and M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 44, 2473 (1999). 7)
- L. A. S. Ries, M. Da Cunha Belo, M.G.S. Ferreira and I.L. 8) Muller, Corros. Sci., 50, 676 (2008)
- H. Tsuchiya, S. Fujimoto and T. Shibata, J. Electrochem. Soc., 151, B39 (2004).
- 10) H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, *Electrochim. Acta*, **47**, 4357 (2002).
- 11) S. Fujimoto and H. Tsuchiya, Corros. Sci., 49, 195 (2007).
- W.-S. Kim, H. Tsuchiya and S. Fujimoto, Materials 12)Transaction, 56, 593 (2015)
- L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin and M. 13)Pijolat, Electrochim. Acta, 55, 5384 (2010).
- 14) S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, Materials Sci. Forum, 289/292, 989 (1998).
- S. Fujimoto, W.-S. Kim, M. Sato, J.-Y. Son, M. Machida and H. Tsuchiya, J. Solid State Electrochemistry, DOI 10.1007/ s10008-015-2817-8, in press(2015).
- 16) A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott and P. Marcus, Electrochimica Acta, 49, 3957 (2004).
- S. Fujimoto and T. Shibata, Hyomen-Kagaku, 19, 812 (1998). 17)
- 18)
- K. Hashimoto and K. Asami, *Corros. Sci.*, **19**, 427 (1979). I. Olefjord and L. Wegrelius, *Corros. Sci.*, **31**, 89 (1990). 19)
- W. P. Yang, D. Costa and P. Marcus, J. Electrochem. Soc., 20) 141, 111 (1994)
- P. Marcus and J. M. Grimal, Corros. Sci., 33, 805 (1992). 21)
- N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk and D. Owen, J. Electrochem. Soc., 126, 750 (1979). 22)
- T. M. Angeliu and G. S. Was, J. Electrochem. Soc., 140, 1877 (1993)
- 24)F. Carrette, M. C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard and B. Pieraggi, *Surf. Interface Anal.*, **34**, 135 (2002). T. Ohtsuka, Y. Hamaguchi, T. Sakairi, K. Fushimi, Y.
- 25)Sakakibara, and Gen Nakayama, Proc. JSCE Materials and Environments 2013, p.79, JSCE (2013).
- R. W. Staehle and J. A. Gorman, Corrosion, 59, 931 (2003). 26)
- T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa, H. 27)Deguchi, M. Horiuchi and M. Oshitani, J. Nuclear Sci. Technology, 40, 509 (2003).
- P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia, and J. Wilson, 28)Corrosion, 64, 707 (2008).

(Manuscript received November 20, 2014; in final form May 26, 2015)

要 旨

加圧水型原子炉の一次系冷却水を模擬した高温高圧水中にて、冷間加工を加えた Alloy600、Alloy690 に 生成する不働態皮膜を光電気化学応答によって評価した. 一部の試料について放射光をX線源とする光電 子分光法による表面分析を実施した.

Alloy600 と Alloy690 に生成する不働態皮膜は、バンドギャップ 3.5 eV の p 型半導体としての性質を示 す酸化物層と 2.3 eV の n 型半導体的性質を示す水酸化物層から構成されていることが分かった. しかし, 酸化物層中には, 一般に p 型半導体としての性質を示す Ni 酸化物はほとんど含まれていなかった. 一方, 皮膜生成時の溶存水素とこれら合金に対する冷間加工の影響は Allov600 で顕著に現れたが Allov690 では ほとんど見られなかった.すなわち、Alloy600に生成する不働態皮膜は溶存水素により薄くなる.また、 冷間加工によってやや厚くなり、保護性が低下することが明らかとなった.

キーワード 不働態皮膜,高温高圧水,光電気化学応答, XPS, Ni-Cr 合金, 溶存水素