



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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka



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^{*,†}, 土谷博昭^{*}, 佐藤真直^{**}, 孫 珍永^{**,††},
町田雅武^{**,†††}, 鄭 起宅^{*}, 藤本慎司^{*}

^{*} 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

[†] 現 SK イノベーション

^{††} 現 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

^{†††} 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^{*,†}, Hiroaki Tsuchiya^{*}, Masugu Sato^{**}, Jin-Young Son^{**,††},
Masatake Machida^{**,†††}, Ki-Taek Jung^{*} and Shinji Fujimoto^{*}

^{*} 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 Scientia

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¹⁾ため, 現在ではそれらの多くが Alloy690 に置き換えられている²⁾. 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^{3), 4)}, 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は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⁵⁾. 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⁶⁾. 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^{7), 8)}. 本論文

^{*} 〒 565-0871 吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamada-oka, Suita, 565-0871 Japan)

^{**} 〒 679-5198 佐用郡佐用町光都 1-1-1 (1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, 679-5198 Japan)

[†] Yuseong-gu, Daejeon, 305-712 Korea

^{††} 〒 679-5198 佐用郡佐用町光都 1-1-1 (1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, 679-5198 Japan)

^{†††} 〒 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 合金に生成する不動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 M H_2SO_4 中では内層 p 型、外層 n 型、一方、 $\text{pH}=8.4$ 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⁹⁾。インピーダンスから得られる Mott-Schottky Plot は不動態皮膜の一部分からの応答と考えられ、不動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 合金に生成する不動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⁹⁾⁻¹¹⁾。著者らは、Ni-Cr 合金についても同様に検討し、0.1 M H_2SO_4 中および $\text{pH}=8.4$ 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¹²⁾。一方、Marchetti らは高温高压水中で Ni 基合金に生成した不動態皮膜の光電気化学応答を検討し、 Cr_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 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¹³⁾。

以上のように、Ni 基合金に生成する不動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 環境で生成する不動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動態皮膜の光電気化学応答を測定し、特に冷間加工と溶存水素の影響について検討した。

2. 実験方法

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 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 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パフ仕上げとした。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 $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 、流量約 $8 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)にて、PWR 1 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 $0.046 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 2.9 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiOH}$ (500 ppm B + 2 ppm Li) 水溶液に $8.64 \times 10^4 \text{ s}$ (24 h) 浸漬することによって不動態皮膜を生成した。このとき、溶存酸素(DO)を $2 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (2 ppb) 以下に維持し、さらに溶存水素(DH)を $0, 5 \times 10^{-4}$ および $2.75 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (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 $4.32 \times 10^4 \text{ s}$ 以上脱気した $\text{pH} 8.4$ 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^- 、 SO_4^{2-} など不動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 $\text{pH} 8.4$ 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 ($\text{Ag}/\text{AgCl}/3.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl}$) を用い、本論文ではこの参照電極基準の電位を $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 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^2 とした。

光電気化学応答は、まず試料を $\text{pH}=8.4$ 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 $250 \sim 500 \text{ nm}$ 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^{9), 10), 11), 14)}。

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°C の高温水中で不動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¹⁵⁾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、 $\text{pH} 8.4$ のホウ酸緩衝水溶液で、電位走査速度は $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 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 浸漬して不動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、不動態での電流

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

	C	Si	Mn	Co	Ni	Cr	Fe	Mo	Ti	Al	P	S	B
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

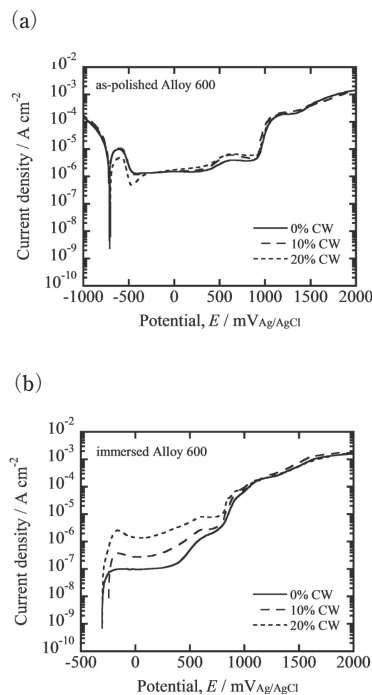


Fig. 1 Polarization curves of Alloy600 in borate buffer solution of pH 8.4 measured for (a) specimens just after polished and (b) specimens immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm.

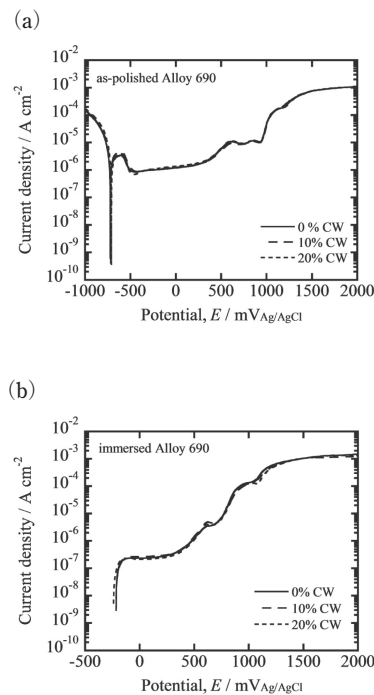


Fig. 2 Polarization curves of Alloy690 in borate buffer solution of pH 8.4 measured for (a) specimens just after polished and (b) specimens immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm.

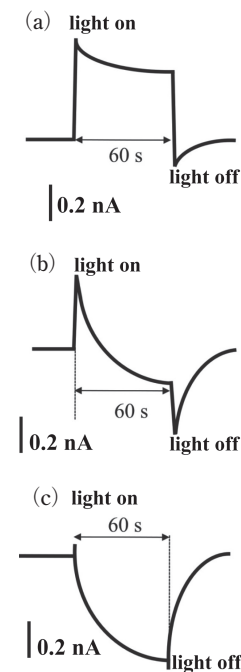


Fig. 3 Examples of photo current transient measured for Alloy690 (10% CW) immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm. Photo currents were obtained for various applied potentials and wave lengths, λ , of incident light: (a) 200 mV, $\lambda = 330$ nm, (b) -200 mV, $\lambda = 260$ nm, (c) -300 mV, $\lambda = 370$ 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ため、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 $-300 \sim +500$ 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 $500 \sim 1000$ 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^{3+} の酸化物の Cr^{6+} への溶解で、すなわち高温水中では室温よりも Cr^{3+} 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°C, DH: 2.75 ppm の模擬 PWR

1 次環境に 24 h 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、光強度で規格化が必要がある。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_{ph} は次の光電気化学応答の式で整理できる。

$$(i_{ph} \cdot h\nu / I_0)^{\frac{1}{2}} = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

ここで、 I_0 と $h\nu$ 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

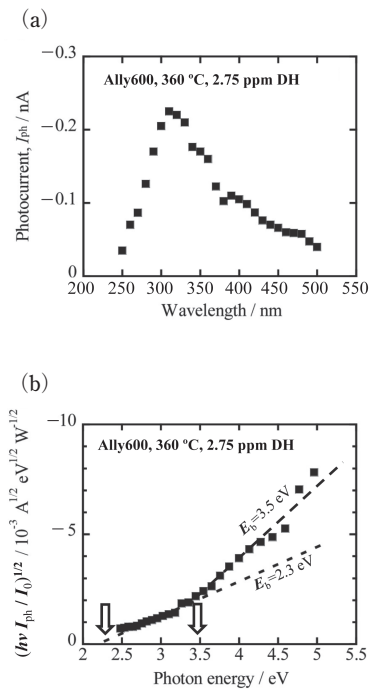


Fig. 4 An example of photo current response measured for Alloy600 immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm described as (a) photo current as a function of wavelength and (b) photoelectrochemical response action spectrum re-plotted from the results shown in Fig. 4(a).

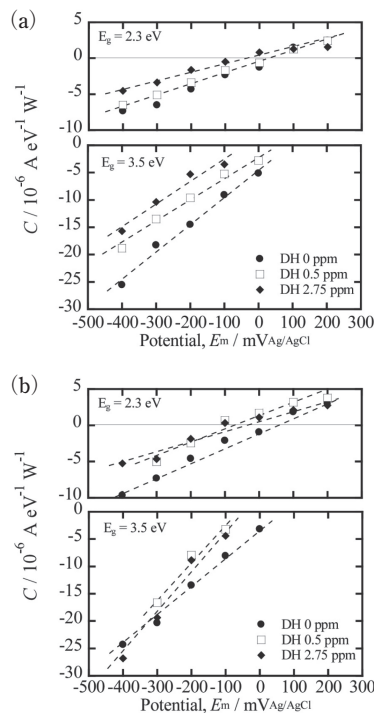


Fig. 5 The slope of photo response action spectra of components with band gap, E_g , of 2.3 eV and 3.5 eV measured for (a) Alloy600 and (b) Alloy690 specimens without cold working immersed in simulated PWR primary water at 360 °C for 24 h with various concentrations of dissolved hydrogen.

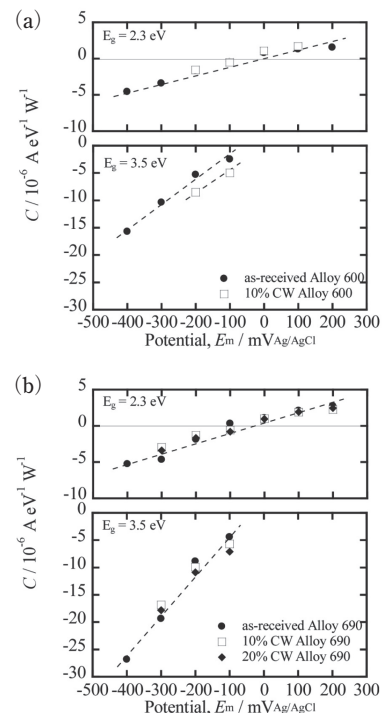


Fig. 6 The slope of photo response action spectra of components with band gap, E_g , of 2.3 eV and 3.5 eV measured for (a) Alloy600 and (b) Alloy690 specimens immersed in simulated PWR primary water with the dissolved hydrogen of 2.75 ppm at 360 °C for 24 h with various rates of cold working before immersion.

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^{10), 14)}。Ni 基合金については、前報¹²⁾と同様に、 E_g 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 の不動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^{10)–12), 14)}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 ではほぼ等しいが、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つ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 による不動態皮膜分析

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(Ni_{met})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動態皮膜全体より光電子が得られている。Ni の酸化物(Ni_{ox})はほとんど認められず、不動態皮膜中の Ni はほとんどが水酸化物の状態(Ni_{hyd})である。一方、Cr については、酸化物(Cr_{ox})と水酸化物(Cr_{hyd})の両方が確認できる。Marcusら¹⁶⁾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動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 合金に生成する不動態皮膜は主に 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動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

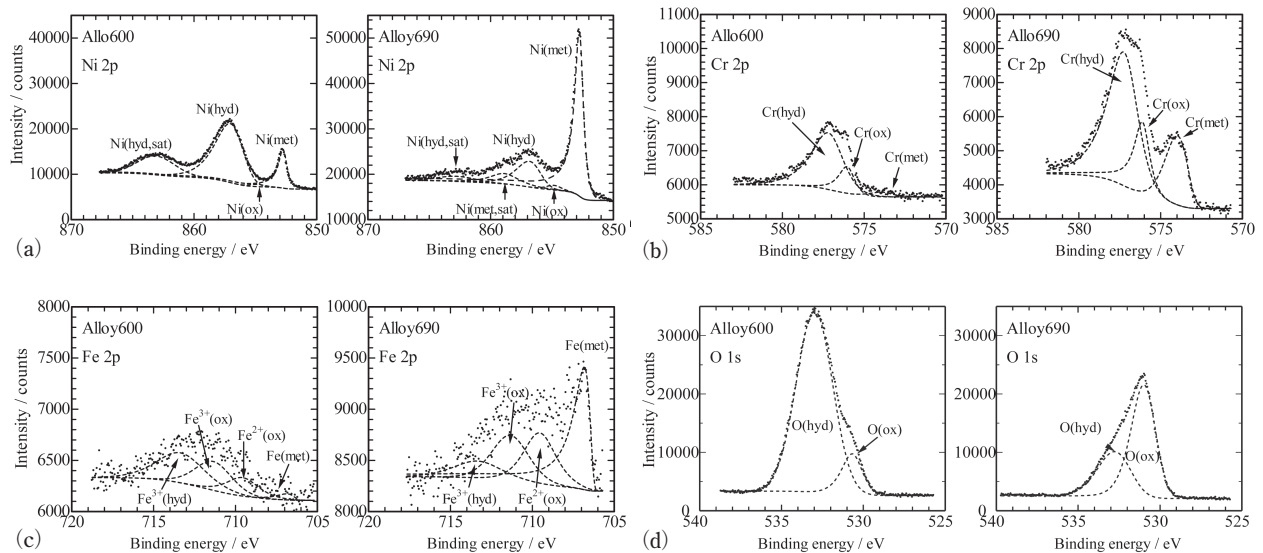


Fig. 7 HAX-PES spectra of (a) Ni2p, (b) Cr2p, (c) Fe2p, and (d) O1s measured for Alloy600 and Alloy690 specimens immersed in simulated PWR primary water at 360 °C with dissolved hydrogen of 2.75 ppm for 24 h.

Table 2 Thickness of passive film on Alloy600 and Alloy690 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、不動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、不動態皮膜は Alloy600 よりも Alloy690 のほうが薄いこと、さらに Alloy600 の 320°C での結果のみを示すが、DH があるほうが不動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 基合金の不動態皮膜の性質について、光電気化学応答などに

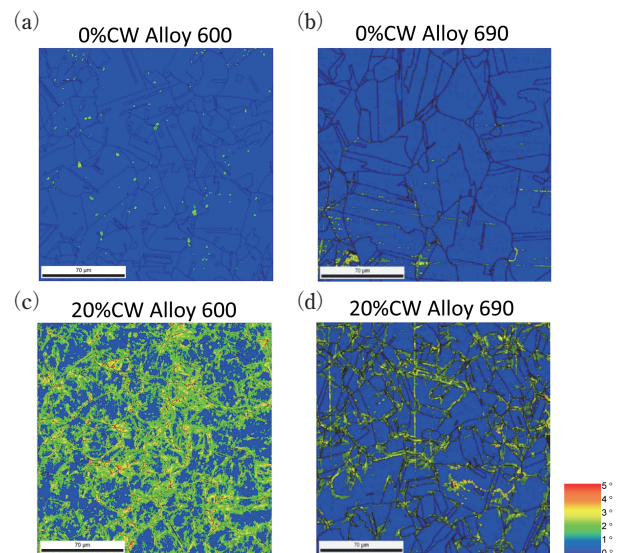


Fig. 8 Kernel average misorientation maps for (a), (c) Alloy600 and (b), (d) Alloy690 specimens with and without cold working of 20%.

より DH と冷間加工の效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動態皮膜は、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、不動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^[17)–21)]。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^{12)~24)}。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²⁵⁾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¹⁶⁾。本研究の HAX-PES でより得られた結果より、Ni に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¹²⁾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^{9)~11)}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_2O ないし H^+ の還元反応の平衡電位付近となる²⁶⁾。一方、DO が少ない高温水中で 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¹²⁾。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^{9)~11)}、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¹³⁾。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¹²⁾。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。Alloy600 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 Alloy600, Alloy690 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。

参 考 文 献

- 1) H. J. Schenk, *Material Performance*, **15**, 25 (1976).
- 2) 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).
- 6) C. Sunseri, S. Piazza and F. Di Quarto, *Mater. Sci. Forum*, **185/188**, 435 (1995).
- 7) M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki and M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, **44**, 2473 (1999).
- 8) L. A. S. Ries, M. Da Cunha Belo, M.G.S. Ferreira and I.L. Muller, *Corros. Sci.*, **50**, 676 (2008).
- 9) 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).
- 12) W.-S. Kim, H. Tsuchiya and S. Fujimoto, *Materials Transaction*, **56**, 593 (2015).
- 13) L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin and M. Pijolat, *Electrochim. Acta*, **55**, 5384 (2010).
- 14) S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, *Materials Sci. Forum*, **289/292**, 989 (1998).
- 15) 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).
- 17) S. Fujimoto and T. Shibata, *Hyomen-Kagaku*, **19**, 812 (1998).
- 18) K. Hashimoto and K. Asami, *Corros. Sci.*, **19**, 427 (1979).
- 19) I. Olefjord and L. Wegelius, *Corros. Sci.*, **31**, 89 (1990).
- 20) W. P. Yang, D. Costa and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 111 (1994).
- 21) P. Marcus and J. M. Grimal, *Corros. Sci.*, **33**, 805 (1992).
- 22) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk and D. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 750 (1979).
- 23) 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).
- 25) T. Ohtsuka, Y. Hamaguchi, T. Sakairi, K. Fushimi, Y. Sakakibara, and Gen Nakayama, Proc. JSCE Materials and Environments 2013, p.79, JSCE (2013).
- 26) R. W. Staehle and J. A. Gorman, *Corrosion*, **59**, 931 (2003).
- 27) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa, H. Deguchi, M. Horiuchi and M. Oshitani, *J. Nuclear Sci. Technology*, **40**, 509 (2003).
- 28) P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia, and J. Wilson, *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压水中にて, 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 型半導体の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 Alloy600 で顕著に現れたが Alloy690 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, 高温高压水, 光電気化学応答, XPS, Ni-Cr 合金, 溶存水素