

不同前處理條件之氧化鋯被覆 304 不銹鋼在 模擬沸水式反應器環境中的電化學行為研究

簡源進*¹、葉宗洸*^{1,2}、蔡春鴻¹

Electrochemical Studies of Different Pre-treatment Conditions of ZrO₂ Coating on Type 304 Stainless Steels in Simulated Boiling Water Reactor Environments

Y. C Chien¹, T. K Yeh*^{1,2}, C. H Tsai¹

摘 要

為解決核電廠沸水式反應器(Boiling Water Reactor, BWRs)長時間運轉下，組件材料沿晶應力腐蝕龜裂(Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)的問題，核能工業多採用加氫水化學(Hydrogen Water Chemistry, HWC)技術，降低材料的電化學腐蝕電位，減緩沿晶應力腐蝕龜裂的發生。但 HWC 技術在較高的飼水注氫量下(高於 0.6 ppm)，會伴隨管路輻射劑量增加的副作用。

本研究利用抑制性被覆防蝕技術，針對 304 不銹鋼以氧化鋯(ZrO₂)進行被覆處理，在不同溫度條件下採用動態循環的熱水沈積法(hydrothermal deposition)。研究中以 SEM、EDX 對覆膜試片進行表面成分分析，並模擬 BWR 爐心中因輻射水解產生溶氧與過氧化氫的高溫高壓純水環境，在兩種氧化劑濃度變化下進行動態電位極化掃描，及常溫下交流阻抗分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，以了解不同覆膜溫度條件的腐蝕特性差異。結果顯示在 90 °C 與 150 °C 兩組不同的溫度被覆條件，SEM 影像觀察到氧化鋯在不銹鋼表面皆呈現局部分佈，而 EIS 結果證明了兩組被覆試片阻抗值皆為升高，並由極化曲線結果驗證了氧化鋯被覆對於溶氧有抑制的效果，但是對低濃度的過氧化氫才有抑制效果，而且以 90 °C 溫度條件的氧化鋯被覆，對於降低腐蝕電位、腐蝕電流及交換電流密度效果較顯著。

關鍵詞：沿晶應力腐蝕龜裂；氧化鋯；熱水沈積法；動態極化掃描；EIS。

1 國立清華大學工程與系統科學系

1 Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

2 國立清華大學原子科學技術發展中心

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

* 連絡作者：tkyeh@mx.nthu.edu.tw

ABSTRACT

As the boiling water reactors (BWRs) age, incidents of intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) take place. In the early 1980s, technique of hydrogen water chemistry (HWC), which reduces the oxidizing power of the BWR coolant environment by hydrogen injection and subsequently lowers the susceptibility of stainless steel components to SCC, was developed to mitigate the IGSCC problems. This technique is not without problem. In addition to the risk of exposing operators to elevated level of irradiation, it is not at all clear that HWC is effective in protecting components in high level of irradiation. To enhance HWC, technique of inhibitive protective coatings (IPC) were brought into consideration.

In this study, an experiment was conducted to investigate the effects of inhibitive coating with $1 \mu\text{m}$ ZrO_2 on Type 304 SS by chemical immersion at 150°C and 90°C for one week. The primary task in this study is to determine necessary electrochemical parameters such as electrochemical corrosion potential, corrosion current density, exchange current density and Tafel constant of the reduction reactions of oxygen and hydrogen peroxide before and after inhibitive protective coatings. Specimens before and after the ZrO_2 treating process were examined by the scanning electron microscopy and the energy dispersive X-ray spectroscopy. Effects of inhibitive coating with ZrO_2 on Type 304 are measured by electrochemical potentiodynamic polarization tests in simulated BWR environment. Test results showed that treated SS specimens in dissolved oxygen exhibits lower ECP than pre-oxidized specimen, and that specimen exhibits lower ECP only in lower hydrogen peroxide concentration. In high hydrogen peroxide concentration, IPC can't reduce ECP.

Keyword: Intergranular Stress Corrosion Cracking (IGSCC); Hydrothermal deposition; ZrO_2 ; Potentiodynamic polarization; EIS.

1. 前言

沿晶應力腐蝕龜裂 (Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)發生的機率隨著核電廠運轉時間增加而提升,在沸水式反應器(Boiling Water Reactor, BWR)壓力槽內的組件材料中,特別容易發生在焊道熱影響區位置的敏化 304 不銹鋼。根據文獻記載及實驗室或現場所量測電化學腐蝕電位 (Electrochemical Corrosion Potential, ECP)顯示^[1],只要 304 不銹鋼的 ECP 能低於 $-230 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ 即可避免 IGSCC 的發生。而爐水環境中因輻射水解所產生的氫、氧及過氧化氫與金屬表面產生的氧化還原反應是影響 ECP 的主要因素之一,所以在 80 年代初期有加氫水化學(Hydrogen Water Chemistry, HWC)技術被提出^[2-5],原理是在反應器的反應器飼水(feedwater)

中注入氫來改變爐水環境,目的在降低 BWR 主冷卻管路組件材料的 ECP,目前已被部分現役的電廠所採用。但 HWC 實際運轉後及文獻的研究結果顯示^[5],HWC 的保護範圍無法涵蓋整個主循環迴路,且在高氧化劑及高流速區域中 ECP 無法降低至臨界腐蝕電位 $-230 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ 。且 HWC 會帶來一些副作用,當在較高的注氫量時(高於 0.6 ppm),管路的輻射劑量會因氫-16 劑量增加而提高,相對的增加反應器運轉工作人員輻射劑量率,同時也會造成鈷-60 的溶出沈積量增加,造成停機劑量的增加,而且注入氫氣也是昂貴成本費用。

近年來抑制性被覆 (Inhibitive Protective Coating, IPC)技術的發展,目的在彌補 HWC 對組件材料保護範圍的不足及副作用,期待降低飼水注氫量並將受保護區域擴大到絕大部份的主循環迴路。

抑制性被覆的主要利用被覆材料的介電性質，隔絕氧化還原劑與金屬表面，避免在金屬表面產生氧化還原反應。由於沸水式反應器的部分組件材料不易更換及具有輻射的特殊環境，在覆膜技術上以化學添加的熱水沈積法(Hydrothermal Deposition)較為可行，並依據實驗室先前的研究數據^[6]，本研究選擇被覆效果較佳的氧化鋯(ZrO_2)進行熱水沈積法，透過氧化鋯被覆在 304 不銹鋼上，在模擬 BWR 水質環境中進行電化學腐蝕機制研究，以便驗證及釐清各項研究階段的問題。

因為熱水沈積法仰賴添加溶於水中的化學藥品，直接附著於組件材料表面，因此被覆效果除了流速、溫度、時間的因素外，不銹鋼表面氧化膜的性質直接影響到被覆的效果。一般而言，在 BWR 的正常操作狀況下的爐水環境，長期存在 200 ~ 300 ppb 的溶氧，因此會在 304 不銹鋼表面形成一層氧化膜，文獻上通常將其分為內外雙層^[7]，美國奇異公司的 Y.J. Kim 利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)觀察氧化膜雙層結構，將外層區分為大顆粒與小顆粒，分別觀察在 200 ppb O_2 、200 ppb H_2O_2 、150 ppb H_2 的水化學環境下所形成的氧化膜，結果如表 1，證明了在不同水化學的環境下會影響不銹鋼在高溫形成之氧化層的組成與結構。在含氧水環境中，外層氧化顆粒主要為 hematite($\alpha-Fe_2O_3$)；在含過氧化氫的水化學環境下，外層氧化膜則為結構較鬆散的 maghemite($\gamma-Fe_2O_3$)，因為過氧化氫具有強烈的氧化行為，鬆散結構可以增加離子在氧化膜上的傳遞速率，增加腐蝕速率；

而在含氫的水環境下，外層為 magnetite(Fe_3O_4)且厚度較薄但是較為緻密。另外，最新的文獻也指出^[8]，在溶氧量小於 50 ppb 時，表面只會存在一層緻密 Fe_3O_4 結構，當溶量大於 50 ppb，才會在 Fe_3O_4 與水溶液界面上以固態轉換的方式形成 Fe_2O_3 ，並非由基材直接析出形成。所以高溫環境中生成的氧化膜大致上為含孔洞的雙層結構，對於化學添加法中抑制性藥品的附著，特別以外層氧化層影響最大，故瞭解不銹鋼表面氧化膜性質對抑制性被覆施加方法改善，將有正面的助益。

2. 實驗

2.1 材料製備

研究用試片材料為 304 不銹鋼(成分如表 2)，形狀為 2 cm × 2 cm，厚度為 1 mm 的正方形試片，主要進行氧化鋯被覆後高溫電化學行為分析。試片先放至於高溫爐中進行溫度為 650 °C 熱處理，持溫 24 小時後淬冷，再以碳化矽砂紙研磨去除表面熱處理形成的氧化膜。

2.2 預長氧化膜

為模擬 BWR 主冷卻迴路組件材料的表面狀態，會將試片放入高溫高壓的水循環系統的高壓釜中，水循環系統維持在 288 °C 及溶氧 300 ppb 的水環境，進行兩週的預長氧化膜處理。置入高壓釜前將研磨完試片先後浸置丙酮溶液中及去離子水，利用超音波震盪 10 分鐘，以確保試片表面的清潔。

表 1. 在 200 ppb O_2 、200 ppb H_2O_2 、150 ppb H_2 的水化學環境下所形成氧化膜的組成與結構。

Table 1 Oxide structure formed on type 304 stainless steel after immersion for two weeks in 288 °C pure water containing 200 ppb O_2 , 200 ppb H_2O_2 , 150 ppb H_2 .

Water Chemistry	Outer Oxide Particle		Inner Thin Oxide Layer
	Large Particle	Small Particle	
200 ppb O_2	$\alpha-Fe_2O_3$	$\alpha-Fe_2O_3$	$FeCr_2O_4$
200 ppb H_2O_2	$\gamma-Fe_2O_3$	$\gamma-Fe_2O_3$	$NiFe_2O_4$
150 ppb H_2	Fe_3O_4	$FeCr_2O_4$	$FeCr_2O_4$

表 2. 304 不銹鋼之成分(wt%)。

Table 2 The components of 304 stainless steel. (wt%)

C	Cr	Ni	Mn	Co	Si	Cu	Mo	P	S	Fe
0.036	18.0	8.21	1.24	0.17	0.562	0.17	0.01	0.032	0.01	Balance

2.3 氧化鋅被覆

將預長氧化膜完的試片，置入動態水循環的被覆系統，以熱水沈積法進行氧化鋅被覆，被覆前將氧化鋅利用超音波震盪 10 分鐘，防止顆粒凝結及充分分離。實驗用的氧化鋅藥劑顆粒大小為 1 μm ，調配濃度為 10 ppm，被覆溫度分別為 90 $^{\circ}\text{C}$ 及 150 $^{\circ}\text{C}$ 兩種條件，進行時間為持 7 天。

2.4 模擬 BWR 水循環系統

為模擬 BWR 爐心高溫高壓的純水環境，實驗室建立一套模擬循環系統(如圖 1)，利用兩階段的離子交換濾心加以過濾水質，循環水中溶氧量以微調

閥控制氧及氬氣瓶注入儲水槽中，迴路中利用 GLI Model C53 監測水質導電度，及 ORIN Model 1816 即時監測溶氧值，可分別監測高壓區出入口端的數值。另外，為進行不同過氧化氫濃度的實驗測量，在高壓釜中及注入管路內使用鐵氟龍為內襯，避免過氧化氫與金屬表面快速分解，另有一暗色儲水玻璃瓶，注入前先裝入純水並通入氬氣進行除氧，再調配適當的過氧化氫濃度^[9]，使用無脈衝式定量幫浦 tsp SpectraSERIES P100 直接注入高壓釜內，由高壓釜出口端的旁路利用釋壓閥調節，直接取出高壓釜內的水溶液用 CHEMetrics Peroxide DCR I-3004 量測其濃度變化。

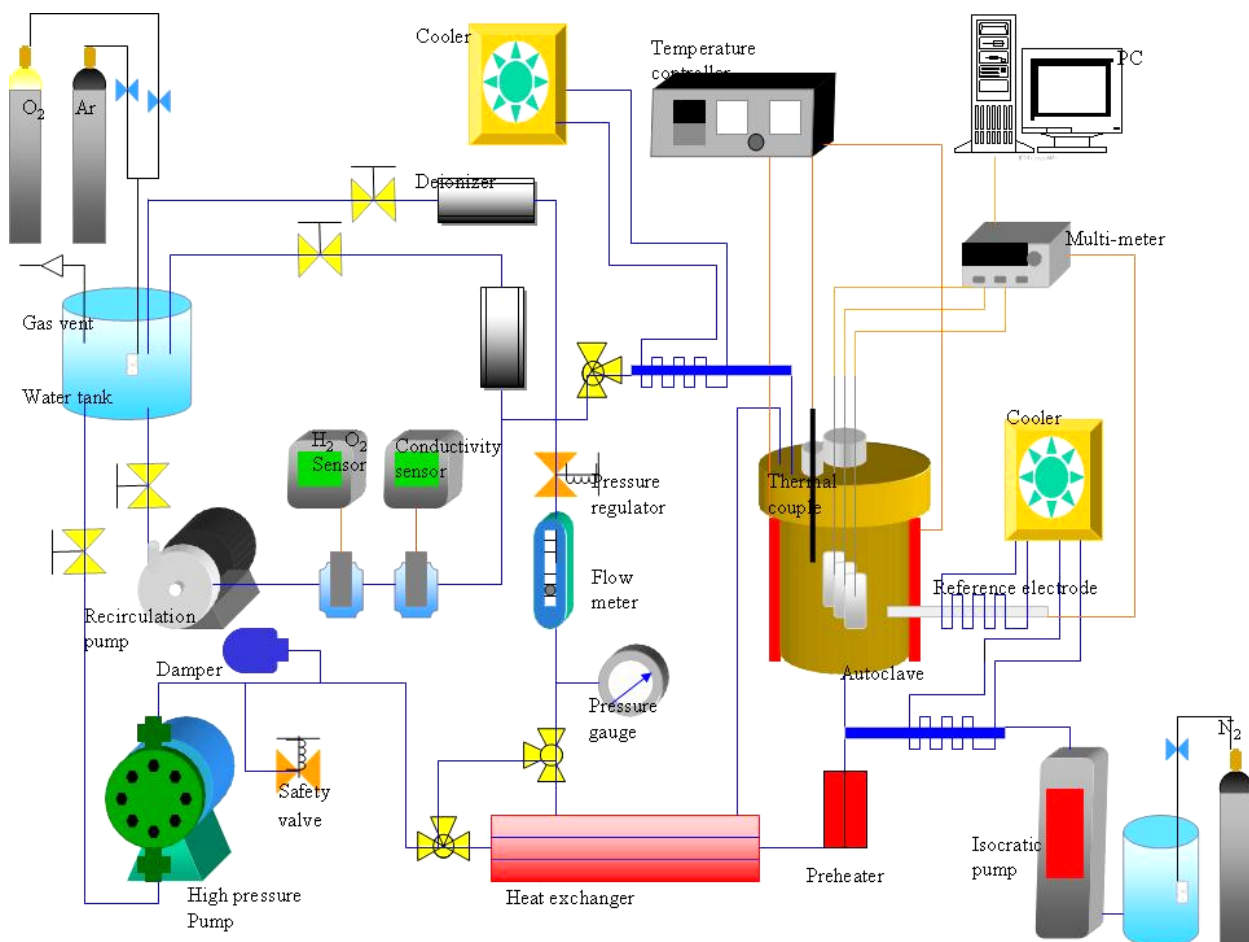


圖 1 動態電位極化掃描實驗水循環迴路示意圖。

Figure 1 A schematic representation of the high-temperature coolant circulation loop used for potentiodynamic polarization analyses.

2.5 高溫電化學實驗

進行高溫電化學時，是以 304 不銹鋼做為導線，利用熱縮鐵弗龍套管包覆絕緣，並點焊於試片邊緣，實驗中白金片為輔助(Counter)電極，工作電極除了被覆完的試片，同時有一片預長氧化膜的試片，可作為與其他組數據比較的標準參考試片。將點焊完試片置於 316 不銹鋼高壓釜中，導線通過 Conax fitting 的高壓接頭延伸至高壓釜外，利用 Gamry PIC/400 進行動態極化掃描，掃描速率為 30 mV / 10 min，掃描範圍在平衡電位上下各 300 mV。實驗所使用的參考電極為自備的耐高溫銀/氯化銀參考電極，使用電解液為飽和氯化鉀(KCl)，電極外管壁連接循環冷卻水，降低溫度梯度造成的電位偏差。在 288 °C 時銀/氯化銀參考電極的平衡電位為 123 mV_{SHE}，且在每次實驗後自製的參考電極與標準電極進行校正。

2.6 交流阻抗分析

由交流阻抗分析可以針對未覆膜與不同溫度條件下的被覆試片進行測量，藉由試片阻抗值的變化，進一步瞭解覆膜前後的差異性。實驗所使用待測溶液(Test Solution)為 0.1 M 的 $K_3Fe(CN)_6$ 與 $K_4Fe(CN)_6$ 的混合溶液，測量頻率為 $10^4 \sim 0.05$ Hz，10 points/decade 及 AC 電壓為 10 mV rms。

2.7 材料組成分析

為進一步瞭解表面被覆情況，使用場發射槍掃描式電子顯微鏡(JOEL JSM-6330F)觀察被覆後的表面組態狀況，成分分析使用能量散佈 X 光分析儀(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDX)。

3. 結果與討論

3.1 材料組成分析(SEM 及 EDX 分析結果)

為瞭解氧化鋯在預長氧化膜的試片上的組態情形，可以藉由 SEM 的影像觀察，圖 2 為預長氧化膜的試片的 SEM 分析，試片表面為佈滿結晶型態的顆粒，經由 EDX 成分分析，具有強烈的鐵、氧訊號，由文獻報告推測應為 Fe_2O_3 結構的氧化物^{[7][8]}。再將預長氧化膜後的試片進行氧化鋯被覆，圖 3 與圖 4 分別在 90 °C 及 150 °C 溫度下進行七天的動態被覆的 SEM 結果，在兩種不同溫度條件下經由氧化鋯被覆的試片，表面均多了局部分佈的非結晶型態物質，且與原氧化膜顆粒的色澤不同，經 EDX 成分分析為鋯的訊號，所以可以確定為被覆上的氧化鋯顆粒。EDX 成分分析結果確定熱水沈積法在兩種溫度條件下，無法形成連續性的覆膜，只能局部的覆蓋在材料表面，但是這些經由物理吸附的氧化鋯，還是會改變原本不銹鋼的表面性質。

在 90 °C 條件下的氧化鋯覆蓋較為分散，而在 150 °C 條件下氧化鋯則有聚集形成大顆粒的現象，90

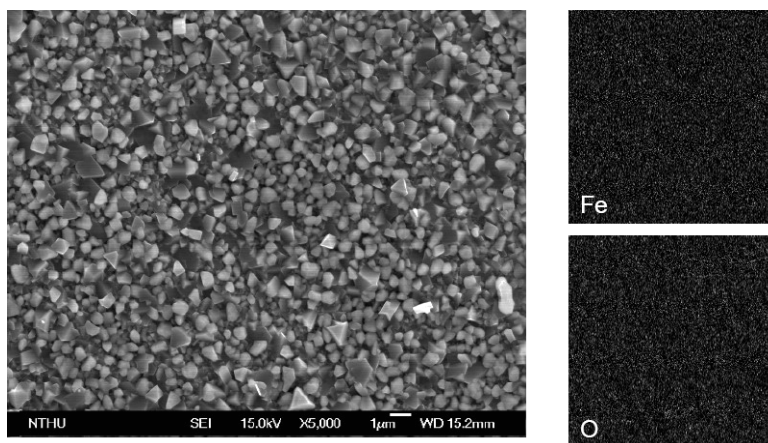


圖 2 預長氧化膜試片表面的 SEM。

Figure 2 SEM observation of untreated but pre-oxidized specimens.

°C 條件此現象並不明顯。為探討此一現象，另外對氧化鋯處以不同溫度條件，以肉眼直接觀察可發現未經溫度處理及 90 °C 處理的氧化鋯，溶液呈現渾濁狀態，但是在 150 °C 溫度下，溶液呈現清澈可直接觀察到氧化鋯沈澱物，再由圖 5 SEM 影像上可以更清楚發現，150 °C 溫度處理下的氧化鋯聚集現象最為明顯。所以這些聚集大於 1 μm 的氧化鋯顆粒，應該在 150 °C 條件下分解成更小顆粒，在溫度降低的同時容易相互聚集形成大於原尺寸大小的氧化鋯。

3.2 交流阻抗分析

由圖 6 交流阻抗分析所繪圖(Nyquist plot)結果，清楚發現在預長氧化膜的試片阻抗值最小，而在兩組溫度條件下被覆試片間的阻抗值並無太大的差異。結果說明經由氧化鋯被覆在 304 不銹鋼表面上，可以有效隔絕水中離子與電子進行氧化還原作用，提升金屬表面的阻抗值。

3.3 動態極化掃描分析

抑制性被覆主要在隔絕水中離子與金屬表面的電子進行反應，由電流-電位曲線圖(Evan's Diagram)理論推測，可能會出現兩種不同情況，因為抑制性被覆同時降低氧化還原反應的交換電流密度，圖 7(a)

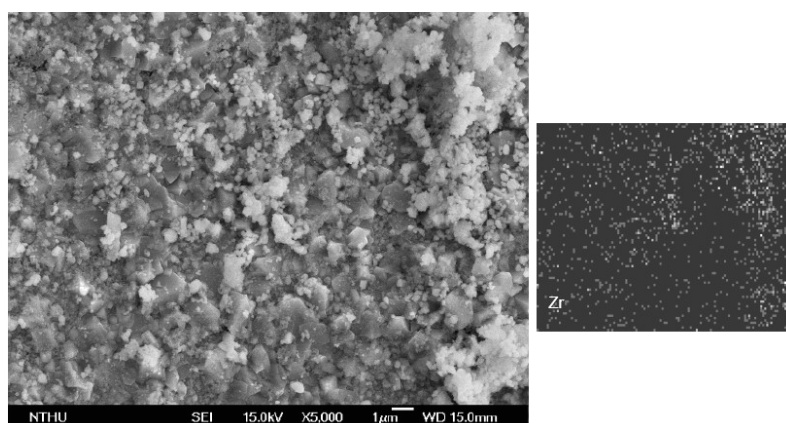


圖 3 氧化鋯 90 °C 處理後試片表面的 SEM 圖像與 EDX 成分分析結果。

Figure 3 SEM observation and EDX analyses of ICP specimens treated with ZrO₂ at 90 °C.

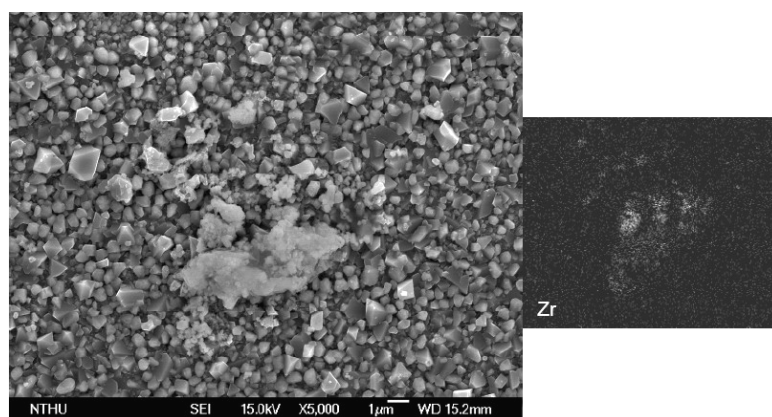


圖 4 氧化鋯 150 °C 處理後試片表面的 SEM 圖像與 EDX 成分分析結果。

Figure 4 SEM observation and EDX analyses of ICP specimens treated with ZrO₂ at 150 °C.

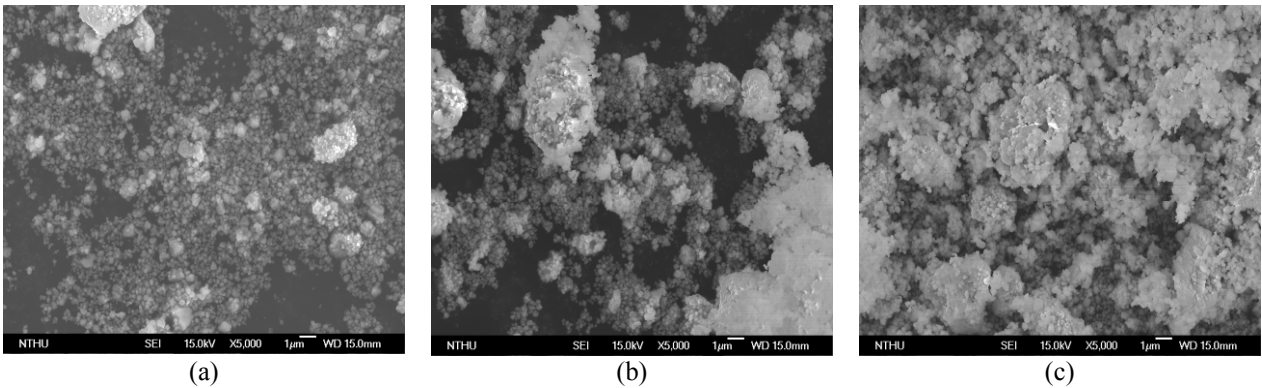


圖 5 粒徑 1 μm 氧化鋯在不同溫度的純水處理後 SEM 圖像 (a)室溫 (b) 90 $^{\circ}\text{C}$ (c) 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

Figure 5 SEM observation of 1 μm ZrO_2 treated at different temperature. (a) ambient temperature (b) 90 $^{\circ}\text{C}$ (c) 150 $^{\circ}\text{C}$.

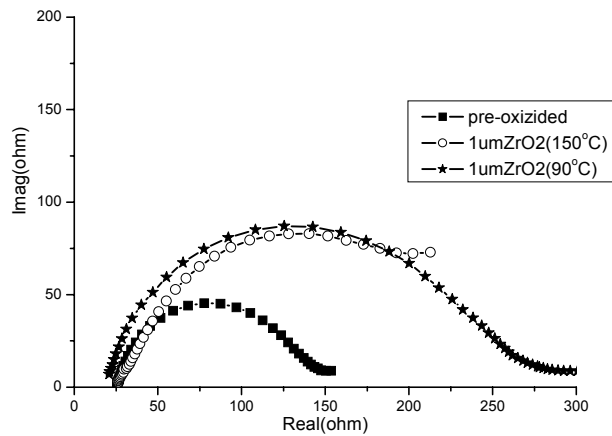


圖 6 未被覆試片與 IPC 處理試片在 0.1M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的混合溶液室溫下的交流阻抗分析。

Figure 6 EIS results of the untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens tested in a mixed solution of 0.1M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ at ambient temperature.

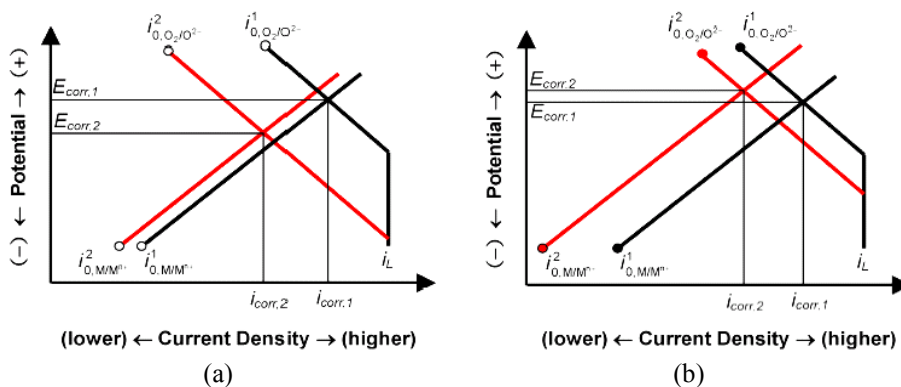


圖 7 Evan's 圖說明試片抑制性被覆前後腐蝕電流、腐蝕電位的變化：(a) 腐蝕電流、電位降低，(b) 腐蝕電流降低、腐蝕電位升高。

Figure 7 Evan's diagram illustrating specimen corrosion current and corrosion potential before and after IPC. (a) lower ECP and lower corrosion rate; (b) higher ECP and lower corrosion rate.

中當氧化反應的抑制效果大於還原反應的抑制效果，可以得到比原來較低的腐蝕電位(由 E_{corr1} 降至 E_{corr2})及腐蝕電流(由 I_{corr1} 降至 I_{corr2})；若如圖 7(b)還原反應的抑制效果大於氧化反應，依然可以得到較低的腐蝕電流(由 I_{corr1} 降至 I_{corr2})，但是腐蝕電位卻是升高(由 E_{corr1} 上升 E_{corr2})，這些只是理論上的推測，所以需要實驗去驗證實際狀況。

所以在實驗得到的極化曲線中，可以依據實驗數據求出腐蝕電位(E_{corr})、腐蝕電流(i_{corr})、Tafel 斜率(β)及交換電流密度(i_0)等重要評估抑制性效果的電化學參數。本研究選擇因 BWR 運轉時輻射水解所產生氧與過氧化氫兩種氧化劑，在流速 35mL/min 及出入口端溶氧量及過氧化氫維持有 80%的比例，導電度入口端為 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，出口端為 0.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的 288 $^{\circ}\text{C}$ 純水環境模擬條件下，分別以濃度為 50 ppb、150 ppb、300 ppb 及一組除氧的狀況條件(實際上無法真正得到溶氧量為零，系統仍會存在約 12 ppb 的溶氧)下進行動態極化掃描分析。

3.3.1 不同測量程序的動態極化掃描

氧化鋁的被覆效果與不銹鋼外層氧化結構有直接關連性，水溶液與固體間的電雙層結構，可以藉由 Zeta potential 測量瞭解^[10]，只要兩者間具有相反的電性即有吸附的現象， ZrO_2 與 Fe_2O_3 在被覆條件下則具有此一現象，所以氧化鋁會與 Fe_2O_3 結構的氧化膜形成物理吸附。在 BWR 在長期含氧的水環境中，形成的氧化膜為 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)結構，但

Fe_2O_3 會隨水環境溶氧量狀況多寡消失或轉變成 Fe_3O_4 。另外由 Potential-pH 圖形(Pourix Diagram)^[11]，當電位過低時會由 Fe_2O_3 變成 Fe_3O_4 ，因為 ECP 變化是受到氧化層結構的改變影響，造成金屬表面與水溶液之間的電子、離子傳遞現象大不相同，所以在進行測量時，除氧條件的步驟先後就會影響原先所預定測量狀況的結果。由圖 8 為 90 $^{\circ}\text{C}$ 氧化鋁被覆試片在除氧條件極化掃描後的 SEM 影像上可清楚發現，之前觀察到局部分佈的氧化鋁大部分消失，由 EDX 成分分析也只能發現少量的氧化鋁訊號存在，且與圖 3 比較氧化顆粒普遍變得較小，氧化鋁的覆蓋量也相對減少，故當氧化顆粒結構發生變化時使得氧化鋁部分脫落。由極化曲線圖形圖 9 與圖 10 也可發現經由被覆完的試片，在先進行除氧條件測量時，被覆試片可以觀察到極化曲線向左及向下偏移，也就是陰陽極的電流密度及 ECP 會同時降低。接著再進行不同濃度的溶氧極化掃描，由極化曲線幾乎沒有抑制的效果，未被覆與被覆試片在測量結果中，腐蝕電流及電位差別不大。雖然 SEM 上可以觀察到部分的氧化鋁被覆，但是所覆蓋的面積大小，無法有效隔絕離子與金屬表面的氧化反應，只有在溶氧量很低接近除氧狀況才有抑制的效果，此現象同時存在不同溫度條件的被覆試片。所以測量時由除氧狀況到高溶氧的步驟，並無法真正的測量到 BWR 高溶氧區域的實際被覆情形及電化學行為，因此在實驗步驟必須改變，由高濃度的溶氧開始量測，再循序進入低濃度及除氧條件，避免原本吸附在 Fe_2O_3

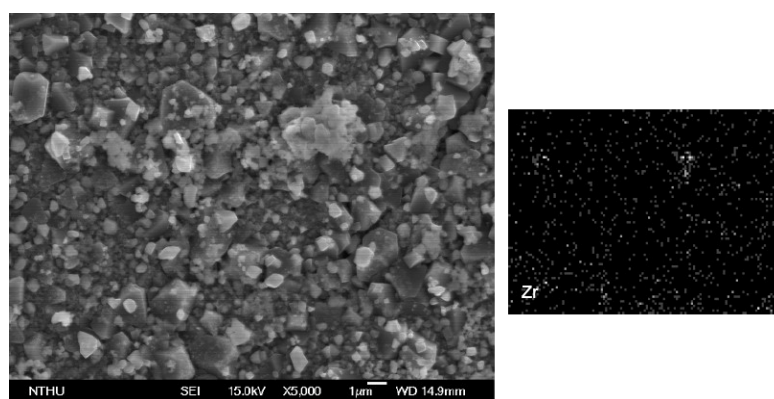


圖 8 氧化鋁 90 $^{\circ}\text{C}$ 處理後試片在極化掃描實驗後的表面的 SEM 圖像與 EDX 定點分析結果。

Figure 8 SEM observation and EDX analyses of ICP specimens treated with ZrO_2 at 90 $^{\circ}\text{C}$ after potentiodynamic polarization analyses.

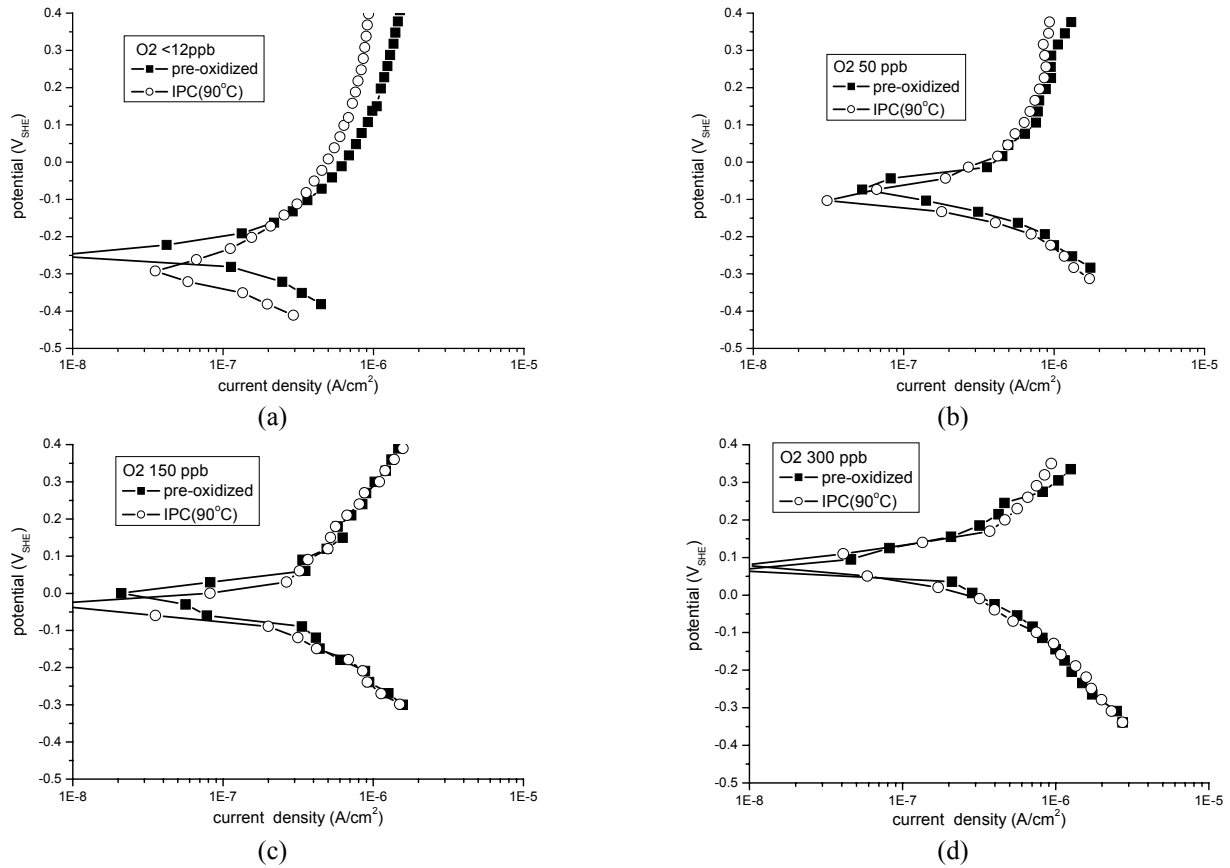


圖 9 未被覆試片與 IPC 90 °C 處理試片於 288 °C 純水中不同溶氧濃度(a)除氧狀態，(b) $[O_2]_{dis}=50$ ppb，(c) $[O_2]_{dis}=150$ ppb，(d) $[O_2]_{dis}=300$ ppb 的動態極化掃描分析圖(除氧條件開始測量)。

Figure 9 Polarization curves of the pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO_2 at 90 °C in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen.(a) de-oxygenated (b) $[O_2]_{dis}=50$ ppb; (c) $[O_2]_{dis}=150$ ppb; (d) $[O_2]_{dis}=300$ ppb (Tests from de-oxygenated condition).

上的氧化鋯，因為結構之間的改變而脫落，造成量測上的誤差，這才能真正量測到我們原先預設含氧區域的被覆情形。

3.3.2 不同溶氧濃度下的動態極化掃描

更改實驗步驟程序後，由高濃度溶氧量開始往低濃度進行測量，兩組不同溫度條件下的氧化鋯被覆試片，分別可繪圖得到極化曲線圖形(圖 11 ~ 14)及重要的電化學參數(表 3、4)。由圖 11、13 中未被覆與被覆的試片的極化曲線可以發現，隨水中氧分子的增加，陰極極化曲線會向右及向上偏移，這代表陰極電流密度及 ECP 的隨溶氧量增加而上升。而在除氧狀態時，由於表面氧化膜結構變成 Fe_3O_4 ，氧

化膜厚度相較原本的 Fe_2O_3 較薄，所以可以得到比較大的陽極電流密度。另外比較圖 12、14 在相同溶氧條件的極化曲線，可以發現氧化反應因受到氧化鋯抑制的因素，陰極電流密度會比未被覆試片來得低；但是氧化鋯應同時對陽極還原反應有抑制效果，並無法明顯看到陽極電流密度變小的趨勢，只有在除氧環境下可以觀察到。原因應為氧化鋯在不銹鋼上呈現局部分佈，雖然可以隔絕氧化劑與金屬表面進行氧化反應，但是覆蓋率未能明顯改變不銹鋼的表面性質。另外由極化曲線可以整理出的表 3、4，結果顯示在未被覆試片中 E_{corr} 、 i_{corr} 及 i_0 均會因為溶氧量增加而上升，陰極的 Tafel 斜率(β_c)並無太大的改變，相同的情形也會發生在氧化鋯被覆試片。

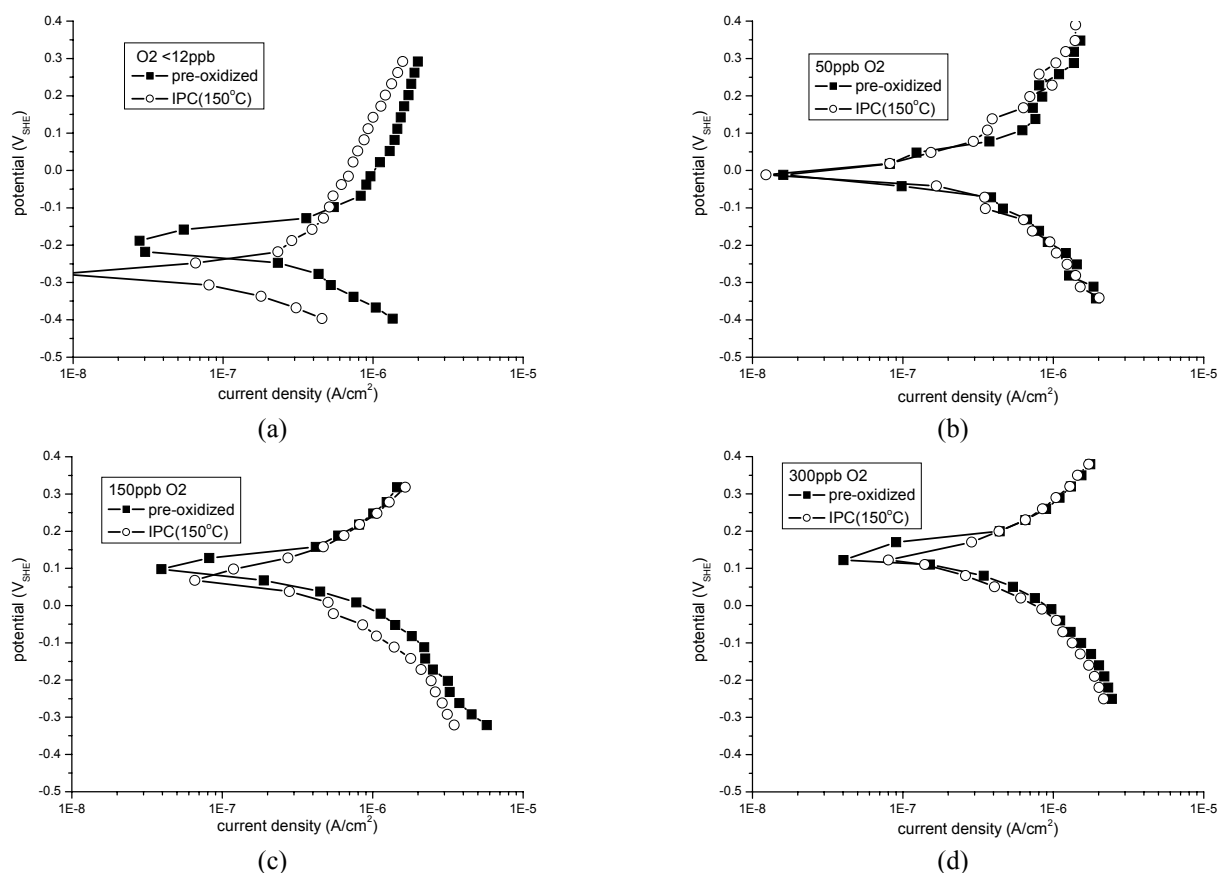


圖 10 未被覆試片與 IPC 150 °C 處理試片於 288 °C 純水中不同溶氧濃度(a)除氧狀態, (b) [O₂]_{dis}=50 ppb, (c) [O₂]_{dis}=150 ppb, (d) [O₂]_{dis}=300 ppb 的動態極化掃瞄分析圖(除氧條件開始測量)。

Figure 10 Polarization curves of the pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 150 °C in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen. (a) de-oxygenated; (b) [O₂]_{dis}=50 ppb; (c) [O₂]_{dis}=150 ppb; (d) [O₂]_{dis}=300 ppb (Tests from de-oxygenated condition).

在兩組不同溫度前處理的被覆試片及未被覆試片, 結果比較可以發現, 在相同溶氧量狀況下, 經氧化鋯被覆的試片可得到較小 E_{corr} 、 i_{corr} 、 β_c 及 i_0 , 將這些數據整理成表 5。當在除氧條件狀態下, 150 °C 溫度條件中 ECP 降低 77 mV, i_{corr} 及 i_0 分別變為變為原來的 0.69 及 0.046 倍, 降低的程度比 90 °C 溫度條件的 55 mV 與 0.75 及 0.12 倍較大; 但是在含不同溶氧量時, 90 °C 溫度條件 ECP 降低在 41 ~ 53 mV, i_{corr} 及 i_0 分別變為原來的 0.66 ~ 0.86 及 0.075 ~ 0.15 倍, 而在 150 °C 溫度條件, ECP 在 150 ppb 與 300 ppb 溶氧時, 降低程度不到 20 mV, 且 i_{corr} 及 i_0 分別降低的程度, 比起 90 °C 溫度條件皆來得小。可見除氧狀態時, 150 °C 溫度條件的抑制效果較好,

但是在含有溶氧則是 90 °C 溫度條件較佳, 會有兩種不同結果產生可以由 SEM 推論, 在除氧狀態時因會改變氧化膜的結構, 而 150 °C 溫度條件中形成聚集大顆粒的氧化鋯, 在不銹鋼表面吸附力量較大脫落機會降低, 且若覆蓋面積夠大時, 甚至可以隔絕保護覆蓋下的氧化膜, 避免水溶液中溶氧改變而結構產生變化。只要在水環境中溶氧維持在 50 ppb 以上時, 氧化膜結構並不會改變, 所以 90 °C 溫度條件的氧化鋯被覆如圖 3 較為分散, 在隔絕溶氧的效果較佳。

3.3.3 不同過氧化氫濃度下的動態極化掃瞄

過氧化氫為強氧化劑, 在高溫下容易分解成氧

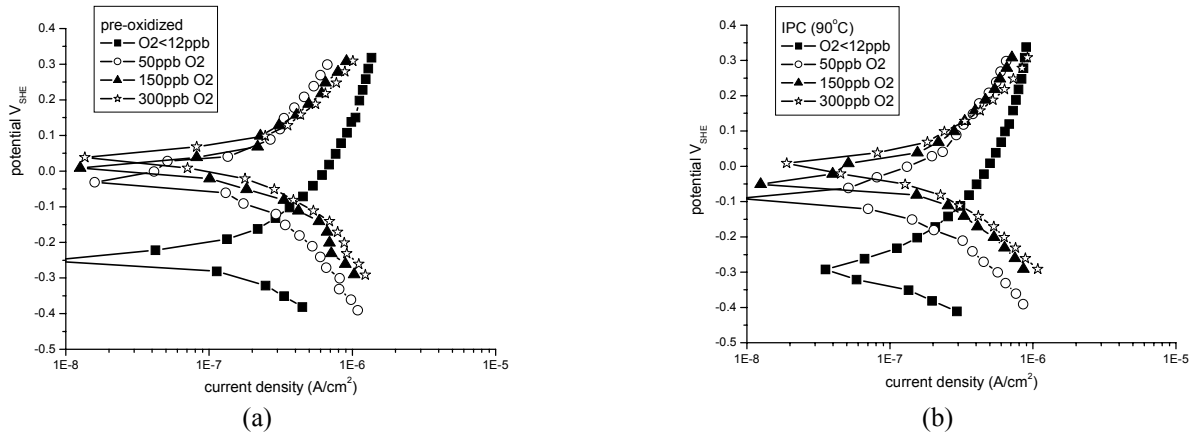


圖 11 試片於不同溶氧濃度下的動態極化掃描分析圖 (a) 未被覆試片，(b) IPC90 °C 處理試片。

Figure 11 Polarization curves of specimens in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen of de-oxygenated, 50 ppb, 150 ppb, and 300 ppb. (a) pre-oxidized but untreated; (b) IPC specimens treated with ZrO₂ at 90 °C.

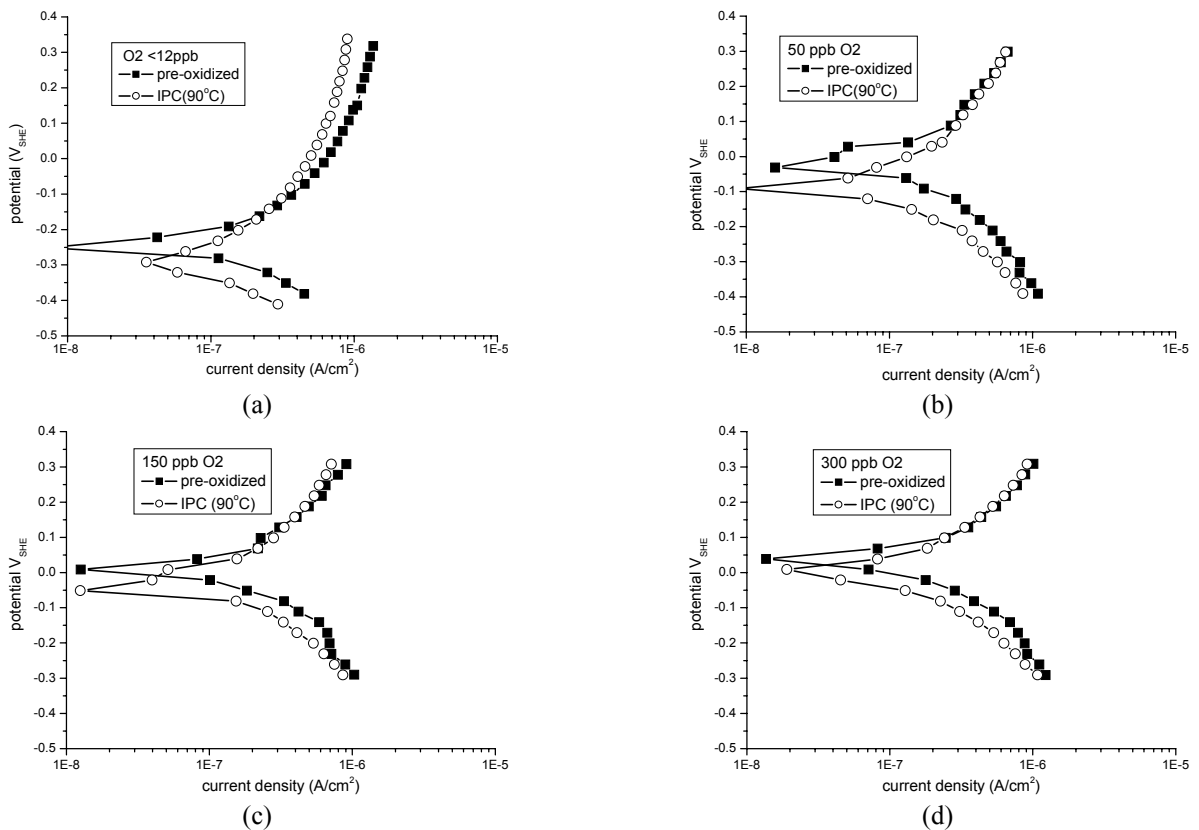


圖 12 未被覆試片與 IPC 90 °C 處理試片於 288 °C 純水中不同溶氧濃度 (a) 除氧狀態，(b) [O₂]_{dis}=50 ppb，(c) [O₂]_{dis}=150 ppb，(d) [O₂]_{dis}=300 ppb 的動態極化掃描分析圖。

Figure 12 Polarization curves of the pre-oxidized and IPC specimens treated with ZrO₂ at 90 °C in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen. (a) de-oxygenated; (b) [O₂]_{dis}=50 ppb; (c) [O₂]_{dis}=150 ppb; (d) [O₂]_{dis}=300 ppb.

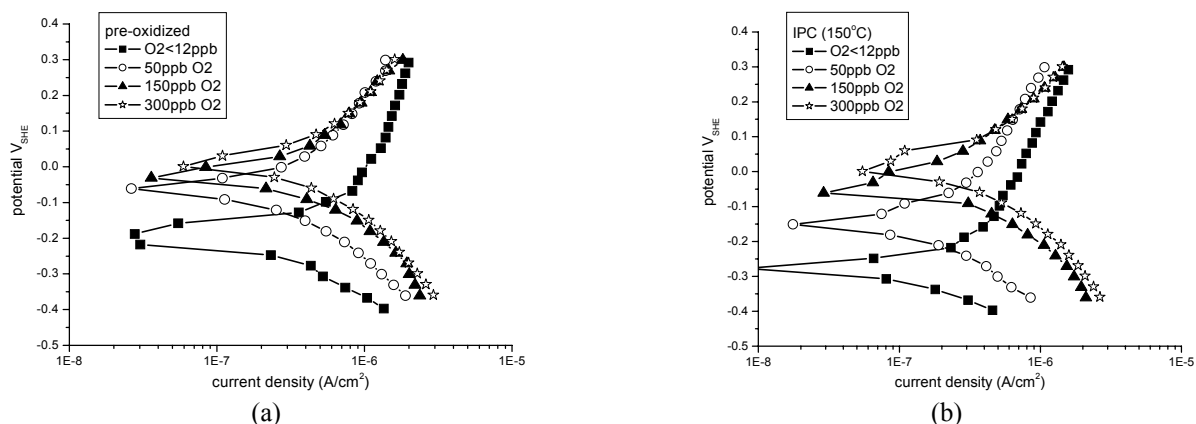


圖 13 試片於不同溶氧濃度下的動態極化掃瞄分析圖(a) 未被覆試片，(b) IPC 150 °C 處理試。

Figure 13 Polarization curves of specimens in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen of de-oxygenated, 50 ppb, 150 ppb, and 300 ppb. (a) pre-oxidized but untreated; (b) IPC specimens treated with ZrO_2 at 150 °C.

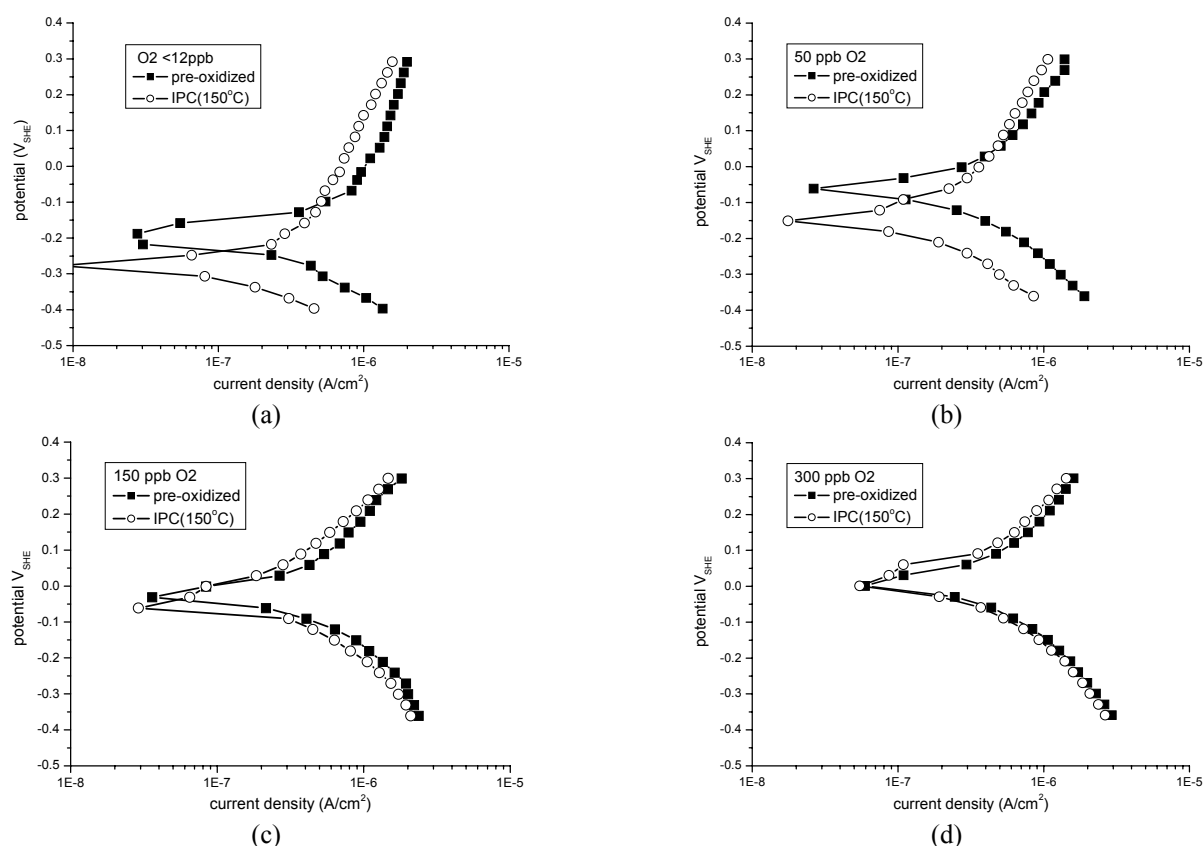


圖 14 未被覆試片與 IPC 150 °C 處理試片於 288 °C 純水中不同溶氧濃度(a) 除氧狀態，(b) $[O_2]_{dis}=50$ ppb，(c) $[O_2]_{dis}=150$ ppb，(d) $[O_2]_{dis}=300$ ppb 的動態極化掃瞄分析圖。

Figure 14 Polarization curves of the pre-oxidized specimen and IPC specimens treated with ZrO_2 at 150 °C in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen. (a) de-oxygenated; (b) $[O_2]_{dis}=50$ ppb; (c) $[O_2]_{dis}=150$ ppb; (d) $[O_2]_{dis}=300$ ppb.

表 3. 未被覆試片與 IPC 90 °C 處理試片在不同溶氧濃度下實驗所得之電化學參數。

Table 3 Corrosion data obtained from the electrochemical polarization tests for untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 90 °C in 288 °C pure water containing various amount of dissolved oxygen concentration.

Specimens	[O ₂] _{dis} (ppb)	E_{corr} (mV _{SHE})	i_{corr} (μA/cm ²)	β_c (mV/Decade)	E^{0,O_2} (mV _{SHE})	i_{0,O_2} (μA/cm ²)
pre-oxidized	De-oxygenated	-237	0.051	-118	265	2.59E-6
	50	-34	0.068	-142	315	2.05E-4
	150	7	0.073	-142	330	3.45E-4
	300	43	0.079	-142	337	4.94E-4
IPC	De-oxygenated	-292	0.038	-107	265	2.99E-7
	50	-88	0.045	-121	315	1.54E-5
	150	-46	0.062	-121	330	5.31E-5
	300	2	0.068	-121	337	7.31E-5

表 4. 未被覆試片與 IPC 150 °C 處理試片在不同溶氧濃度下實驗所得之電化學參數。

Table 4 Corrosion data obtained from the electrochemical polarization tests for untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 150 °C in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen.

Specimens	[O ₂] _{dis} (ppb)	E_{corr} (mV _{SHE})	i_{corr} (μA/cm ²)	β_c (mV/Decade)	E^{0,O_2} (mV _{SHE})	i_{0,O_2} (μA/cm ²)
pre-oxidized	De-oxygenated	-204	0.067	-113	265	4.86E-6
	50	-51	0.078	-141	315	1.54E-4
	150	-17	0.098	-141	330	3.31E-4
	300	19	0.13	-141	337	5.79E-4
IPC	De-oxygenated	-281	0.046	-102	265	2.22E-7
	50	-146	0.064	-131	315	1.76E-5
	150	-35	0.088	-131	330	3.97E-5
	300	11	0.12	-131	337	5.95E-5

表 5. 未被覆試片與不同溫度處理 IPC 試片在不同溶氧量下實驗所得之電化學參數差異。

Table 5 The different of electrochemical parameters from the untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at different temperature in 288 °C pure water containing various amounts of dissolved oxygen.

Treatment	[O ₂] (ppb)	ΔE_{corr} (mV _{SHE})	$i_{\text{corr,IPC}} / i_{\text{corr}}$	$i_{0,\text{IPC}} / i_0$
IPC (90°C)	de-oxygenated	-55	0.75	0.12
	50	-54	0.66	0.075
	150	-54	0.85	0.15
	300	-41	0.86	0.15
IPC(150°C)	de-oxygenated	-77	0.69	0.046
	50	-95	0.82	0.11
	150	-18	0.90	0.12
	300	8	0.92	0.10

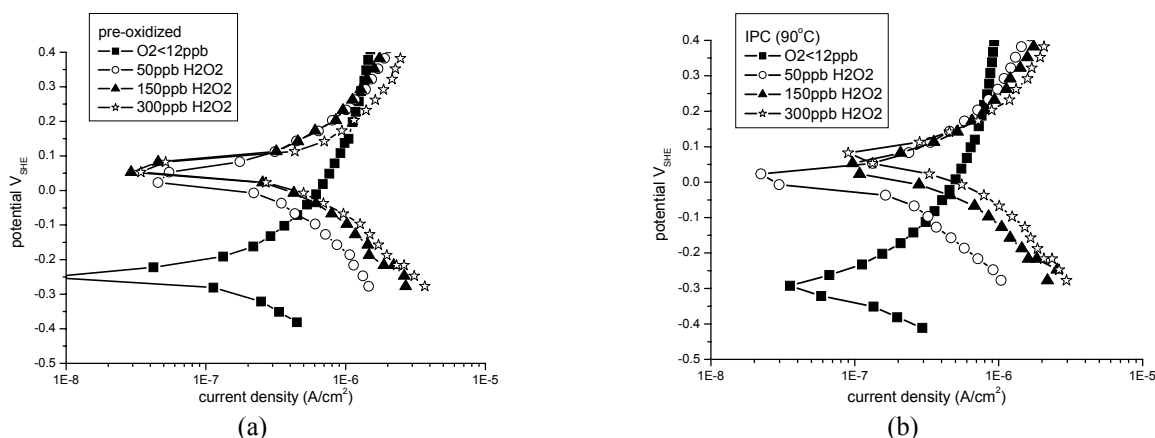


圖 15 試片於不同過氧化氫濃度下的動態極化掃描分析圖 (a) 未被覆試片, (b) IPC150 °C 處理試片。

Figure 15 Polarization curves of specimens in 288 °C pure water containing various amount of hydrogen peroxide of 50 ppb, 150 ppb, and 300 ppb. (a) pre-oxidized but untreated specimen; (b) IPC specimens treated with ZrO₂ at 150 °C.

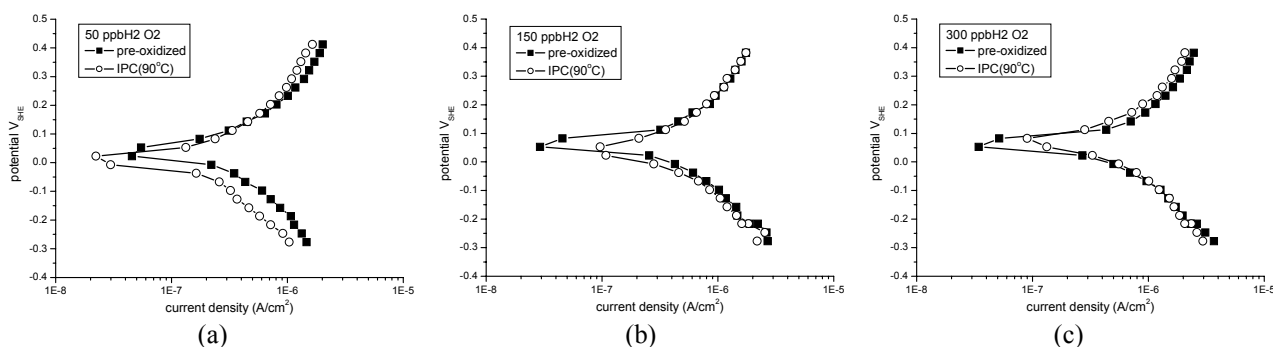


圖 16 未被覆試片與 IPC 90 °C 處理試片於 288 °C 純水中不同過氧化氫濃度(a) [H₂O₂]=50 ppb, (b) [H₂O₂]=150 ppb, (c) [H₂O₂]=300 ppb 的動態極化掃描分析圖。

Figure 16 Polarization curves of the pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 90 °C in 288 °C pure water containing various amount of hydrogen peroxide. (a) [H₂O₂]=50 ppb; (b) [H₂O₂]=150 ppb; (c) [H₂O₂]=300 ppb.

與水，特別易發生在金屬的表面，通常可以把過氧化氫的等效氧濃度視為該濃度一半的氧氣。圖 15 ~ 18 為加入過氧化氫時的極化曲線，表 6、7 則為整理後的相關電化學參數，在未被覆與被覆試片的極化曲線中，當過氧化氫濃度增加時，ECP 及陰極電流密度會同時增加，與水溶液在含氧環境時的變化有相同的現象，但是過氧化氫濃度增加會使得 ECP 與腐蝕速率增加幅度較大。在未被覆處理試片中 50 ppb 的過氧化氫以上即可使 ECP 大幅度的上升，比同濃度溶氧量的 ECP 高，但是在 150 ppb 與 300 ppb 的

過氧化氫之間 ECP 差異並不大；而在注入 50 ppb 過氧化氫後 i_{corr} 增加到 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上，電流密度遠大於相同溶氧濃度時的數值。由兩組不同溫度條件，相同濃度時未被覆與被覆試片比較，兩者極化曲線中(圖 18 與圖 16)只在 50 ppb 的過氧化氫有微小向左及向下偏移，當更高濃度的過氧化氫時無曲線偏移的情形，所以抑制性被覆只對 50 ppb 的過氧化氫能具有抑制的效果，可以降低 ECP 與陰極的電流密度，可見在高濃度的過氧化氫作用下氧化鋯被覆抑制效果不佳。

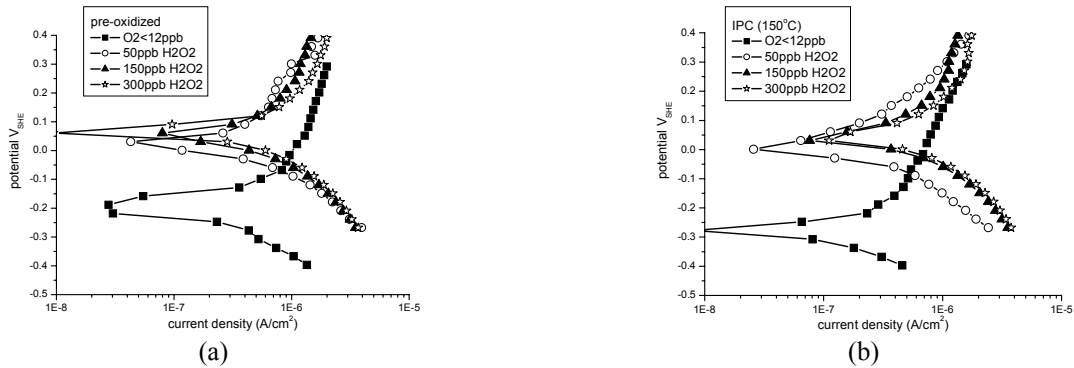


圖 17 試片於不同過氧化氫濃度下的動態極化掃描分析圖 (a) 未被覆試片，(b) IPC150 °C 處理試片。

Figure 17 Polarization curves of specimens in 288 °C pure water containing various amount of hydrogen peroxide of 50 ppb, 150 ppb, and 300 ppb. (a) pre-oxidized but untreated specimen; (b) IPC specimens treated with ZrO₂ at 150 °C.

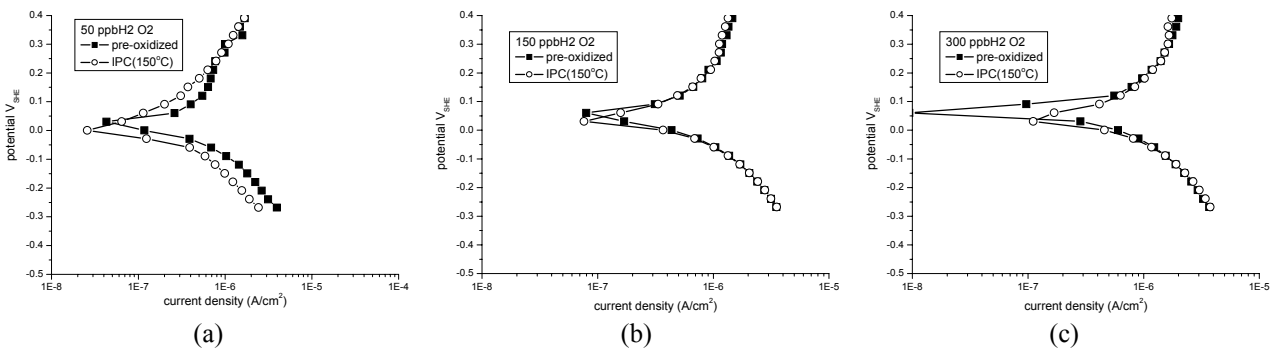


圖 18 未被覆試片與 IPC 150 °C 處理試片於 288 °C 純水中不同過氧化氫濃度(a) [H₂O₂]=50 ppb，(b) [H₂O₂]=150 ppb，(c) [H₂O₂]=300 ppb 的動態極化掃描分析圖。

Figure 18 Polarization curves of the pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 150 °C in 288 °C pure water containing various amount of hydrogen peroxide, (a) [H₂O₂]=50 ppb; (b) [H₂O₂]=150 ppb; (c) [H₂O₂]=300 ppb.

表 6. 未被覆試片與 IPC 90 °C 處理試片在不同過氧化氫濃度下實驗所得之電化學參數。

Table 6 Corrosion data obtained from the electrochemical polarization tests for untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 90 °C in 288 °C pure water containing various amounts of hydrogen peroxide.

Specimens	[H ₂ O ₂] (ppb)	E _{corr} (mV _{SHE})	i _{corr} (μA/cm ²)	β _c (mV/Decade)	E ⁰ _{,H₂O₂} (mV _{SHE})	i _{0,H₂O₂} (μA/cm ²)
pre-oxidized	50	49	0.11	-163	636	1.03E-4
	150	76	0.15	-163	663	1.43E-4
	300	83	0.17	-163	679	1.58E-4
IPC	50	16	0.068	-155	636	6.28E-6
	150	39	0.14	-155	663	1.26E-5
	300	73	0.16	-155	679	1.88E-5

表 7. 未被覆試片與 IPC 150 °C 處理試片在不同過氧化氫濃度下實驗所得之電化學參數。

Table 7 Corrosion data obtained from the electrochemical polarization tests for untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at 150 °C in 288 °C pure water containing various amount of hydrogen peroxide.

Specimens	[H ₂ O ₂] (ppb)	E_{corr} (mV _{SHE})	i_{corr} (μA/cm ²)	β_c (mV/Decade)	$E^0_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mV _{SHE})	$i_{0,\text{H}_2\text{O}_2}$ (μA/cm ²)
pre-oxidized	50	27	0.15	-157	636	1.71E-5
	150	58	0.18	-157	663	1.93E-5
	300	65	0.20	-157	679	2.61E-5
IPC	50	10	0.12	-147	636	7.91E-6
	150	44	0.18	-147	663	1.73E-5
	300	58	0.20	-147	679	2.21E-5

表 8. 未被覆試片與不同溫度處理 IPC 試片在不同過氧化氫下實驗所得之電化學參數差異。

Table 8 The different of electrochemical parameters from the for untreated but pre-oxidized specimens and IPC specimens treated with ZrO₂ at different temperature in 288 °C pure water containing various amounts of hydrogen peroxide.

Treatment	[H ₂ O ₂] (ppb)	ΔE_{corr} (mV _{SHE})	$i_{\text{corr,IPC}} / i_{\text{corr}}$	$i_{0,\text{IPC}} / i_0$
IPC (90°C)	50	-33	0.68	0.06
	150	-37	0.93	0.09
	300	-10	0.94	0.12
IPC(150°C)	50	-17	0.80	0.46
	150	-14	1	0.90
	300	-7	1	0.86

由表 6、7 知在 90 °C 溫度條件 ECP 降低的程度較大，在 150 ppb 濃度以下有 30 mV 以上的差異，而 150 °C 溫度條件下卻只有約 15 mV，但當過氧化氫濃度提升到 300 ppb 時，兩組溫度條件對於 ECP 的降低效果不大。另外由表 8 中發現在高濃度 300 ppb 的過氧化氫，90 °C 溫度條件下被覆試片的腐蝕電流降低了 0.94 倍，但是 150 °C 溫度條件下卻無法降低腐蝕電流密度，但是兩個溫度條件對於交換電流密度 i_0 的改變不大，代表無法有效抑制過氧化氫的氧化反應。由以上數據結果顯示，兩組溫度條件在交換電流密度抑制的效果相差不大，其中以 50 ppb 濃度條件的下降幅度最大；但在對於降低 ECP 以 90 °C 溫度條件下被覆試片的效果最佳。

4. 結論

依據上述實驗結果，可以提出下列幾項結論：

1. 由 SEM 觀察結果，可以發現利用氧化鋯進行的熱水沈積法，只能在氧化膜上形成局部分佈的非

晶質顆粒覆膜。不同溫度條件的被覆可以發現，150 °C 溫度被覆條件下，氧化鋯有聚集成大顆粒的現象，但是在 90 °C 溫度條件下，氧化鋯無聚集與分散較均勻。

2. 交流阻抗分析結果顯示，氧化鋯被覆後的試片，阻抗值皆大於未被覆的試片，可見氧化鋯被覆確實有隔絕水溶液與不銹鋼之間界面的效果，可以有效減少氧化還原反應面積。
3. 極低溶氧(小於 50 ppb)時會改變氧化膜的結構，可能造成氧化鋯的脫落，應該在被覆試片結構未經改變時，先進行溶氧實驗，才能真正測量到含氧時的實際被覆狀況。
4. 動態極化掃描實驗結果顯示，在實行氧化鋯被覆後在有溶氧環境下的腐蝕電位、腐蝕電流、斜率及交換電流密度均會下降，但是只對低濃度過氧化氫具有抑制的效果。在兩組溫度條件中，由各項電化學的參數顯示，以 90 °C 溫度條件下的被覆效果最好。

參考文獻

1. M. E. Indig, "Recent Advances in Measuring ECPs in BWR Systems," in: *Proc. 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, NACE, Jekyll Island, GA., Aug. 6 ~ 10, 1989, pp. 4 ~ 411
2. Y. Miwa, T. Tsukada, S. Jitsukawa, S. Kita, S. Hamada, Y. Matsui, and M. Shindo, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 233-237 (1996) pp. 1393 ~ 1396.
3. M. A. Al-Anezi, G. S. Frankel, and A. K. Agrawal, *Corrosion*, Vol. 55, No. 11 (1999) pp. 1101 ~ 1109.
4. R. L. Cowan, *Nuclear Engineering International*, January 1986, p. 26.
5. R. L. Cowan, "The mitigation of IGSCC of BWR internals with hydrogen water chemistry", *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7*, BNES, Bournemouth, England, Oct. 13 ~ 17, 1996, p. 196.
6. 李明墉, "應用抑制性被覆之敏化 304 不銹鋼於高溫純水環境中之腐蝕行為研究", 國立清華大學工程與系統科學所碩士論文, 2001 年, 7 月。
7. Y. J. Kim, "Analysis of oxide film formed on type 304 stainless steel in 288 °C water containing oxygen, hydrogen, and hydrogen peroxide", *Corrosion*, Vol. 55, No. 1 (1999) pp. 81 ~ 88.
8. C. S. Kumai and T. M. Devine, "Oxidation of iron in 288°C, oxygen-containing water", *Corrosion*, Vol. 61, No. 3 (2005) pp. 201 ~ 218.
9. S. Uchida, N. Shigenaka, M. Tachibana, Y. Wada, M. Sakai, K. Akamine, and K. Ohsumi, "Effects of hydrogen peroxide on intergranular stress corrosion cracking of stainless steel in high temperature water, (I) Effects of hydrogen peroxide on electrochemical corrosion potential of stainless steel", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 35, No. 4 (1998) pp. 301 ~ 308.
10. Serguei N. Lvov, ZhuangFei Zhou, Suman Thakur, Xiangyang Zhou, and Raj Pathania, "Hydrothermal deposition of zirconia coatings on BWR materials for IGSCC protection", *International Water Chemistry Conference*, San Francisco, Session 3.4, October 2004.
11. Daniel Cubicciotti, "Equilibrium chemistry of nitrogen and potential-pH diagrams for the Fe-Cr-H₂O system in BWR water", *Journal of Nuclear Material*, 167 (1989) pp. 241 ~ 248.

收到日期：2005 年 8 月 25 日

修訂日期：2005 年 11 月 24 日

接受日期：2005 年 12 月 13 日

