防蝕工程 第十六卷第一期 第51~64頁 民國91年3月 Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol.16 No.1, PP.51~64 (2002)

沸水式反應器不銹鋼組件應用抑制性被覆之防蝕行為 研究

李明墉*、葉宗洸**、蔡春鴻*

Corrosion Mitigation for Stainless Steels Treated with Inhibitive Coatings in Boiling Water Reactor Environments

Ming-Yong Li*, Tsung-Kuang Yeh**, Chuen-Horng Tsai*

摘要

近年來,許多沸水式反應器均已採用加氫水化學(Hydrogen Water Chemistry, HWC) 技術,藉以降低主冷卻水迴路中各組件的電化學腐蝕電位(Electrochemical Corrosion Potential, ECP)並進而防制延晶應力腐蝕龜裂(Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)與輻射促進應力腐蝕龜裂(Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking)的發 生。文獻資料顯示,在較高飼水注氫量下(通常在0.6 ppm以上),HWC 有提昇管路輻射 劑量率的副作用,且其對於反應器壓力槽內部接近爐心出口附近組件的ECP 降低與IGSCC 抑制功效並不明顯。因此,為求減少HWC 技術中的注氫量需求與管路輻射劑量率,且有 效降低爐心出口附近組件的腐蝕發生機率,我們嘗試利用抑制性被覆的方式,進行反應器 主冷卻水迴路組件防蝕之可行性研究。

本研究以氧化鋯(ZrO₂)、氧化鈦(TiO₂)及二硝酸基氧化鋯(ZrO(NO₃)₂)等化合物 為試藥,透過化學添加的方式進行試片的被覆處理,在模擬沸水式反應器的水化學循環迴 路中,針對經被覆處理後的304不銹鋼進行動態極化掃描分析、電化學腐蝕電位量測與慢 應變速率拉伸測試,藉以了解上述材料在不同被覆處理狀態下的腐蝕行為。透過動態極化 掃描分析我們發現,304不銹鋼在經過氧化鋯、二硝酸基氧化鋯與氧化鈦的化學添加被覆 後,其腐蝕電流密度與鈍化電流密度皆比未被覆試片為低。在電化學腐蝕電位量測實驗 中,經過抑制性被覆處理的試片,其ECP值並非如預期地較未被覆試片低,推測其原因可 能是抑制性被覆同時降低氧還原與不銹鋼氧化的交換電流密度的結果。在慢應變速率拉伸 實驗的部分,我們發現被覆與未被覆試片均出現嚴重的IGSCC,但未被覆試片出現較小的 伸長量與較短的斷裂時間,顯示試片龜裂起始的時間確實因抑制性被覆處理而延長,但發 生龜裂的程度並不因被覆處理而有明顯的改變。

Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing Hua University,

^{*} 國立清華大學工程與系統科學系

Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, R. O. C.

^{**}國立清華大學原子科學技術發展中心

Hsinchu, Taiwan, R. O. C.

Abstract

Incidents of intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) and irradiation-assisted stress corrosion cracking (IASCC) of stainless steel components in the primary coolant circuits of boiling water reactors (BWRs) are occurring with increasing frequency as the power reactors age. In the past decade, the hydrogen water chemistry (HWC) technique has been widely adopted as a measure for mitigating IGSCC and IASCC in BWR vessel internal components. However, this technique is not without problems. In general, at a feedwater hydrogen concentration higher than 0.6 ppm, the radioactive Nitrogen-16 content in the main steam line is very likely to increase and the resulting radiation fields exert a high man-REM cost on the operator. Furthermore, it is not at all clear that HWC is effective in protecting some components against IGSCC and IASCC in terms of electrochemical corrosion potential (ECP) reduction, particularly for protecting near-core components. Therefore, new technologies, such as inhibitive coatings, were brought into consideration to enhance the effectiveness of HWC in the aspects of lower hydrogen consumption and more effective ECP reduction.

In the current study, surfaces of pre-oxidized Type 304 stainless steels (SS) were treated with various chemical compounds of TiO₂, ZrO₂, and ZrO(NO₃)₂ by chemical immersion at different temperatures. Electrochemical potentiodynamic polarization, ECP measurement, and slow strain rate tensile (SSRT) test were conducted to characterize the corrosion properties of the treated and untreated stainless steels. Test results showed that the treated SS specimens exhibited lower open circuit potentials, corrosion densities, and passive current densities than the pre-oxidized specimen. The ECPs of the treated and untreated specimens at 288 °C could vary by more than 200 mV at different dissolved oxygen concentrations, and the pre-oxidized specimen did not exhibit the highest ECP. According to the SSRT test results, all tested specimens showed severe IGSCC, but the pre-oxidized one had the lowest elongation and the shortest fracture time. The results indicated that inhibitive coatings did prolong the crack initiation times but failed to provide distinct protection against IGSCC once cracking started.

一、 緒論

核電廠設計建造之初,採用的是抗蝕的不銹鋼 材料,理論上可以使用至電廠四十年的法定年限, 不會出現組件腐蝕劣化進而影響運轉安全的情形。 然而截至目前為止,全世界沸水式反應器(Boiling Water Reactor, BWR)的壓力槽內部組件多數皆有應 力腐蝕龜裂(Stress Corrosion Cracking, SCC)的問 題,SCC的類型則包括延晶應力腐蝕龜裂(Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)與輻 射促進應力腐蝕龜裂(Irradiation-assisted Stress Corrosion Cracking, IASCC)。這些組件的劣化現象 不僅可能直接或間接地影響到反應器運轉安全,後 續的修復工作更是耗費頗鉅。

在沸水式反應器的防蝕研究中,最受矚目的應 屬加氫水化學技術(Hydrogen Water Chemistry, HWC)的開發與應用^{(12)。}然而在HWC技術應用十 數年之後,採用中度(飼水溶氫濃度大於0.5 ppm) 或重度注氫的電廠不斷被隨之產生的工作區高輻射 劑量率所困擾,此一副作用主要是冷卻水管路中放 射性核種氮-16 與鈷-60 的含量增加所致。此外,部 分採用HWC技術的電廠仍於若干組件發現IGSCC^{(3)。}於是增益或取代HWC的被覆處理技術陸續被提 出研究⁽⁴⁹⁾,以達到降低注氫量甚至零注氫量即可保 護BWR 主冷卻水迴路的效果。上述的被覆處理技術

主要可以區分為催化性(Catalytic)與抑制性(Inhibitive) 兩類,其中催化性被覆乃利用貴重金屬 易於催化氫氣氧化的特性而達到防制金屬腐蝕的目 的,故須配合低量注氧的實施;而抑制性被覆因以 防止氧化劑還原與金屬氧化為目標,故有可能完全 取代HWC 技術。目前已有部分實驗室的初步測試 結果證實抑制性被覆處理確有降低或抑制材料發生 IGSCC 機率的效果^(7,8)。Y. J. Kim⁽⁷⁾的研究中發現利 用電漿噴灑法 (Plasma Spray) 進行抑制性被覆的防 蝕效果最佳,不過此法只適用於電廠中少數容易更 換的組件;而R. Pathania⁽⁸⁾的研究裡則是利用溶膠 凝膠法(Sol-gel)進行被覆,雖然對於電化學腐蝕 電位與裂縫成長速率的降低有明顯的效果,但因此 法必須配合外加電流的使用,所以不適用於結構龐 大且複雜的核能電廠。綜觀而言,利用爐水循環流 動特性的化學添加法是目前最有可能現場運用的被 覆方式。

基於上述理由,我們決定利用具備絕緣特性的 化學藥品(如氧化錯、氧化鈦、硝酸基氧化錯等) 以化學添加的方式對304不銹鋼試片進行被覆處 理,並透過電化學動態極化掃瞄以及288℃純水環 境中的電化學腐蝕電位(Electrochemical Corrosion Potential, ECP)量測與慢應變速率拉伸測試(Slow Strain Rate Test, SSRT),探討此等抑制性被覆處理 對於304不銹鋼腐蝕行為的影響。

二、實驗

(一) 試片設計與前處理

本實驗所用的SSRT 試片材料為304 不銹鋼,試 片尺寸如圖一所示。所有試片均於高溫爐管中進行 敏化熱處理,熱處理條件為650℃,持溫24 小時後 淬冷,熱處理後的試片以碳化矽(SiC)砂紙研磨除 去表面氧化層,研磨到1200號,並仔細確認在標記 長度內,試片表面沒有明顯垂直於拉伸方向的刮 痕。敏化後的試片透過電化學電位再活化法(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, EPR)進行測試,以確認其敏化程度。

動態極化掃瞄分析與ECP量測所使用的試片形 狀是1cm×1cm,厚度為1mm的正方形試片,其材 料、熱處理及研磨方式與SSRT試片相同。

(二) 化學添加

在實施化學添加被覆處理前,我們將試片置於 丙酮溶液中,利用超音波震盪10分鐘,再以去離子 水清洗試片表面,以確保試片表面的潔淨度。然後 將試片置入高壓釜中,連接高溫高壓水循環系統, 在水溫維持在288℃且水中溶氧量維持在300 ppb 的 條件下,進行360小時的預長氧化膜(Prefilming) 處理,以模擬BWR 主冷卻水迴路中使用多年組件的 表面狀態。預長氧化膜完成後,隨即於一靜態高壓 釜中進行試片的化學添加被覆處理。抑制性被覆所 使用的試液有三種,藥品分別為1µm粒子大小的氧 化鋯 (ZrO_{1}) 、1 μ m 粒子大小的氧化鈦 (TiO_{1}) 、與 可溶性硝酸基氧化鋯 [ZrO(NO,),], 調配濃度分別為 10 ppm、10 ppm 及1 mM, 試液配製時均使用超音 波震盪10分鐘,以確保試液中之懸浮粒子(ZrO,與 TiO。)能夠充分分離並均匀分布於試液中。被覆處 理時高壓釜中水溫分別維持在90℃、150℃、200℃ 三種溫度,各試片處理時間均為七天。

(三) 表面分析

為對被覆表面進行分析,我們使用 JOEL-2000 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察被覆表面型態,搭配能量散佈X 光分析 儀 (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDX)進 行成分分析,以利於了解被覆的結構與分布情形。

(四)動態極化掃描分析

為了協助了解不同被覆處理試片的基本腐蝕特 性差異,我們使用動態極化掃描分析對未被覆與不 同被覆試片分別進行測試。我們利用K,Fe(CN)。與 K_4 Fe(CN)。各1 mM 的混和溶液當作測試溶液(Test Solution),分別對不同被覆條件的試片進行動態極 化掃描分析測試,其中測試槽(Test Cell)內的測試 溶液在每次測試之前須先經6小時的充氮除氧處 理。實驗所使用的儀器為EG&G Model 263A 的電 化學分析儀,極化掃瞄速率為1 mV/s,掃描範圍從 開路電位(Open Circuit Potential)以下350 mV(水 解反應的產生)至1600 mV停止。

(五) 水循環系統

為了模擬BWR 爐心高溫高壓(288℃、7.6 MPa) 的純水環境,我們建立了一組水循環系統,循環水 採用兩階段離子交換濾心加以過濾純化,並利用 GLI Model C53 導電度測量儀監測循環水導電度,以 ORION Model 1816 溶氧測量儀監控水中溶氧量。水 中溶氧控制是以氣體流量閥控制氣瓶純氧輸出至儲 水槽流量而達成。此一系統除可用於進行慢應變速 率拉伸實驗與電化學腐蝕電位量測,亦可應用於進 行氧化膜處理和化學添加被覆程序。實驗中各項數 據是利用多頻道KEITHLEY Model 2700 電位計,透 過GBIP 介面連接個人電腦所形成的自動化數據擷取 系統進行紀錄,圖二為水循環系統裝置示意圖。

(六)慢應變速率拉伸實驗

本項實驗中,我們將拉伸試片置於316不銹鋼 材質之高壓釜中,連接試片的拉力桿延伸出高壓釜 後固連於拉伸機台上,之後將高壓釜連結於水循環 系統中。實驗時拉伸應變速率控制為 1.67×10^{7} s⁻¹, 並利用線性電壓位移記錄器(Linear Voltage Displacement Transducer)監測試片伸長量。高壓釜 中水溫與壓力分別維持在288°C,與7.6 MPa,循環 水流量為16 ml/min,循環水導電度在高壓系統入口 位置維持小於0.1 μ S/cm,水中溶氧量控制於300 ppb。試片拉伸時同時以電腦紀錄應力變化並監控維 持各氣體的含量。試片拉斷後以掃描式電子顯微鏡 觀察其斷面,估計斷面IGSCC百分比,並量測試片 伸長量,記錄試片斷裂所需時間。

(七) 電化學腐蝕電位量測實驗

實驗前首先於ECP 試片邊緣點焊不銹鋼導線, 不銹鋼線並以熱縮鐵弗龍(Telfon)套管包覆以達 到絕緣的目的。試片置於體積為一公升的316 不銹 鋼高壓釜中。包覆鐵弗龍套館的不銹鋼導線通過 Conax 絕緣高壓接頭延伸至高壓釜外,連接多頻道 掃描器與電位計以紀錄其電化學腐蝕電位變化。所 用的參考電極為耐高溫銀/氯化銀電極,電解液為飽 和氯化鉀,在288℃時的平衡電位為123 mV_{su},電 極外有冷卻水管予以冷卻,以降低溫度梯度造成的 電位量測偏差。高壓釜中水溫與壓力分別維持在 288℃,與7.6 MPa,循環水流量為16 ml/min,循環 水導電度在高壓系統入口位置維持小於0.1 μ S/cm, 水中溶氧量則於100 ppb 至1000 ppb 的範圍中逐步改 變。

三、結果與討論

(一) 敏化程度測試

我們採用雙循環電化學再活化法(Double-Loop EPR)做為敏化程度的分析方法。本項EPR測試中 我們所使用的試片與用於ECP測量的試片同型,具 代表性的DL-EPR的測試結果如圖三所示,敏化程 度為38.8%,已屬於重度敏化。

(二) 試片表面分析

在試片經過化學添加被覆處理後,我們利用 SEM與EDX進行各類型試片表面的被覆分析。如圖 四(a)所示,在預長氧化膜試片的表面可明顯觀察 出疏鬆的結晶狀氧化物,屬於相當典型的外氧化層 結構,EDX結果亦出現常見於不銹鋼氧化層的化學 成分如鐵、鉻、鎳、氧等。圖四(b)是經氧化鋯被 覆處理(150℃環境)的試片表面,SEM照片中顏 色對比較深的區域,經進一步的分析為氧化鋯的堆 聚處,而EDX 結果也證實了氧化鋯的存在。不過深 色區域在整個試片表面的分布並不均匀,顯示氧化 鋯被覆在本實驗狀態下出現了局部被覆的情形。相 異於氧化鋯被覆的不均匀性,200℃化學添加處理後 的氧化鈦被覆顯得較為均匀,但被覆量卻不如氧化 鋯高。上述現象可由圖四(c)中SEM與EDX分析 結果得知,照片中氧化鈦被覆試片表面與預長氧化 膜試片表面並無明顯差異,但EDX分析結果出現低 量鈦元素訊號。二硝酸基氧化鋯的被覆亦為不均匀 分布,如圖四(c)所示,黑色塊狀區域即為二硝酸 基氧化鋯的分布位置,EDX分析結果證實此類型區 域中鋯元素的存在。由於黑色區域佔有試片表面的 範圍相較其他兩者並不大,而進一步的EDX 結果發 現顏色較淺區域幾乎沒有鋯元素的訊號,顯示二硝 酸基氧化鋯的分布量偏低。

(三)動態電位極化掃描分析

在K,Fe(CN)。與K,Fe(CN)。各1mM的混合溶液 中,不同被覆條件試片的動態電位極化描分析結果 如圖五至圖七所示。其中經過被覆處理試片的純化 電流密度(Passivity Current Density)皆比預長氧化 膜(Prefilm)試片為低,說明在經過化學添加被覆 虑理後,304不銹鋼氧化層的性質已經發生變化, 並使得金屬在鈍化電位區的氧化速率變小,至於不 同被覆處理與不同被覆溫度的試片的鈍化電流密度 差距並不大,詳細數據如表一所示。此外,在此混 合溶液中,經被覆處理試片的腐蝕電流密度與腐蝕 電位均較 Prefilm 試片為低,其中腐蝕電流密度降低 的幅度較為明顯,均達50%以上;而腐蝕電位降低 的則相當有限,介於7至34mV之間。上述結果顯 示抑制性被覆確實對於金屬氧化的速率有明顯降低 的效果,至於腐蝕電位的降低效果不明顯可能與金 屬本身交換電流密度的改變有關,我們將在下一節 中加以討論。值得注意的是,在表一的極化掃瞄結 果中並未包含TiO,-150℃處理試片的數據,此乃由 於實驗時受到不明原因干擾,致使結果出現大幅偏 差,因此我們並未計算其腐蝕電位與腐蝕電流密度,不過圖六中我們仍列出掃瞄曲線。

(四)電化學腐蝕電位(ECP)量測

由於高壓釜的容量限制,ECP的量測總共區分 兩個批次進行,其中第一批次包含Prefilm、ZrO₂-90 °C、ZrO₂-200°C、TiO₂-90°C、TiO₂-200°C、 ZrO(NO₃)₂-200°C處理的試片,第二批次有Prefilm、 ZrO₂-150°C、TiO₂-150°C、ZrO(NO₃)₂-90°C、 ZrO(NO₃)₂-150°C處理的試片,水中溶氧量的變化有 100、200、300、400、500、750、1000 ppb等七種 濃度,而ECP量測結果如圖八所示。綜合量測結果 可發現兩個現象,在較低溶氧濃度(300 ppb以下) 的ECP 值有偏低的現象,Prefilm 試片的ECP 值並非 如預期中是最高的。

首先,低溶氧量的ECP 值偏低可能是由於高壓 釜壁消耗了部份的溶氧,由此一消耗量相對於原始 溶氧量已無法加以忽略,導致出口溶氧值明顯低於 入口溶氧值,所以高壓釜中的實際溶氧值低於儀器 的量測值;此外,高壓釜中的線性流速太低也會使 ECP 的量測值出現較電廠量測值為低的情形,這最 主要是因氧化還原反應的極限電流密度(Limiting Current Density) 大幅减小之故。Prefilm 試片未出現 高於其他所有試片的ECP 值,推測應與金屬本身交 換電流密度發生變化有關,此可由圖九中的伊凡斯 圖(Evans Diagram)獲得解釋。理論上,當抑制性 被覆施加後,可同時降低氧還原與不銹鋼氧化的交 換電流密度。圖九-A 為抑制性被覆促使氧還原反應 的交換電流密度下降幅度大於金屬氧化反應的交換 電流密度下降幅度,因而導致ECP從E 下降到 E___。圖九-B則為抑制性被覆使得金屬氧化反應的 交換電流密度下降幅度較大,使得 ECP 從 E___ 上升 至E____。上述的推論說明在抑制性被覆的條件下, ECP 量測已無法成為判定材料是否可能發生腐蝕的 有效指標,唯有破壞性實驗如SSRT 測試或裂縫成 長測試,方可提供較可靠的判斷依據。

(五) 慢應變速率拉伸(SSRT) 實驗

在SSRT 測試中,受測試片包括prefilm 以及所 有經90℃與200℃被覆處理的試片,測試環境為300 ppb 溶氧濃度的無氫高溫(288℃)純水環境,測試 結果涵蓋試片斷裂時間、伸長率(Elongation)以及 斷裂面IGSCC百分比,如表二所示。其中prefilm 試 片的斷裂時間與伸長率分別為209 小時與7%,試片 斷裂面的IGSCC百分比達50%,而試片側面接近斷 裂處的位置並出現許多二次裂口,如圖十所示。

所有經過抑制性被覆處理試片的斷裂時間及伸 長率均與prefilm 試片明顯不同。所有處理過試片的 斷裂時間均較prefilm 試片長約80小時以上,其中 ZrO(NO₃)₂-200℃處理試片的斷裂時間更長達333小 時。此外,所有被覆處理試片的伸長率均維持於 10%至12%之間,而ZrO(NO₃)₂-200℃處理試片的伸 長率達12%,為各試片中最高。至於IGSCC百分比 部份,大部分試片均相當接近50%,雖然經 ZrO(NO₃)₂被覆處理的兩個試片出現略低的IGSCC% ,但30%與36%的數值仍嫌過高。值得注意的是, 經過被覆處理試片側面上的二次裂口數量均較 prefilm 試片為少(如圖十一至十三所示),顯示抑 制性被覆有降低龜裂起始機率的功能。

綜合以上的結果可以發現,不論是何種藥品或 何種被覆處理溫度,目前採行的抑制性被覆處理方 式對於304不銹鋼在純水環境中的抗蝕能力提供了 一定程度的助益,此一助益主要來自於龜裂起始時 間的延長,延長的比率將近50%,而屬機械性質的 延伸率也因之增加50%左右。而在應變量不斷逐漸 增加的SSRT 測試中,各試片的IGSCC%在測試結 束後均達30%以上,甚至達到與prefilm試片相同的 50%。上述現象出現在SSRT的測試結果中並不令 人意外,此乃因抑制性被覆的作用原理主要是防止 或減緩金屬表面的氧化還原反應,而SSRT 測試中 不斷增加的應變量,最終會導致被覆膜的破壞並使 其喪失抑制氧化還原反應的能力,因此龜裂起始的 時間可因被覆而延長,但IGSCC%在水化學條件並 未獲得實際改善的情況下,不易有明顯的減少。進 一步有關抑制性被覆處理對於腐蝕速率變化的影響,須透過裂縫成長速率實驗取得。

四、結論

在本項研究中,我們得到以下結論:

- (1)透過SEM的觀察得知,ZrO₂、TiO₂、ZrO(NO₃)₂ 三種試藥經過化學添加方式所獲得的覆膜表面 型態不盡相同。ZrO₂與ZrO(NO₃)₂是以較不均 匀的方式附著在304不銹鋼的氧化層上;而 TiO₂處理後的不銹鋼氧化層與prefilm 試片的氧 化層無法明顯區別,但由EDX 成分分析則可 發現Ti的訊號。
- (2)抑制性覆膜可經由改變不銹鋼表面氧化膜的性質以達到降低腐蝕速率的目的,此可經由動態 電位極化掃瞄實驗中,經過抑制性被覆處理試 片出現相對較低的鈍化電流密度與腐蝕電流密 度而得到證實。
- (3) ECP 量測結果顯示,經過抑制性被覆處理試片的ECP 值並非都低於 prefilm 試片,可能的理由為抑制性被覆同時降低氧還原反應與不銹鋼氧化反應的交換電流密度,個別降幅的差異可分別導致ECP的上昇或下降。
- (4)透過SSRT的實驗結果,我們推測試片經過抑 制性被覆處理後,可以延長裂縫起始的時間與 發生的機率,而得到較長的拉伸時間與數量較 少的二次裂口。一旦進入裂縫成長階段後,抑 制性覆膜便不再具有保護效果,導致被覆試片 斷裂面的IGSCC%與prefilm試片不相上下。

五、致謝

感謝台灣電力公司核發處的研究經費支持(計畫編號:NOD3629)。

六、參考文獻

- R. L. Cowan, Nuclear Engineering International, January 1986, p. 26.
- M. E. Indig, "Recent Advances in Measuring ECPs in BWR Systems," Proc. 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE, Jekyll Island, GA., Aug. 6-10, 1989, p. 4-411.
- Nuclear Regulatory Commission, Cracking of Vertical Welds in the Core Shroud and Degraded Repair, NRC Information Notice 97-17, April 4, 1997.
- 4. L. W. Niedrach, Corrosion, Vol. 47, p. 162 (1991).
- Y. J. Kim, L. W. Niedrach, M. E. Indig, and P. L. Andresen, Journal of Metals, Vol. 44, No. 2, p. 14 (1992).
- Tsung-Kuang Yeh and D. D. Macdonald, "Modeling the Development of Damage in BWR Primary Coolant Circuits," Proc. 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE, Breckenridge, Colorado, Aug. 6-10, 1995, p. 909.
- Y. J. Kim and P. L. Andresen, "Application of Insulated Protective Coatings for Reduction of Corrosion Potential in High Temperature Water," CORROSION/96, NACE, Denver, Colorado, Mar. 24-29, 1996, Paper Number 105.
- R. Pathania, Zirconium Oxide Deposition to Mitigate IGSCC, BWRVIP Mitigation Committee Meeting, Atlanta, GA, October 1-3, 1997, EPRI.
- B. Stellwag, M. Lasch, and U. Staudt, "Investigation into Alternatives to Hydrogen Water Chemistry in BWR Plants," Proceedings of 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, JAIF, Kashiwazaki, Japan, Oct. 13-16, p186.

表一 室溫下不同被覆處理試片於 $1 \text{ mM } K_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ 與 $1 \text{ mM } K_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合電解液中的鈍化電 流密度、腐蝕電流密度及腐蝕電位

| 試 片 種 類 | 鈍化電流密度 (µ A/cm ²) | 腐蝕電流密度 (µA/cm ²) | 腐蝕電位 (mV _{sce}) |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Prefilm | 70 | 24.6 | 141 |
| ZrO_2-90 °C | 25 | 5.7 | 117 |
| ZrO ₂ -150°C | 60 | 10.5 | 125 |
| ZrO_2 -200°C | 40 | 5.1 | 126 |
| TiO ₂ -90°C | 30 | 3.3 | 122 |
| TiO ₂ -150°C* | - | - | - |
| TiO ₂ -200°C | 45 | 10.6 | 107 |
| $ZrO(NO_3)_2-90$ °C | 30 | 6.5 | 112 |
| $ZrO(NO_3)_2$ -150 °C | 60 | 0.7 | 134 |
| $ZrO(NO_3)_2$ -200 °C | 40 | 4.3 | 126 |

*未成功之測試

| 試片種類 | 斷裂時間 | 伸長率 | IGSCC百分比 |
|----------------------|---------|-----|----------|
| | (hours) | (%) | (%) |
| Prefilm | 209 | 7 | 50 |
| ZrO2-90°C | 311 | 11 | 52 |
| ZrO2-200°C | 318 | 11 | 48 |
| TiO2-90°C | 319 | 11 | 30 |
| TiO2-200°C | 285 | 10 | 36 |
| $ZrO(NO_3)_2-90$ °C | 278 | 10 | 48 |
| $ZrO(NO_3)_2-200$ °C | 333 | 12 | 49 |

表二 各試片接受 SSRT 測試後之斷裂時間、伸長 率及IGSCC 百分比







圖二 水循環系統裝置示意圖











圖四(a)預長氧化膜試片表面的SEM 照片與EDX 成分分析結果















圖五 ZrO₂-90℃、ZrO₂-150℃、ZrO₂-200℃處理試 片與prefilm試片的極化掃瞄曲線圖







圖 六 TiO₂-90℃、TiO₂-150℃、TiO₂-200℃處理試 片與prefilm 試片的極化掃瞄曲線圖