

BWR 環境下鋅、鈷離子對 304 不銹鋼表面氧化膜 之影響研究

蔡振鐸、劉茂堂、梁仲賢*

Effects of Added Zinc and Cobalt on The Oxide Compositions upon
Type 304 SS in the Simulated BWR Conditions

Cheng-To Tsai, Mao-Tang Liu, Chung-Hsien Liang*

摘 要

沸水式核能反應器 (Boiling water reactor, BWR) 在正規水化學 (Normal water chemistry, NWC) 環境下, 反應器爐水為氧化性含溶氧約 200-300 ppb。此環境下, 過去運轉經驗中曾發生多次的爐內組件沿晶應力腐蝕龜裂 (Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)。加氫水化學環境 (Hydrogen water chemistry, HWC), 此環境下其溶氧 <10 ppb 是抑制 IGSCC 發生最有效的運轉方式, 但它會使 BWR 停機時爐心外管線表面的 Co-60 輻射劑量率上升, 有效之抑低方法是加氫與加鋅同時進行。本研究係於模擬 BWR 水環境中, 探討鋅、鈷離子對 304 不銹鋼表面生成的氧化膜組成之影響。研究中將以掃描電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)、X 射線能量解析光譜 (Energy dispersive spectroscopy, EDS)、二次離子質譜 (Secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 及化學分析光電子光譜 (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) 等固態表面分析儀解析氧化膜之組成變化與重組情形, 以及對 BWR 水環境的影響。研究結果發現 Zn^{2+} 對氧化膜中金屬離子的取代能力為 $Fe^{3+}, Co^{2+} \gg Ni^{2+}$ 。另一方面, Co^{2+} 取代氧化膜中金屬離子的能力為 $Ni^{2+} > Zn^{2+} \gg Fe$ 。此研究結果對國內 BWR 電廠未來的加鋅水化學, 深具重要價值。

關鍵詞：沸水式核能反應器；加氫水化學；加鋅水化學；尖晶石的形態及組成。

ABSTRACT

The dissolved oxygen in the reactor water of a boiling water reactor (BWR) operated under normal water chemistry (NWC) condition lies in the range of 200 to 300 ppb in general. Several events of intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) on in-reactor components accordingly

happened in the past due to this relatively oxidizing environment. However, hydrogen water chemistry (HWC) condition of a BWR could mitigate such failure owing to its relatively reducing environment of the dissolved oxygen decreasing below 10 ppb. There was one main side effect under such HWC operation condition, i.e. shutdown dose rate buildup on the surface of piping out of core due to Co-60 deposit, based on the plant operation experiences. It is known that zinc addition under HWC condition could reduce this shutdown dose rate buildup and recover to the level as that under NWC condition. Thereby, the experimental conditions of test specimen followed the sequence: as received (step1) → NWC (step 2) → HWC (step 3) → HWC/Zn (test 1) or HWC/Co (test 2) → HWC/Zn/Co (test 1) or HWC/Co/Zn (test 2) for the purpose of investigating the mechanism of zinc and cobalt ion competing in penetration into the outer layer of oxide film formed on the surface of Type 304 stainless steel in the simulated BWR conditions. In the paper, SEM was used to observe the morphology and particulate size and EDS was used to analyze the local composition of surface oxide. And, SIMS and ESCA were used for the determination of elemental compositions in the depth profile. We found that the tendency of zinc ion in replace of the metal ions in the spinel oxide formed in the simulated BWR conditions was $Fe^{3+}, Co^{2+} \gg Ni^{2+}$. On the contrary, the tendency of Co^{2+} replacement was $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+}$. And, the capability of Zn^{2+} of reactor water replacing Co^{2+} in the spinel oxide was higher than the reverse. The detailed description and explanation of mechanisms appeared in this text.

Keywords : Boiling water chemistry; Zinc addition; Spinel.

1. 前言

沸水式核能電廠 (Boiling water reactor, BWR) 的水化學研究上最重要的兩個任務係降低從飼水帶入爐水中之鐵銹垢量及降低電廠停機時爐心外管線表面的輻射劑量率 (主要來自Co-60), 因而也會減少電廠大修期間從事檢查及維修工作人員所接受的輻射曝露劑量 (Radiation exposure dose)。然而近年來執行正規水化學 (Normal water chemistry, NWC) 的 BWR 電廠, 其水環境係主冷卻水中 pH 近中性, 不加入任何藥劑, 溶氧 (Dissolved oxygen, DO) 約 200 ppb, 溶氫 (Dissolved hydrogen, DH) 約 5-10 ppb, 如此高氧化性條件下使爐心側板 (Core shroud) 及一部份爐內組件發生沿晶應力腐蝕龜裂 (Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)。IGSCC 發生原因是爐水中相對高量的溶氧形成爐心內部的高氧化性環境下, 進而導致具有殘留應力且遭受熱敏化的 304 不銹鋼 (Type 304 stainless steel, 304 SS) 容易於晶界上發生應力腐蝕。因此, 近十年來, 世界各國的 BWR 電廠都已經開始執行加氫水化學 (Hydrogen water chemistry, HWC)。其方法係在飼水處注氫使爐水中的溶氧降低至 10 ppb 以下, 使爐水環境成為還原性, 因而降低及抑制爐內材料的 IGSCC^[1]。根據

已執行 HWC 的 BWR 電廠的經驗, 除了汽機部份主蒸汽中的 N-16 會倍增外 (加氫量愈多, N-16 增加量愈多), 另一負面影響有可能是爐水中 Co-60 增加, 或因而使停機時爐心外管表面輻射劑量率上升 (與 NWC 環境下相比較)。將執行 HWC 的 BWR 電廠中的停機時爐心外管線表面輻射劑量行為分類下可分成三類, 一類是沒有影響, 一類是增加了約 50-100 mR/hr, 另一類增加了 100 mR/hr 以上^[2]。對於第二、三類的 BWR 電廠, 採用 HWC 之同時進行加鋅 (Zinc addition) 能抑制爐水中及管線表面 Co-60 沉積量的上升, 一些電廠已顯示了良好效果。加鋅抑制 Co-60 沈積之機制上雖然有很多的研究, 但目前為止尚未完全明白。本篇論文是在模擬 BWR 水化學條件的水環路中, 探討水中鋅、鈷離子在 304 不銹鋼表面的行為及其機制研究。

2. 實驗方法

為了模擬實際 BWR 電廠的情形, 實驗中 304 不銹鋼試片的表面處理步驟與 BWR 電廠類似。試片是 1cm 直徑, 厚 0.1cm 的圓盤狀 304 不銹鋼試片。首先在試片表面上形成抑制腐蝕的預氧化膜, 接著

進行注氫以模擬 BWR 的加氫水化學環境，之後分成兩種測試方法，一種是先進行加鋅然後加鈷 (test 1)，另一種是先加鈷然後加鋅 (test 2)。以此種方式探討鋅、鈷在 304 不銹鋼表面上相互間的競爭能力。整個實驗流程如圖 1。

樣品表面蒸鍍碳或金的防止靜電後，採用 TEOL Inc. TSM-T300A 型掃描電子顯微鏡 (Scanning electron micrograph, SEM) 進行顯微照相。SEM 能對 304 不銹鋼表面上的氧化物進行顆粒粒徑及形態解析。使用 OXFORD Instrument EXL 型 X 射線能量解析光譜 (Energy dispersive spectroscopy, EDS) 對試片表面局部區域進行組成分析。使用 CAMACA IMS-6f 二次離子質譜儀 (Secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 對 304 不銹鋼表面的氧化膜，進行縱深分析，分析條件如下：濺蝕離子是 O_2^+ 及 Cs^+ ，分析條件是：Primary high voltage (kv) 12.5 及 10；sample high voltage (kv)：+4.5 及 -4.5；Ar current (mA) 50.0 及其他電流值；primary current (nA)：200 及 20；Raster size (μm)：250 及 250；DTOS(%)：0。用 PHI ESCA 5400 化學分析光電子分光儀 (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)，進行 X 射線光電子分光 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 的縱深分佈測試。試驗方法依據 Test method/specification MTES-OME-401 號之標準測試方法。ESCA 可進行全區測試及分區多重測試。測試條件：鎂陽極 15 KV、300W；分析區域約 1.1 mm 直徑之範圍。全區測試範圍 0-1150 eV，Pass energy 89.45eV。分區多重測試之範圍是針對 C 1s、O 1s、Cr 2p、Ni 2p 及 Zn 1p 等軌道光電子尖峰進行分析，其 pass energy 35.75 eV，解析度 1.0 eV，執行電子槍濺蝕。每件樣品濺蝕 7 次，總濺蝕深度約 120nm (以 Ta_2O_5 為參考基準)。實驗中所使用的化學劑均為 $\geq 99.9\%$ 純度的 Merck 級試藥。

3. 結果與討論

圖 1 的實驗流程，從 step 1 的原片表面處理到 step 2 的預氧化膜生成 (pre-oxide film)，此兩個階段

過去之研究已完全瞭解與掌握，且其 SEM、EDS、SIMS、ESCA 之表面分析，均已有深入研究。本節中所顯示的此二階段的結果均引用過去之研究成果^[3]。此篇論文研究其間，對原片及預氧化膜生成試片，未再進行試片的表面分析。圖 1 中 step 3 的 HWC 環境條件、test 1 的 HWC/Zn 環境條件、test 1 的 HWC/Zn/Co 環境條件、test 2 的 HWC/Co 環境條件、test 2 的 HWC/Co/Zn 環境條件均屬於同一試片。該試片的原片與預氧化膜生成試片之結果並未顯示於論文中，而引用參考文獻[3]之結果。

3.1 SEM

圖 2 顯示實驗流程 (圖1) 中各個階段及實驗條件下 304 不銹鋼表面氧化物的形態。圖 2(a) 係 304 不銹鋼試片裁切後，經過 # 600SiC 研磨，清洗、乾燥處理後試片的 SEM 圖 (as received)。可以明顯的看到表面處理下研磨痕跡，表面上完全看不到氧化物顆粒出現。圖 2(b) 係模擬沸水式電廠正規水化學 (NWC) 條件下 304 不銹鋼試片表面形成的氧化膜。圖 2(c) 係模擬 HWC 條件下表面氧化膜的形態及粒徑。圖 2(d) 係 test 1 的 HWC/Zn 處理後試片的 SEM 圖。圖 2(e) 係 test 1 的 HWC/Zn/Co 處理後試片的 SEM 圖。圖 2(f) 係 test 2 的 HWC/Co 處理後試片的 SEM 圖。圖 2(g) 係 test 2 的 HWC/Co/Zn 處理後試片的 SEM 圖。這些 SEM 圖上，均可看見立方體晶尖石 (cubic/spinel) 及六角板狀顆粒之 α - Fe_2O_3 (Hematite)，平均顆粒之粒徑大約為 1 μm 。另外也可看到內層較小的顆粒，顆粒範圍約在 0.1-0.2 μm ，似乎可看見為尖晶石形態。但這些尖晶石的詳細形態由 SEM 圖是不能完全確定的。雖然表面氧化膜的形態 (Morphology) 概略可區分為外層含大顆粒的 $NiFe_2O_4$ ，中間顆粒為 α - Fe_2O_3 ，內層尖晶石顆粒 ($Fe_xCr_{2-x}O_4$)^[4]，且大致上並不受環境條件之影響。但詳細的元素組成分佈 (wt%) 是會改變的，將在後文中詳細說明。

3.2 EDS

圖 3 顯示各種模擬 BWR 條件下試片表面氧化膜的局部組成分佈圖譜 (EDS)。原片 (as received) 的 EDS 並未列在圖 3 之中。圖 3 中的各個試片的實驗條件對應於圖 2 下，依順序圖 3(a)-3(f) 與圖 2 中的 2(b)-2(g) 實驗條件完全相同。圖 3(a)-3(f)，顯示試片在各種條件下，均出現氧化物的 O、Fe、Cr、Ni 之組成。各條件下的 EDS 圖譜很類似，並無法對各實驗階段的環境條件，進行詳細的細部解析，僅可以確定為標準的氧化物組成。不過圖 3(f) (HWC/Co/Zn (test 2)) 中可以看到 Zn 的存在。

3.3 SIMS及ESCA分析

圖 4 顯示各實驗條件下，試片表面氧化膜的縱深元素組成分佈。而表 1 至表 6，是對每一個氧化膜厚度 (深度)，濺蝕後的元素組成分佈 (ESCA)。圖 4 的 SIMS 圖譜雖然可以解析較厚的縱深分佈，且明顯的看到組成改變趨勢，但無法得知詳細的組成分佈。表 1- 表 6 的 ESCA 能對每個氧化膜 (oxide film) 深度進行詳細的化學組成解析，並獲得氧化膜中的元素組成分佈。由圖 4(f) 的 Cr、Co 尖峰位置與表 6 中 Cr、Co 之化學組成 (wt%) 比較下，可以得知 SIMS 中濺蝕 100 秒，相當於 50 nm。因此 SIMS 圖譜中 500 秒濺蝕時間約為 250 nm 的氧化膜縱深，1000 秒相當於 500 nm 縱深 (0.5 μm)。由此，SIMS 圖譜可以大略得知表面氧化膜由外層氧化膜→內層氧化膜→基材的元素組成分佈。圖 4(a)、4(b) 係原片及預氧化膜生成情形。由圖 4(c)→4(e) (step 1 的 HWC→test 1 的 HWC/Zn→test 1 的 HWC/Zn/Co)，確知 Zn 及 Co 已擴散嵌入氧化膜中。且由 SIMS 圖的 4(d)、4(e)、4(f)、4(g) 可以明顯地看出鋅添加後，壓縮氧化膜的效果^[5-8]。

表 1 係預氧化膜的縱深元素組成分佈，約 1-200 nm (0.001-0.2 μm) 深度應該是氧化膜的外層 (outer layer)，氧化膜的化學式可寫成 $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x < 1$)。內層氧化膜約在 200-300 nm 之間，屬於尖晶石型態，化學式可為 $\text{Ni}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($y < 0.5, x < 1$)。此與過去研究者認為 304 不銹鋼在氧化條件下，氧

化膜的外層是 NiFe_2O_4 ，內層是 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_3\text{O}_4$) 相類似的^[4]。ESCA 中可看到 Ni、Fe、Cr 組成分佈在內外層間的改變。表 2 是 HWC 條件下的縱深元素組成分佈，可以看到在小於 80 nm 深度時，均為外層氧化膜的結構，且 Cr 重量組成均小於 10 wt%。如前述之，表 1 與表 2 是不同的試片，因此 Cr、Fe 元素受到實驗條件之限制因而組成分佈會有不同。表 2 中，並無內層及基材之組成分佈，受限於內層及基材所需要的分析時間太長，只能對較淺深度進行分析。美國 GE 公司的研究者^[9]認為 BWR 電廠的 HWC 及 HWC/Zn 環境條件下，在 40 nm 時 Cr 元素會由氧化膜的內層往外層擴散，形成富 Cr (Cr-rich) 的氧化膜，而使厚度變薄。但是 GE 研究者的實驗條件是：NWC 下為溶氧 (ppb) / 溶氧 (ppb) = 200/25；HWC 下為 DO/DH = 15/100，於水環境中曝露為 2000 小時。這實驗條件與本研究之水環境不同。本研究中 (參考第 2 節的實驗部份)，NWC 下時 (step 2) DO/DH = 250/20 (ppb)，處理 7200 小時；HWC 下 (step 3)，DO/DH = 100/50-100 (ppb)，處理 600 小時。顯然本研究中模擬 NWC 之實驗條件下的氧化性較強，而於 HWC 條件下的還原性較弱，因此結果上未出現富 Cr 之氧化膜現象，這可由表 2- 表 6 的 Cr 重量組成分佈說明此情形。而且由表 2- 表 6 的組成分佈與氧化膜厚度相比較，可知本節中探討的氧化膜縱深組成分佈的部份是氧化膜的外層，未觸及前述之氧化膜內層。由表 2，可以確定 HWC 條件下的外層氧化物的尖晶石結構是 $\text{Ni}_{0.9-1.1}\text{Fe}_{1.8-2.0}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ ，依此可判斷為標準的 NiFe_2O_4 形態。

表 3、表 4 是 test 1 的情形。HWC 試片，先添加鋅 (表 3)，然後再添加鈷 (表 4)。由表 3，可以明確得知水溶液中鋅離子擴散入尖晶石中，取代了 Fe^{3+} 的位置，但在較縱深的氧化膜中，因為鋅的擴散不易，因此不易形成含鋅的組成出現 (內層中無鋅出現)。可以將 HWC/Zn 條件下之外層氧化膜隨著氧化膜厚度 (縱深)，寫成 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ (x 遞減)。表 4 是 HWC/Zn 試片加鈷之情形。顯然鈷由外層往內層，會取代並置換出氧化膜中的 Ni^{2+} 及 Zn^{2+} ，但

鈷取代 Ni^{2+} 之能力顯然較取代 Zn^{2+} 強了很多。

表 5、表 6 係 HWC 試片，先添加鈷(表5)，然後再添加鋅(表6)，目的是研究 Zn^{2+} 置換氧化膜中之 Co^{2+} 能力。由表 5 可知 Co^{2+} 添加於 HWC 試片時，主要是置換氧化膜中之 Ni^{2+} 的位置。因此如果電廠爐水中 Co^{2+} 很多 ($\text{Co}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+}$) 時，Co 會沈積在外層氧化膜中^[6]。但 Co^{2+} 擴散之能力也僅在 50 nm 的氧化膜厚度中。表 6 是 HWC/Co/Zn 條件之結果，可知 Zn^{2+} 不但較 Co^{2+} 擴散入較縱深的氧化膜厚度部位，且發現 Zn^{2+} 具有置換 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的能力，且氧化膜中 Cr 隨著添加 Zn^{2+} 會形成 Cr-rich 的外層氧化膜，這也可以確定了 Zn 壓縮氧化膜厚度之能力。但 Zn^{2+} 對氧化膜中的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} ，能顯示具最大的抑制能力。此結果明顯展現了加 Zn 抑制 Co^{2+} 沈積的效果。

3.4 加 Zn 抑制不銹鋼表面 Co-60 沈積之機制探討

BWR 爐水中，Co-60 (在本此研究中以 Co^{2+} 來代表) 在 304 不銹鋼表面上的沈積機制可分為 3 種。直接反應或結晶化 (direct reaction/crystallization)，表面吸附或再結晶化 (surface adsorption/re-crystallization) 及離子交換。其中第一種反應對新鮮表面其反應速度最快，第 2 種反應速度慢且會隨水中 pH 而增加，第 3 種反應速度也很慢，但當氧化膜中有過剩金屬離子時反應速度會增加^[9]。BWR 爐水中的金屬離子及 304 不銹鋼表面氧化膜研究上，主要考慮的元素有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等。而 304 不銹鋼表面氧化膜主要成份含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 ($\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$)、 NiFe_2O_4 ($\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$)、 ZnFe_2O_4 ($\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$)、 FeCr_2O_4 ($\text{Fe}^{2+}[\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$)、 CoCr_2O_4 ($\text{Co}^{2+}[\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$) 及 ZnCr_2O_4 ($\text{Zn}^{2+}[\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$)。

Ferrite 中的 CoFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 為反尖晶石 (inverse spinel)， ZnFe_2O_4 是正尖晶石。 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 占據八面體位置 (octahedral site)， Zn^{2+} 占據四面體位置

(tetrahedral site)。Chromite (FeCr_2O_4 、 CoCr_2O_4) 及 ZnCr_2O_4 中 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 均占據四面體位置^[2]。從結晶場穩定能量 (crystal field stability energy) 來看，四面體位置上，其穩定性優勢趨勢是 $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ 。且尖晶石生成之熱力學比較下，任何金屬離子的 chromite 較 ferrite 穩定。其穩定趨勢為 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 > \text{CoCr}_2\text{O}_4 > \text{NiCr}_2\text{O}_4$ ^[2,10]。因此 Zn^{2+} 應該能夠取代 chromite 中 Cr^{3+} 之外的任何金屬離子。也因此加鋅下，能夠取代內氧化膜中的 Co^{2+} ，而抑制 Co-60 的沈積。

雖然由 Ferrite 的熱力學平衡來看^[10]， Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的 Gibbs 自由能 (ΔG) 差值不大，且 CoFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 要比 ZnFe_2O_4 稍微穩定，但就加鋅結果(表3、表6)， Zn^{2+} 在外層氧化膜中 (NiFe_2O_4)，首先取代四面體位置的 Fe^{3+} 及八面體中的 Ni^{2+} ，兩者間比較發現取代 Fe^{3+} 之能力較強，因此加鋅時在外層易形成 ZnFe_2O_4 。不過也具有取代 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 的能力。就表 6 而言， Zn^{2+} 能夠取代 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 及 Ni^{2+} 。其取代能力趨勢為 Fe^{3+} 、 $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。顯示對表面含 Co-60 沈積，添加 Zn^{2+} 是強有力的取代及抑制劑^[8]。就添加 Co^{2+} 而言，因 Co^{2+} 與 Ni^{2+} 在 ferrite (ZnFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4) 中具有類似的尖晶石結構，因此爐水中 Ni^{2+} 是 Co^{2+} 的沈積競爭者^[8]。表 4 中顯示這種現象。雖然 Co^{2+} 會取代 ferrite 中的 Zn^{2+} ，但在 ferrite 中 Zn^{2+} 取代 Co^{2+} 之能力顯然較 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 能力強(表6)。且 Co^{2+} 取代 ferrite 中 Zn^{2+} 之能力，必須要高濃度 Co^{2+} 才有效果，但在爐水中 Co^{2+} 濃度很微量(爐水中 Co 濃度為十二萬分之一，ppt 級)，因此 Co^{2+} 在取代反應方面所造成的抵消抑低沈積效果可以忽略。 Co^{2+} 取代 ferrite 中的 Fe^{3+} 之能力，由結果來看(表 4、表 5)，是不具能力的，此結果與理論探討有一致性。

4. 結論

1. 模擬 BWR 爐水條件下，不銹鋼 304 SS 表面生成之氧化物膜，其形態結構可確定是尖晶石氧化物及 Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。基本上尖晶石氧化物可分

成外層及內層，外層可以確定是 $\text{NiFe}_{2-x-y}\text{Cr}_x\text{M}_y\text{O}_4$ ($x, y < 1$, M 為微量雜質由爐水而來，M 例如 Co^{2+} 及 Zn^{2+})。當 $x, y \ll 1$ 時，可視為 NiFe_2O_4 。內層氧化物可視為 $\text{M}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($1 < x < 2, y < 1$)，當 $y \ll 1$ 時，可視為 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 。若爐水中雜質濃度很大時可看成 MCr_2O_4 ，此時 M 例如 Zn、Co 等。

2. 添加鋅及鈷研究中，發現對外層氧化物， Zn^{2+} 取代尖晶石中金屬離子的能力為 $\text{Fe}^{3+}、\text{Co}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+}$ 。反之 Co^{2+} 添加下，其取代尖晶石中金屬離子之能力為 $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ 。顯示出加 Zn 抑制爐水中 Co-60 沈積之能力及取代並置換了尖晶石中 Co^{2+} ，並溶離到爐水中之能力。此結果顯示了加鋅在 BWR 水化學中的重要功效。
3. 研究中，因試驗條件之加氫量不足，還元性不夠，因此在 HWC 條件下之外層氧化物中，富 Cr (Cr-rich) 尖晶石無法生成 (Cr 含量很少，約 <10 wt%)。但添加 Zn^{2+} 下，確定會造成富之尖晶石出現。
4. 根據本研究之試驗條件，其 $\text{Co}^{2+}、\text{Zn}^{2+}$ 的沈積可推論是以表面吸附及交換為主，且僅為外氧化層中進行置換反應。

參考文獻

1. C. Wood, "BWR Water Chemistry Guidelines-2000 Revision," EPRI TR-103512-R2, Final Report (Feb. 2000), California, USA.
2. EPRI, "BWR Vessel and Internal Project: BWR Component Oxide Film Characterization," EPRI TR-107855, Final Report, (March 1997), California, USA.
3. 梁仲賢，台電/核研所核能發電技術發展專案，「加氫水化學之貴重金屬化學添加效益研究」，第一次期中報告 (87 年10月)，第二次期中報告 (88 年10月)，完成報告 (89年10月)。
4. Y. J. Kim, "Characterization of the Oxide Film Formed on Type 316 Stainless Steel in 288 °C", Corrosion, 55 (1999) pp. 81-88.
5. H. Inagaki, T. Tsuji, et al., "Effect of Added Zinc, Nickel and Chromium Ions and Electro polishing on Cobalt Deposition Upon Type 316 SS", Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, BNES, 1996, pp. 772-776.
6. T. Osato, Y. Hemmi, and T. Baba, "Effect of Zinc and Nickel Ion on Deposition of Co-60 for Stainless Steel and Carbon Steel", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 7, BNES, 1996, pp. 862-864.
7. D. H. Lister and G. Venkateswarn, "Effects of Magnesium and Zinc Additives on Chromium and Cobalt Contamination of Stainless Steels in Simulated BWR Coolant", Nuclear Technology, 125 (1999) pp. 316-330.
8. H. Hosokawa, N. Uetake, et al., "Verification of Zinc Injection Application to Japanese BWR", Water Chemistry, Arignon, France 22-26, April 2002, Title 131.
9. C. J. Wood, "BWR Cobalt Deposition Studies, Final Report", EPRI NP-5808, California, USA (May 1988).
10. J. Korb and B. Stellung, "Thermodynamics of Zinc Chemistry in PWRs : Effects Crud Alternatives to Zinc", Nuclear energy, 36 (1997) pp. 373-383.

收到日期：2004年7月31日

修訂日期：2004年12月14日

接受日期：2004年12月30日

表1 Step 2 的預氧化膜縱深元素組成分佈 (wt%) 及可能的尖晶石化學式。

Table 1 Depth compositions (wt%) and possible spinel formulas of pre-oxide film.

Oxide thickness (nm)	Fe	Cr	Ni	Spinel form
1	42.00	21.45	36.54	$\text{Ni}_{1.05}\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{0.69}\text{O}_4$
5	49.87	17.60	32.54	$\text{Ni}_{0.94}\text{Fe}_{1.49}\text{Cr}_{0.57}\text{O}_4$
10	49.13	17.79	33.08	$\text{Ni}_{0.96}\text{Fe}_{1.47}\text{Cr}_{0.57}\text{O}_4$
20	48.91	18.17	32.08	$\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{1.46}\text{Cr}_{0.59}\text{O}_4$
50	47.22	21.48	31.30	$\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{1.41}\text{Cr}_{0.69}\text{O}_4$
80	47.34	23.74	28.93	$\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{1.41}\text{Cr}_{0.76}\text{O}_4$
200	62.57	23.82	13.61	$\text{Ni}_{0.83}\text{Fe}_{1.41}\text{Cr}_{0.76}\text{O}_4$
300	68.75	19.15	12.10	
400	73.11	16.29	10.60	
500	76.40	14.90	8.70	
Base metal	69-74	18	8-13	

表2 Step 3 的模擬 HWC 條件下氧化膜縱深元素組成分佈 (wt%) 及可能的尖晶石形式。

Table 2 Depth compositions (wt%) and possible spinel formulas of oxide film at HWC condition.

Oxide thickness (nm)	Fe	Cr	Ni	Spinel form
1	57.78	3.33	38.90	$\text{Ni}_{1.1}\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$
5	57.99	3.34	38.68	$\text{Ni}_{1.13}\text{Fe}_{1.76}\text{Cr}_{0.11}\text{O}_4$
10	61.49	2.77	35.60	$\text{Ni}_{1.04}\text{Fe}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$
20	63.97	3.50	32.53	$\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{1.96}\text{Cr}_{0.11}\text{O}_4$
50	63.72	4.14	32.14	$\text{Ni}_{0.94}\text{Fe}_{1.93}\text{Cr}_{0.13}\text{O}_4$
80	64.47	4.61	30.92	$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.0}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$
Base metal	69-74	18	8-13	

表3 HWC/Zn 條件下氧化膜縱深元素組成分佈 (wt%) 及可能的尖晶石形式 (test 1)。

Table 3 Depth compositions (wt%) and possible spinel formulas of oxide film at HWC/Zn condition (test 1).

Oxide thickness (nm)	Fe	Cr	Ni	Zn	Co	Spinel form
1	55.76	6.52	27.20	10.51	0	$\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{1.7}\text{Cr}_{0.22}\text{O}_4$
5	59.22	7.37	29.01	4.40	0	$\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.11}\text{Fe}_{1.80}\text{Cr}_{0.24}\text{O}_4$
10	61.58	7.35	28.83	2.25	0	$\text{Ni}_{0.84}\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{1.86}\text{Cr}_{0.24}\text{O}_4$
20	67.00	4.54	27.19	1.26	0	$\text{Ni}_{0.86}\text{Zn}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{Cr}_{0.14}\text{O}_4$
50	67.88	4.03	27.04	1.04	0	$\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.03}\text{Fe}_{2.0}\text{Cr}_{0.12}\text{O}_4$
80	66.56	5.00	28.12	0.03	0	$\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.010}\text{Fe}_{1.96}\text{Cr}_{0.16}\text{O}_4$
120	65.60	6.88	27.52	0	0	$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{2.0}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$
Base metal	69-73	18	8-13	0	0	

表4. HWC/Zn/Co 條件下氧化膜縱深元素組成分佈 (wt%) 及可能的尖晶石形式 (test 1)。
Table 4 Depth compositions (wt%) and possible spinel formulas of oxide film at HWC/Zn/Co condition (test 1).

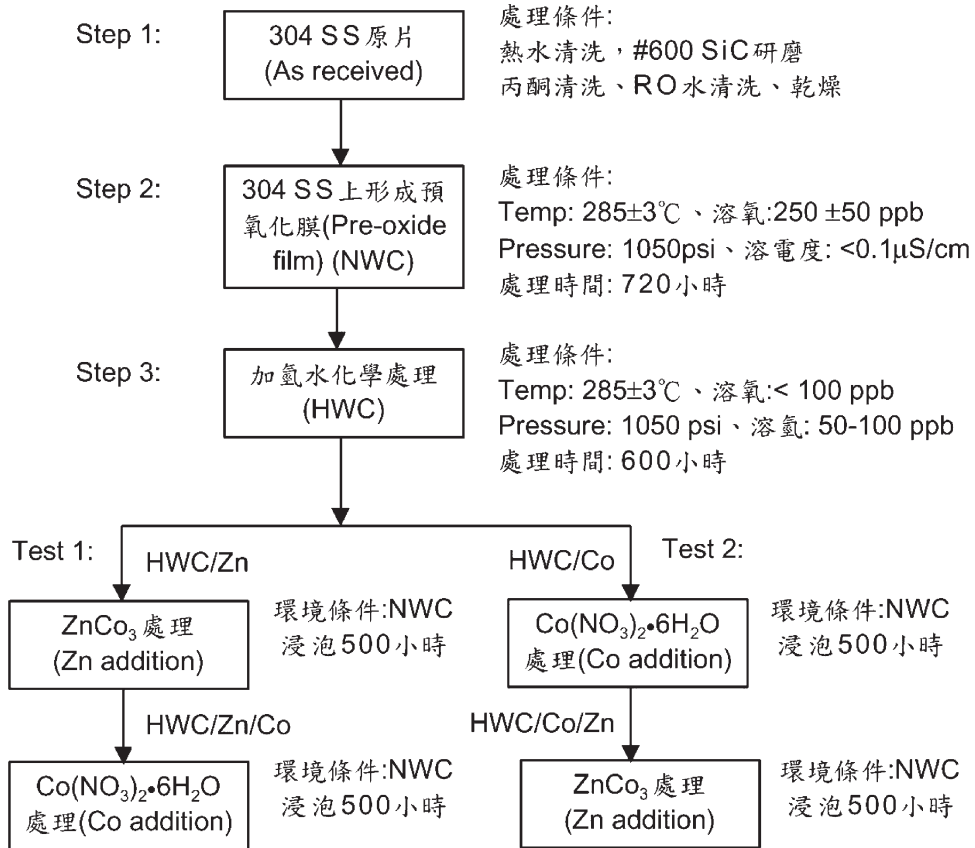
Oxide thickness (nm)	Fe	Cr	Ni	Zn	Co	Spinel form
1	82.02	3.28	6.83	1.16	6.91	Ni _{0.19} Zn _{0.03} Co _{0.22} Fe _{2.45} Cr _{0.1} O ₄
5	87.05	2.99	7.03	1.74	1.18	Ni _{0.19} Zn _{0.04} Co _{0.31} Fe _{2.38} Cr _{0.1} O ₄
10	75.23	3.14	9.19	1.33	11.10	Ni _{0.27} Zn _{0.03} Co _{0.32} Fe _{2.28} Cr _{0.1} O ₄
20	71.95	3.14	19.38	0.01	4.85	Ni _{0.22} Zn _{0.014} Co _{0.18} Fe _{2.18} Cr _{0.1} O ₄
50	67.57	4.45	25.05	0	2.92	Ni _{0.73} Co _{0.08} Fe _{2.04} Cr _{0.15} O ₄
80	68.00	5.18	26.83	0	0	Ni _{0.78} Fe _{2.10} Cr _{0.17} O ₄
Base metal	69-74	18	8-13	0	0	

表5. HWC/Co 條件下氧化膜縱深元素組成分佈 (wt%) 及可能的尖晶石形式 (test 2)。
Table 5 Depth compositions (wt%) and possible spinel formulas of oxide film at HWC/Co condition (test 2).

Oxide thickness (nm)	Fe	Cr	Ni	Zn	Co	Spinel form
1	68.10	4.99	8.53	0	19.59	Ni _{0.25} Co _{0.57} Fe _{0.29} Cr _{0.16} O ₄
5	65.23	3.82	6.35	0	24.60	Ni _{0.19} Co _{0.71} Fe _{1.98} Cr _{0.12} O ₄
10	62.70	4.95	12.21	0	20.10	Ni _{0.36} Co _{0.58} Fe _{1.9} Cr _{0.16} O ₄
20	66.42	3.70	20.54	0	9.31	Ni _{0.60} Co _{0.27} Fe _{2.01} Cr _{0.12} O ₄
50	71.43	3.38	23.08	0	2.11	Ni _{0.67} Co _{0.06} Fe _{2.16} Cr _{0.11} O ₄
80	72.42	4.03	23.55	0	0	Ni _{0.69} Fe _{2.18} Cr _{0.13} O ₄
120	71.26	4.83	23.91	0	0	Ni _{0.70} Fe _{2.15} Cr _{0.16} O ₄
Base metal	69-74	18	8-13	0	0	

表6. HWC/Co/Zn 條件下氧化膜縱深元素組成分佈 (wt%) 及可能的尖晶石形式 (test 2)。
Table 6 Depth compositions (wt%) and possible spinel formulas of oxide film at HWC//Co/Zn condition (test 2).

Oxide thickness (nm)	Fe	Cr	Ni	Zn	Co	Spinel form
1	49.07	8.48	0	42.45	0	Zn _{1.15} Fe _{1.56} Cr _{0.29} O ₄
5	49.16	11.18	2.39	37.26	0	Ni _{0.07} Zn _{1.0} Fe _{1.55} Cr _{0.38} O ₄
10	47.46	17.23	2.69	32.61	0	Ni _{0.09} Zn _{1.86} Fe _{1.47} Cr _{0.58} O ₄
20	49.88	15.24	3.31	24.63	6.94	Ni _{0.1} Zn _{0.65} Co _{0.20} Fe _{1.47} Cr _{0.58} O ₄
50	60.49	8.14	13.16	10.69	7.52	Ni _{0.39} Zn _{0.28} Co _{0.22} Fe _{1.85} Cr _{0.27} O ₄
80	64.58	6.84	21.81	6.77	0	Ni _{0.64} Zn _{0.17} Fe _{1.96} Cr _{0.22} O ₄
120	67.37	6.38	21.56	4.68	0	Ni _{0.63} Zn _{0.12} Fe _{2.04} Cr _{0.21} O ₄
Base metal	69-74	18	8-13	0	0	



* ZnCo₃ 處理條件: 10 ppm Zn²⁺; T: 285±3°C; Pressure: 1050 psi; 處理 500 小時

** Co(NO₃)₂·6H₂O 處理條件: 10 ppm Co²⁺; T=285±3°C; Pressure: 1050 psi; 處理 500 小時

圖 1 實驗流程。

Figure 1 Experimental flow chart.

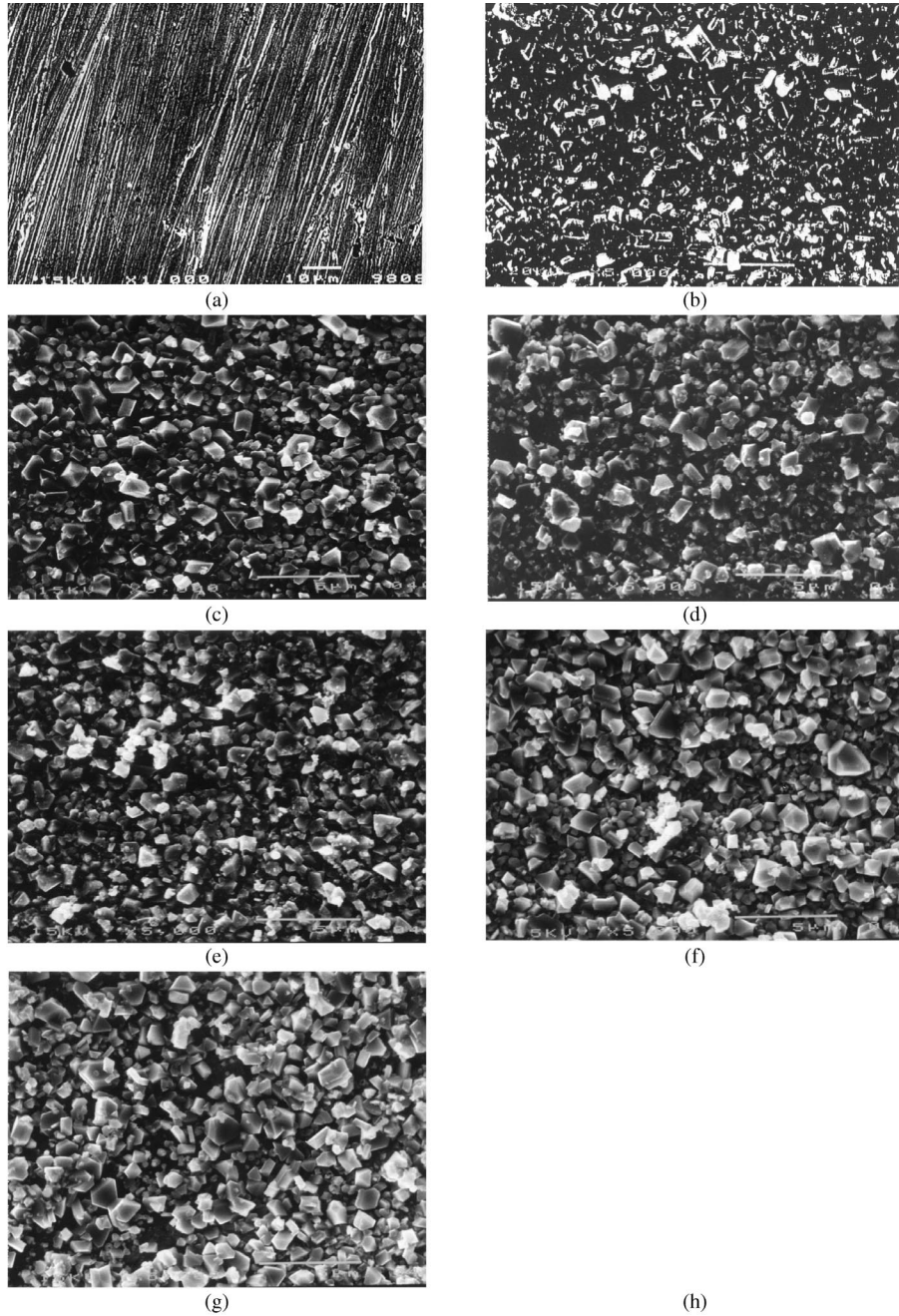


圖2 各階段表面處理試片的 SEM。試片條件為：(a) as received；(b) pre-oxide film(step 2)；(c) HWC(step 3)；(d) HWC/Zn(test1)；(e) HWC/Zn/Co(test1)；(f) HWC/Co(test2)；(g) HWC/Co/Zn(test2)

Figure 2 SEM of test sample at each step. Test conditions: (a) as received; (b) pre-oxide film (step 2); (c) HWC (step 3); (d) HWC/Zn (test1); (e) HWC/Zn/Co (test1); (f) HWC/Co (test2); (g) HWC/Co/Zn (test 2)。

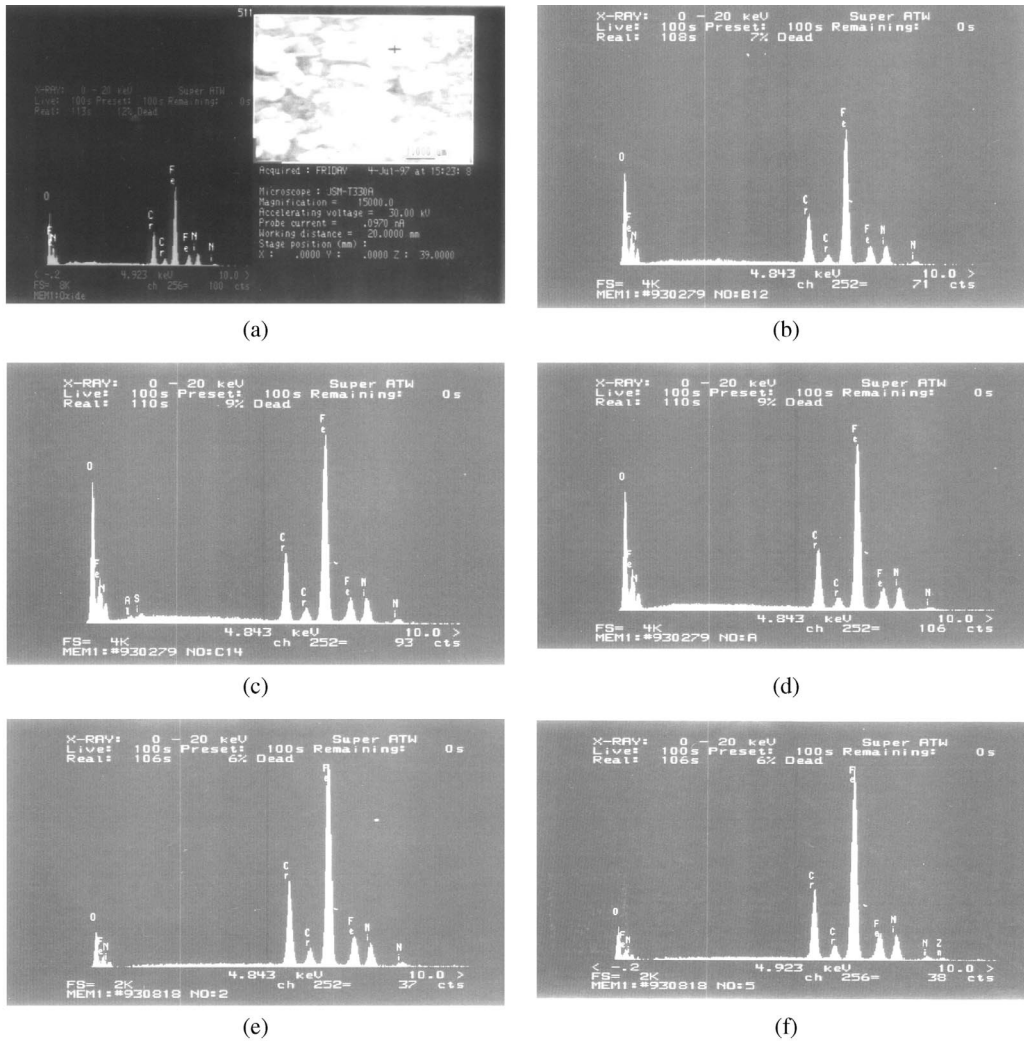


圖3 各階段表面處理試片的 EDS。試片條件為(a):pre-oxide film(step 2) ; (b):HWC(step 3) ; (c):HWC/Zn(test 1) ; (d):HWC/Zn/Co(test1) ; (e):HWC/Co(test2) ; (f):HWC/Co/Zn(test2)。

Figure 3 EDS of test sample at each step. Test conditions: (a) pre-oxide film (step 2); (b) HWC(step 3); (c) HWC/Zn (test 1); (d) HWC/Zn/Co (test1); (e) HWC/Co (test2); (f) HWC/Co/Zn (test 2).

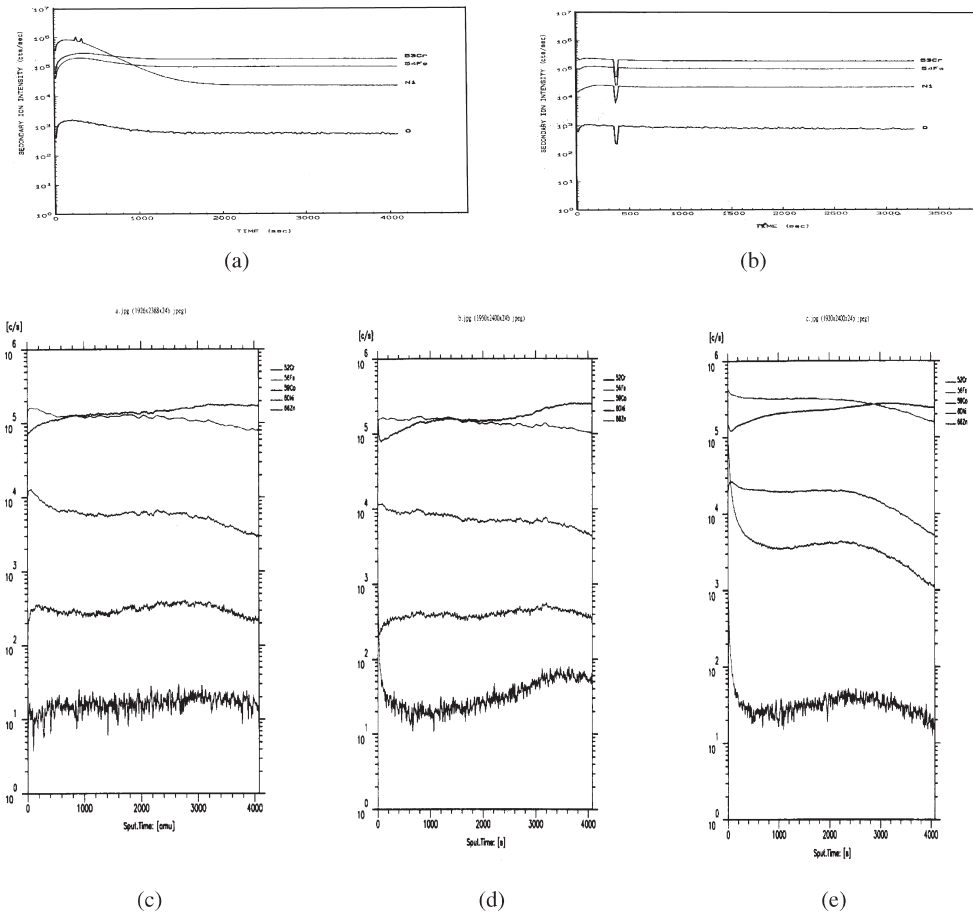


圖4 各階段表面處理試片的 SIMS。試片條件為 (a):as received (step 1) ; (b):pre-oxide film(step 2) ; (c) HWC (step 3) ; (d) HWC/Zn (test 1) ; (e) HWC/Zn/Co(test 1) ; (f) HWC/Co(test 2) ; (g) HWC/Co/Zn(test 2)。

Figure 4 SIMS of test sample at each step. Test conditions: (a) as received (step 1); (b) pre-oxide film (step 2)(c):HWC(step 3); (d):HWC/Zn(test 1); (e):HWC/Zn/Co(test 1); (f):HWC/Co(test 2); (g):HWC/Co/Zn(test 2).

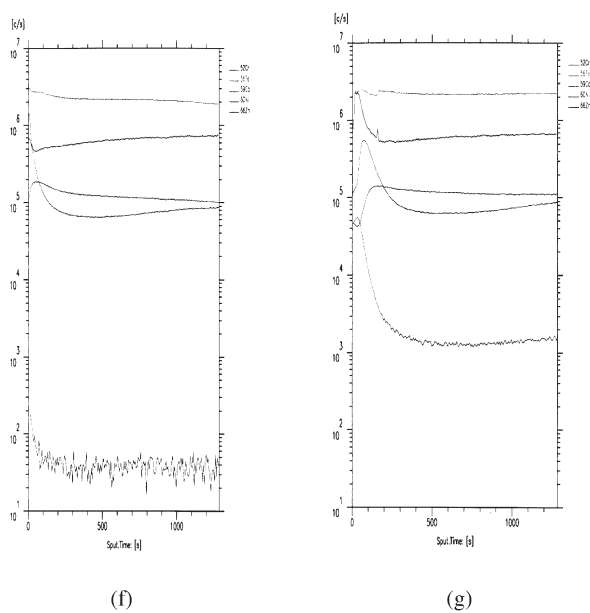


圖4 (續)
Figure 4 (Cont.)

