

被覆管内面コーティング膜の腐食評価試験

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

1990年10月

大阪大学工学部

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002, Narita O-arai-machi Higashi-
Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-14, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

被覆管内面コーティング膜の腐食評価試験

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

三宅 正宣*

要 旨

本報告書は、『被覆管内面コーティング膜の腐食評価試験』に関する研究の一部として1990年2月20日～3月30日の期間に行われた研究の成果をまとめたものである。

今回の研究では、フェライト系ステンレス鋼及びコーティングステンレス鋼の内面腐食感受性を評価することを目的とし、模擬FPとして水酸化セシウムを対象とし炉外腐食試験を実施した。

得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) オーステナイト系ステンレス鋼2鋼種及びフェライト系ステンレス鋼1鋼種について水酸化セシウムによる腐食試験を温度500～700℃範囲で行った。腐食試験後、オーステナイト系ステンレス鋼では粒界腐食の発生が確かめられた。一方、フェライト系ステンレス鋼では粒界腐食の発生は全く見られなかった。従って、水酸化セシウムに対するステンレス鋼の耐食性は、フェライト系の方がオーステナイト系より優れていると言える。
- (2) ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウムコーティングオーステナイト系及びフェライト系ステンレス鋼については水酸化セシウムによる腐食試験を温度500～700℃範囲で行った。ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウムコーティングオーステナイト系及びフェライト系ステンレス鋼について水酸化セシウムによる腐食試験を実施したところ、コーティング層の局部剝離は見られたものの、ステンレス鋼母材に粒界腐食は全く生じなかった。チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼については、粒界腐食の発生が認められた。ニッケル-チタン、アルミニウムコーティングは、ステンレス鋼被覆管母材の粒界腐食防止のためには極めて有益であると考えられる。

本報告書は、大阪大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：010D190

事業団担当者：桑島幸夫（燃料材料開発部AGS）

* 大阪大学工学部原子力工学科

October, 1990

CORROSION TESTS OF CLADDING INNER SURFACE COATING

Masanobu MIYAKE*

ABSTRACT

The present report describes the results of studies performed as a part of the results of "CORROSION TESTS OF CLADDING INNER SURFACE COATING" during a period of Feb. 20-Mar. 30, 1990.

In the present study, corrosion tests have been carried out with CsOH to evaluate corrosion resistance of ferritic stainless steel and coated stainless steel.

The following results were drawn from the present study

- (1) Corrosion tests of austenitic and ferritic stainless steel with CsOH were made at temperatures of 500-700°C. After corrosion tests, intergranular attack was found to occur in the austenitic steel, however, there was no intergranular attack in the ferritic steel. Ferritic steel appears to have corrosion resistance to liquid CsOH superior to austenitic steel.
- (2) Corrosion tests between Ni-Ti, Ti, Al coatings on stainless steel and CsOH were made at temperature of 500-700°C. Ni-Ti and Al coated stainless steel showed no intergranular attack, though the coatings were locally detached from the stainless steel substrates. Intergranular attack was observed in the Ti coated stainless steel. Ni-Ti and Al coating seem to be useful for reduction of intergranular attack of stainless steel cladding.

The present work performed by Osaka University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Yukio Kuwazima (Fuel and Material Division, Alpha-Gamma Section)

* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University

目 次

1. 緒言	1
2. 試験方法	2
2.1 腐食試験試料	2
2.2 腐食試験装置及び方法	2
3. 結果及び考察	3
3.1 コーティングステンレス鋼の真空焼鈍試験	3
3.2 ステンレス鋼の腐食試験	3
3.3 コーティングステンレス鋼の腐食試験	6
4. 結論	9
データ集	11

表 リ ス ト

表 1	ステンレス鋼試料の鋼種、寸法及び成分	11
表 2	コーティングステンレス鋼試料の製法、形状及び成分	12
表 3	ステンレス鋼試料の腐食試験結果	13
表 4	水酸化セシウム及び酸化セシウムを用いた腐食試験の文献値	14
表 5	オーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼の耐食性の比較	15
表 6	コーティングステンレス鋼試料の腐食試験結果	16

図 リ ス ト

図 1	水酸化セシウム腐食試験容器の概略図	17
-----	-------------------	----

写 真 リ ス ト

写真 1	真空焼鈍試験後のニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-1) の断面の光学顕微鏡写真 (a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後	18
写真 2	真空焼鈍試験後のチタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-2) の断面の光学顕微鏡写真 (a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後	19
写真 3	真空焼鈍試験後のアルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-3) の断面の光学顕微鏡写真 (a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後	20

写真4	真空焼鈍試験後のアルミニウムコーティングフェライト系ステンレス鋼試料 (C-4)の断面の光学顕微鏡写真 (a) 受入れ材 (b) 真空焼鈍試験後	21
写真5	腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼試料(S-1)の断面の 光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	22
写真6	腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼試料(S-2)の断面の 光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	23
写真7	腐食試験後のフェライト系ステンレス鋼試料(S-3)の断面の 光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	24
写真8	腐食試験後のニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-1)の断面の光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	25
写真9	腐食試験後のチタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-2)の断面の光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	26
写真10	腐食試験後のアルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-3)の断面の光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	27
写真11	腐食試験後のアルミニウムコーティングフェライト系ステンレス鋼試料 (C-4)の断面の光学顕微鏡写真 (a) 500℃、(b) 600℃、(c) 700℃	28

1. 緒 言

本報告書は、動力炉・核燃料開発事業団委託研究「被覆管内面コーティング膜の腐食評価試験」として、契約期間（平成2年2月2日～3月30日）に行った研究成果をまとめたものである。

高速炉用被覆管材は、高クリープ強度、耐スエリング性に加えて炉内使用環境下での耐食性等の性能が要求される。被覆管材料のこのような基本性能の向上は、炉の安全性や経済性に関する重要な問題である。現在、このような観点から被覆管材料の開発が進んでいる。その一つに、耐スエリング性が優れているとされているフェライト系ステンレス鋼がある。更に、炉内腐食を低減化するための酸素ゲッターコーティングを内表面に施そうとする試みもなされている。

高速炉内で生じる燃料（F P）と被覆管の化学的相互作用（F C C I）に起因する被覆管の内面腐食は、被覆管の寿命等の性能に直接関連する。そこで、本研究では、現在注目されているフェライト系ステンレス鋼並びに酸素ゲッター材コーティングステンレス鋼を対象とし、そのF C C I感受性を評価することを目的とし、模擬F Pによる炉外腐食試験を実施した。模擬F Pとしては、ステンレス鋼に粒界腐食を発生させる化合物であると考えられているセシウム化合物を対象とした。

具体的には、以下の項目について研究を行った。

- (1) フェライト系ステンレス鋼のセシウムに対する耐食性評価
- (2) コーティングステンレス鋼のセシウムに対する耐食性評価

本報告書では、以上の項目について得られた成果を記述、総括してある。

2. 試験方法

2.1 腐食試験試料

腐食試験に用いたステンレス鋼試料は、オーステナイト系ステンレス鋼 2 鋼種 (S-1, S-2) 及びフェライト系ステンレス鋼 1 鋼種 (S-3) である。4 つのステンレス鋼試料の成分及び形状を表 1 に示す。

コーティングステンレス鋼試料としては、ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼 (C-1)、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼 (C-2)、アルミニウムコーティングオーステナイト系 (C-3) 及びフェライト系ステンレス鋼 (C-4) の 4 種類を使用した。コーティングステンレス鋼試料の作成法及び母材の成分、形状を表 2 に示す。

模擬 F P 化合物としては、水酸化セシウム [半井薬品 (株) 製] を用いた。

2.2 腐食試験装置及び方法

腐食試験に用いた装置は、石英ガラス製反応管及び 10^{-4} Pa 以下まで排気可能な真空排気系から成っている。腐食試験に使用した反応容器の概略図を図 1 に示す。ステンレス鋼試料及びコーティングステンレス鋼試料は、石英ガラス製ルツボに水酸化セシウムと共に装荷し、水酸化セシウムの蒸発を抑制するためのニッケル製キャプセルに入れ、石英ガラス製反応管に挿入する。ニッケル製キャプセルに入れたステンレス鋼試料及び水酸化セシウム腐食材は 10^{-4} Pa 以下の真空中で 300°C 2 時間脱ガスした後、腐食試験を実施した。腐食試験条件は、反応温度 500 、 600 、 700°C 、反応時間 20 時間であった。

コーティングステンレス鋼試料については、腐食材のない場合のコーティング層の熱的安定性について調べるため、 10^{-4} Pa 以下の真空中で 700°C 、20 時間の真空焼純試験を行った。

腐食試験後の試料については、光学顕微鏡により組織の観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 コーティングステンレス鋼の真空焼鈍試験

コーティングステンレス鋼試料（C-1、C-2、C-3、C-4）について 10^{-4} Pa以下の真空中で700℃、20時間の真空焼鈍試験を行った。真空焼鈍試験後の試料の外観は、殆ど受け入れ材と変化がなかった。また、コーティング層の剝離などの損傷は認められなかった。

試験後のコーティング試料についての光学顕微鏡による組織観察の結果を写真1-4に示す。写真1(a)から、ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料（C-1）の受け入れ材は、約30 μ mのコーティング厚みを持ち比較的緻密な層を形成していることが分かる。700℃20時間の真空焼鈍試験の後、ニッケル-チタンコーティング層内に僅かにボイドが発生しているもののクラック等の欠陥は生じていなかった。（写真1(b)）。チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料（C-2）の受け入れ材の光学顕微鏡写真を写真2(a)に示す。この写真からは、被覆管内面外面ともコーティング層の有無は確かめられずコーティング層の厚みは極めて薄いものであると考えられる。700℃20時間の真空焼鈍は、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料に何等変化を及ぼさなかった（写真2(b)）。アルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料（C-3）は、写真3(a)に示すように受け入れ材はその厚み約20 μ mで内外2層にわかれていると考えられる。真空焼鈍試験後の顕微鏡観察から、真空焼鈍によりコーティング層と母材の界面が不明瞭になることが分かった（写真3(b)）、しかしながら、ボイドの発生等の組織変化は見られず極めて熱的に安定なコーティングであることが分かった。真空焼鈍試験温度700℃は、アルミニウムの融点を遙かに越えているが、試験後コーティング層の溶融等の変化は見られず、受け入れ材のコーティング層の外層は、アルミニウム-鉄の合金あるいは金属間化合物相になっているものと推測できる。アルミニウムコーティングフェライト系ステンレス鋼（C-4）の受け入れ材は、約20 μ mの厚みのコーティング層を持っており（写真4(a)）、真空焼鈍によっても殆ど変化しないことが分かった（写真4(b)）。

以上の結果より、いずれのコーティングステンレス鋼試料についてもセシウム化合物の存在しない状態での700℃、20時間の加熱は、コーティング層及びステンレス鋼母材の健全性を損なうものでないことが確かめられた。

3.2 ステンレス鋼の腐食試験

オーステナイト系ステンレス鋼（S-1、S-2）及びフェライト系ステンレス鋼（S

－ 3) について水酸化セシウムによる腐食試験を行った。

試験温度 500、600℃では20時間の試験後にも、水酸化セシウムは石英ガラス製ルツボ内に残留しており、ステンレス鋼試料は試験中常に液相の水酸化セシウムに接触していたと考えられる。試験温度700℃では20時間の試験後には、水酸化セシウムは石英ガラス製容器内に殆ど残留しておらず、大部分の水酸化セシウムは腐食試験初期に蒸発してしまったものと考えられる。従って、試験温度700℃においては、ステンレス鋼試料と液相の水酸化セシウムの接触時間は20時間よりかなり短いと思われる。

腐食試験後のステンレス鋼試料の外観は、いずれの試験温度においても全体的には黒灰色で表面には吸湿性の腐食生成物が存在しているようであった。試験温度500、600℃において、石英ガラス製ルツボ内にステンレス鋼試料から溶出したと考えられる黄色の腐食生成物が残留していた水酸化セシウムに混じっていることが確かめられた。この腐食生成物は、その色から判断してセシウムクロム酸塩であると考えられる。ステンレス鋼の腐食試験結果とは直接関係しないが、試験後のニッケル容器の検査を行った所、ニッケル容器は多量の水酸化セシウムの蒸気にさらされていたにもかかわらずいずれの試験温度においても酸化及び腐食その他の変化は見られなかった。

水酸化セシウムによる腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼 (S-1、S-2) 及びフェライト系ステンレス鋼 (S-3) の試料断面を光学顕微鏡により観察した。その結果を表3にまとめた。

オーステナイト系ステンレス鋼 (S-1、S-2) について液相の水酸化セシウムにより発生した腐食の形態は、低温では粒界腐食が主であり、高温では全面腐食と粒界腐食の両者であった。(表3)。写真5及び6(a) - (c) に腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼 (S-1、S-2) の断面の光学顕微鏡写真を示す。写真5(a) に示すように試料S-1では、試験温度500℃では結晶粒の剝離や約20 μ mの粒界腐食が観察され、表面の凹凸は受け入れ材に比べてかなり大きくなっている。試料S-1の試験温度600℃の観察結果(写真5(b))から、試験後約30 μ mの粒界腐食と約10 μ m程度の全面腐食が発生していることが分かった。写真5(c)から分かるように、試験温度700℃では浅い粒界腐食層と全面腐食層が観察された。試験温度700℃の腐食の度合が500、600℃の結果より小さかったのは、試験温度700℃においては水酸化セシウムの蒸発により試験中ステンレス鋼試料と液相水酸化セシウムとの接触時間が他の試験温度よりも極端に短かったためであると考えられる。一方、試料S-2についての試験温度500℃の結果は、写真6(a)に示すとおり結晶粒の剝離や粒界腐食が観察され、腐食の程度は試料S-1とほぼ同じのものであった。試験温度600℃(写真6(b))では、結晶粒の剝離や500℃より深い約30 μ mの粒界腐食が認められた。試料S-2においても、試験温度700℃の腐食は他の試験温度より軽度であり(写真6(c))、その理

由は、試料S-1の場合と同じであると考えられる。このように、オーステナイト系ステンレス鋼2鋼種の間には、水酸化セシウムによる腐食について大きな差がないことが分かった。

フェライト系ステンレス鋼(S-3)では、表3に示すようにいずれの試験温度でもオーステナイト系ステンレス鋼で見られたような顕著な粒界腐食は観察されなかった。腐食試験後フェライト系ステンレス鋼に見られた変化は、試料表面の凹凸の発生と全面腐食の発生であった。腐食試験後のフェライト系ステンレス鋼(S-3)の断面光学顕微鏡写真を写真7(a)-(c)に示す。写真7(a)に示すように試料S-3では、温度500℃の試験後に見られた変化は、非常に薄い全面腐食層の形成と表面の凹凸の僅かな増加であり、その形態は受け入れ材と殆ど変わりはない。試料S-3の試験温度600℃の観察から(写真7(b))、試験後全面腐食が発生していることが分かった。また、試料表面の凹凸は受け入れ材に比べて大きくなっている。写真7(c)から、試験温度700℃では非常に脆い全面腐食層が観察された。水酸化セシウムによる腐食試験後、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と異なりフェライト系ステンレス鋼では粒界腐食の発生は全く見られなかった。また、腐食試験後フェライト系ステンレス鋼に生じた腐食層及び凹凸の大きさは、オーステナイト系ステンレス鋼のそれより小さなものであった。従って、水酸化セシウムにたいするステンレス鋼の耐食性は、特に粒界腐食の発生という観点からフェライト系の方がオーステナイト系より優れていると言える。

水酸化セシウム及び酸化セシウムは、これまでも何人もの研究者によって高速炉の被覆管内面腐食模擬試験の腐食材として用いられている。これまでに報告されている、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食試験結果を表4にまとめた。水酸化セシウム及び酸化セシウム両者ともステンレス鋼に粒界腐食を生ずるが、必ずしも同じ機構で進行するとは限らないことが分かる。即ち、反応時間にたいして水酸化セシウムは放物線則なのに対して、酸化セシウムは直線則であると報告されている。水酸化セシウムの液相及び蒸気によるオーステナイト系ステンレス鋼の腐食試験データを外挿し600℃での粒界腐食の深さを評価した値を表4に示す。今回得られた2つのオーステナイト系ステンレス鋼管材の腐食試験結果は、表4に示した評価値と比較して小さいように思われる。今回得られた粒界腐食層の厚みは、AUBERTの結果とは差が見られるものの、KANNOらのそれとほぼ等しい大きさである。しかし、ステンレス鋼の鋼種、加工度、実験方法の違い等を考慮すれば他の研究者のデータとの差はそれほど大きなものであるとは考えられない、よって、今回測定された試験温度500、600℃の結果は、ほぼ妥当なものであると考えられる。

ここで、被覆管内面腐食に関するステンレス鋼についてこれまでに得られた腐食試験結果から、オーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼の耐食性の比較を行った。表5にその結果を示す。改良SUS316鋼管材(S-2)の腐食試験データを基

準とし、その値を1とした。表の数値は、すべて600℃の腐食試験データから評価し、数値が大きくなることは耐食性の悪化を表している。ヨウ素蒸気による腐食は、オーステナイト系及びフェライト系ステンレス鋼両者とも揮発性腐食生成物を生成する全面腐食であった。表5に示すようにニッケルを含有しないフェライト系ステンレス鋼が耐食性が劣るのはやもおえないと思われる。テルル蒸気による腐食は、いずれのステンレス鋼においてもテルル化合物を生成する全面腐食で、フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系にくらべて若干耐食性に劣る。但し、テルル蒸気による腐食速度は、その蒸気圧及び合金組成によりかなり変化すると予想されるので今後より詳しいデータを集積する必要がある。水酸化セシウム液相によるステンレス鋼の腐食は、鋼種で全く異なった。オーステナイト系ステンレス鋼では、顕著な粒界腐食が発生したが、フェライト系ステンレス鋼では薄い全面腐食層の形成と表面の凹凸の僅かな増加が見られたのみであった。セシウムによる粒界腐食感受性については表5に示すようにフェライト系ステンレス鋼が非常に優れていると言える。

3.3 コーティングステンレス鋼の腐食試験

ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼(C-1)、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼(C-2)、アルミニウムコーティングオーステナイト系(C-3)及びフェライト系ステンレス鋼(C-4)の4種類のコーティングステンレス鋼試料について水酸化セシウムによる腐食試験を行った。腐食試験後のコーティングステンレス鋼試料断面の光学顕微鏡による観察結果を表6にまとめた。

ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料(C-1)について温度500、600、700℃で液相の水酸化セシウムと接触することにより発生した試料の組織変化は、表6に示すようにコーティング層の剝離、膨れ、溶解であった。写真8(a) - (c)に腐食試験後のニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料(C-1)の断面の光学顕微鏡写真を示す。写真8(a)に示すように試験温度500℃ではニッケル-チタンコーティング試料C-1は、コーティング層の剝離や溶解が生じていることが分かった。また、一部コーティング層の膨れが観察された。ニッケル-チタンコーティング試料と液相の反応は、基本的には酸化及び溶解であると考えられる。しかしながら、コーティング層の大規模な剝離は見られず、20μm以上のコーティング層が健全な状態で残留していることが分かった。一方、コーティングを施していない母材のオーステナイト系ステンレス鋼(S-2)では、試験温度500℃で粒界腐食が観察されたが、ニッケル-チタンコーティング試料の場合母材は全く健全であることが確かめられた。粒界腐食が観察され、表面の凹凸は受け入れ材に比べてかなり大きくなっている。試料C-1の試験温度600℃の観察結果(写真8(b))から、試験後コーティング層

の剝離、溶解、局所的な膨れが発生していることが分かった。コーティング層は、約10～20 μm の厚さで健全に存在し、試験温度500 $^{\circ}\text{C}$ の時と比較して損耗量は僅かに多いようである。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼母材には粒界腐食等の腐食は全く見られなかった。写真8(c)から分かるように、試験温度700 $^{\circ}\text{C}$ ではコーティング層の全体にわたる反応が観察された。試験温度700 $^{\circ}\text{C}$ のコーティング層の損傷の度合は、他の試験温度の結果より大きかった。

一方、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼(C-2)においては、表6に示すようにいずれの試験温度においても母材のオーステナイト系ステンレス鋼(S-1)に腐食が発生した。温度500 $^{\circ}\text{C}$ における腐食試験後の光学顕微鏡による観察結果から、写真9(a)に示すとおりコーティング試料には結晶粒の剝離や表面の凹凸の発生が観察され、腐食の程度はコーティングの無い母材のオーステナイト系ステンレス鋼試料S-1とほぼ同じものであった。試験温度600 $^{\circ}\text{C}$ (写真9(b))では、結晶粒の剝離や約20 μm の粒界腐食が認められた。粒界腐食の深さは、オーステナイト系ステンレス鋼試料S-1よりも僅かに小さいものであった。コーティング試料C-2の試験温度700 $^{\circ}\text{C}$ の粒界腐食は約5 μm 程度で、600 $^{\circ}\text{C}$ より軽度であった。(写真9(c))このように、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼(C-2)の結果から、本コーティング試料では母材オーステナイト系ステンレス鋼(S-1)よりは僅かに軽度であるものの粒界腐食が生じることが分かった。この原因としては、チタンコーティング層の厚みが極めて薄かったことにあると思われる。

アルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料(C-3)についての水酸化セシウムによる腐食試験では、表6に示すようにいずれの試験温度でも母材のオーステナイト系ステンレス鋼で見られたような粒界腐食は観察されなかった。腐食試験後コーティング試料に見られた変化は、コーティング層の一部剝離と試料表面の凹凸の発生であった。腐食試験後のコーティング試料(C-3)の断面光学顕微鏡写真を写真10(a)～(c)に示す。写真10(a)に示すようにコーティング試料C-3では、温度500 $^{\circ}\text{C}$ の試験後に見られた変化は、一部コーティング層の外層の剝離が見られた程度で、その形態は受け入れ材と殆ど変わりはない。試料C-3の試験温度600 $^{\circ}\text{C}$ の観察から(写真10(b))、試験後コーティング層の外層剝離が発生していることが分かった。また、表面の凹凸は受け入れ材に比べて大きくなっている。写真10(c)から、試験温度700 $^{\circ}\text{C}$ では殆どコーティング層の外層が剝離していた。しかしながら、水酸化セシウムによる腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼の場合と異なりアルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料(C-3)では粒界腐食の発生は全く見られなかった。また、腐食試験後コーティング層の損傷の大きさは、ニッケルーチタンコーティング試料のそれより小さなものであった。

アルミニウムコーティングフェライト系ステンレス鋼試料（C-4）についての水酸化セシウムによる腐食試験では、表6に示すようにいずれの試験温度でも粒界腐食は観察されなかった。腐食試験後コーティング試料に見られた変化は、コーティング層の外層の一部剥離、膨れと表面の凹凸の発生であった。腐食試験後のコーティング試料（C-4）の断面光学顕微鏡写真を写真11（a）-（c）に示す。写真11（a）に示すようにコーティング試料C-4では、温度500℃の試験後では、局所的なコーティング層の外層の凹凸の発生が見られた。試験温度600℃の観察結果から（写真11（b））、試験後コーティング層外層の一部剥離及び膨れが発生していることが分かった。写真11（c）から、試験温度700℃ではコーティング層外層が剥離していた。しかし、アルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料（C-3）では母材における粒界腐食は全く見られなかった。また、腐食試験後コーティング層の損傷の大きさは、ニッケル-チタンコーティング試料のそれより小さなものであった。また、アルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料（C-3）よりは僅かに小さいものであった。フェライト系とオーステナイト系とのステンレス鋼母材の違いによるコーティング材の健全性の差は、コーティング層外層の成分の違いによるものであろう。

以上の結果から、ステンレス鋼に比較的厚いコーティングを施すことによって、ステンレス鋼母材に粒界腐食を防止することができると予想される。ただし、今回の腐食試験では、コーティング層のゲッター効果を確認されたというよりも、その腐食に対するバリアー効果を確認したことになると考えられる。

4. 結 論

本研究では、フェライト系ステンレス鋼及びコーティングステンレス鋼を対象とし、その被覆管内面腐食感受性を評価することを目的とし、模擬FPによる炉外腐食試験を実施した。模擬FPとしては、ステンレス鋼に粒界腐食を発生させる化合物であると考えられている水酸化セシウムを取り上げた。

本研究で得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) フェライト系ステンレス鋼のセシウムに対する耐食性評価

腐食試験に用いたステンレス鋼試料は、オーステナイト系ステンレス鋼2鋼種及びフェライト系ステンレス鋼1鋼種である。オーステナイト系ステンレス鋼及びフェライト系ステンレス鋼について水酸化セシウムによる腐食試験を行った。腐食試験後、オーステナイト系ステンレス鋼では粒界腐食の発生が確かめられた。一方、フェライト系ステンレス鋼では、粒界腐食の発生は全く見られなかった。また、腐食試験後フェライト系ステンレス鋼に生じた腐食層及び凹凸の大きさは、オーステナイト系ステンレス鋼のそれより遙かに小さなものであった。従って、水酸化セシウムにたいするステンレス鋼の耐食性は、特に粒界腐食の発生という観点からフェライト系の方がオーステナイト系より優れていると言える。

(2) コーティングステンレス鋼のセシウムに対する耐食性評価

コーティングステンレス鋼試料としては、ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼、チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウムコーティングオーステナイト系及びフェライト系ステンレス鋼の4種類を使用した。

すべてのコーティングステンレス鋼試料について、真空中700℃、20時間の真空焼鈍試験を行った。真空焼鈍試験後の試料は、殆ど受け入れ材と変化がなかった。また、コーティング層の剥離などの損傷は認められなかった。コーティングステンレス鋼試料は、セシウム化合物の存在しない状態では700℃、20時間の加熱によりコーティング層及びステンレス鋼母材の健全性を損なうことはないことが確かめられた。

ニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウムコーティングオーステナイト系及びフェライト系ステンレス鋼ステンレス鋼について水酸化セシウムによる腐食試験を実施したところ、コーティング層の局部的剥離は見られたものの、ステンレス鋼母材に粒界腐食は全く生じなかった。チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼については、粒界腐食の発生が認められた。これは、チタンコーティング層の厚みが極めて薄かったためであると考えられる。比較的厚みのあるニッケル-チタン、アルミニウムコーティングは、ステンレス鋼被覆管母材の粒界腐食防止のためには極めて有益であると考えられる。

デ ー タ 集

表1 ステンレス鋼試料の鋼種、寸法及び成分

ステンレス鋼の鋼種	試料番号	寸法	Ni	Cr	Mo	C	Si	P	S	Ti	Nb	Mn	V	W	Fe
オーステナイト鋼 (改良オーステナイト鋼)	S-1	7.5 φ	19.7	15.1	2.45	0.059	0.42	0.029	0.001	0.23	0.11	1.86	0.01	-	bal.
		0.4 t													
		10 1													
オーステナイト鋼 (改良SUS316鋼)	S-2	6.5 φ	13.7	16.5	2.52	0.09	0.73	0.025	0.003	0.06	0.09	1.59	0.01	-	bal.
		0.47 t													
		10 1													
フェライト鋼 (高強度IFK鋼)	S-3	6.8 φ	0.01	11.06	0.47	0.11	0.02	0.002	0.003	-	0.05	0.50	0.19	1.96	bal.
		0.52 t													
		10 1													

表2 コーティングステンレス鋼試料の製法、形状及び成分

コーティングステンレス鋼試料	試料番号	コーティング法	母材 (成分、寸法)
Ni-Ti コーティングステンレス鋼	C-1	無電解メッキ	S-2 と同じ
Ti コーティングステンレス鋼	C-2	MOCVD	S-1 と同じ
Al コーティングステンレス鋼	C-3	熱CVD	S-2 と同じ
Al コーティングステンレス鋼	C-4	熱CVD	S-3 と同じ

表3 ステンレス鋼試料の腐食試験結果

試料番号	試験温度 (°C)	腐食形態
S-1	500	粒界腐食
	600	粒界腐食+全面腐食
	700	粒界腐食+全面腐食
S-2	500	粒界腐食
	600	粒界腐食
	700	粒界腐食+全面腐食
S-3	500	凹凸の発生+全面腐食
	600	凹凸の発生+全面腐食
	700	凹凸の発生+全面腐食

表4 水酸化セシウム及び酸化セシウムを用いた腐食試験の文献値

研究者	AUABERT	GOTZMANN	KANNO	KISHIDA	MAIYA
セシウム化合物	CsOH	CsOH	CsOH	Cs ₂ O ₃ -Cs ₂ O	Cs ₂ O
ステンレス鋼種	316	316?	316?	304	304
試験温度範囲 (°C)	400-800	716-790	500-750	690, 800	450-700
腐食形態	I G	I G	I G	MA→I G	I G
反応時間依存性	P	—	P	—	L
活性化エネルギー (kcal/mol)	19	—	—	—	19
腐食推定値 (μm)	190 (600°C20h)	20 (716°C17h)	60-80 (600°C50h)	40 (690°C16h)	40 (600°C20h)

I G : 粒界腐食、MA : 全面腐食、P : 放物線則、L : 直線則

表5 オーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼の耐食性の比較

	オーステナイト鋼				フェライト鋼				
	304	316	A316	B316	7C	9C	11C	13C	IFK
ヨウ素	2	1	1	-	5	5	4	5	-
テルル	-	1	1	-	-	6	-	2	-
セシウム	-	-	1	1	-	-	-	-	0

改良SUS316鋼管材の腐食試験データを基準1として数が多くなると耐食性が悪くなる。すべて600℃の腐食試験データから評価した。

A316：改良SUS316鋼管材

B316：改良オーステナイト鋼管材

7C, 9C, 11C, 13C：炭化物強化型フェライト系ステンレス鋼板材；7C-13Cは、それぞれクロム濃度を示している。

IFK：高強度フェライト/マルテンサイトIFK鋼管材

表6 コーティングステンレス鋼試料の腐食試験結果

試料番号	試験温度 (°C)	腐食形態
C-1	500	コーティング層の一部膨れ及び溶解
	600	コーティング層の一部剥離及び膨れ
	700	コーティング層の剥離及び膨れ
C-2	500	結晶粒の剥離及び凹凸の発生
	600	粒界腐食及び結晶粒の剥離
	700	粒界腐食+全面腐食
C-3	500	コーティング層外層の一部剥離
	600	コーティング層外層の剥離
	700	コーティング層外層の剥離及び凹凸の発生
C-4	500	コーティング層外層の凹凸の発生
	600	コーティング層外層の一部剥離及び膨れ
	700	コーティング層外層の剥離及び凹凸の発生

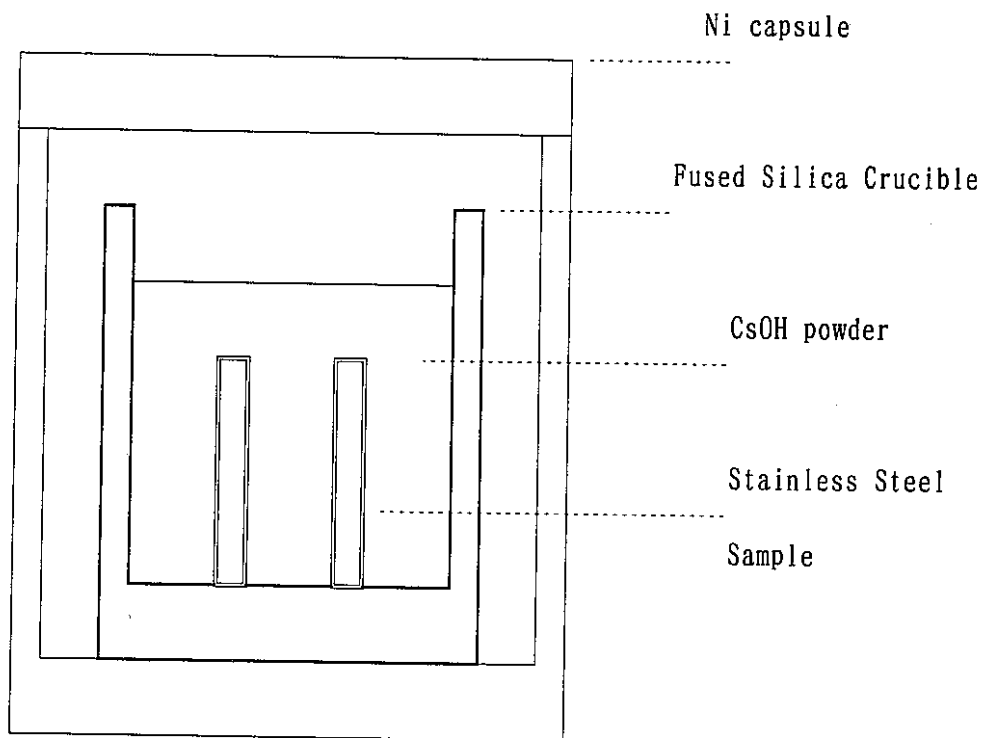


図1 水酸化セシウム腐食試験容器の概略図

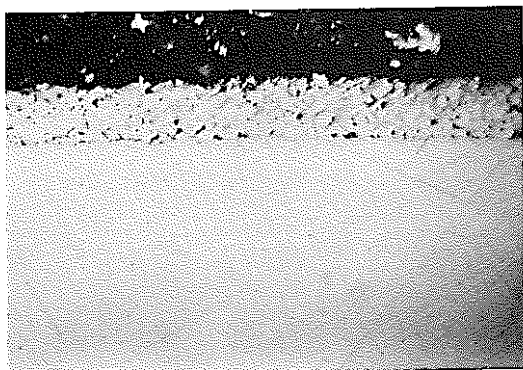
(a)



Coating Layer

50 μ m

(b)



Coating Layer

50 μ m

写真1 真空焼鈍試験後のニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料
(C-1)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後

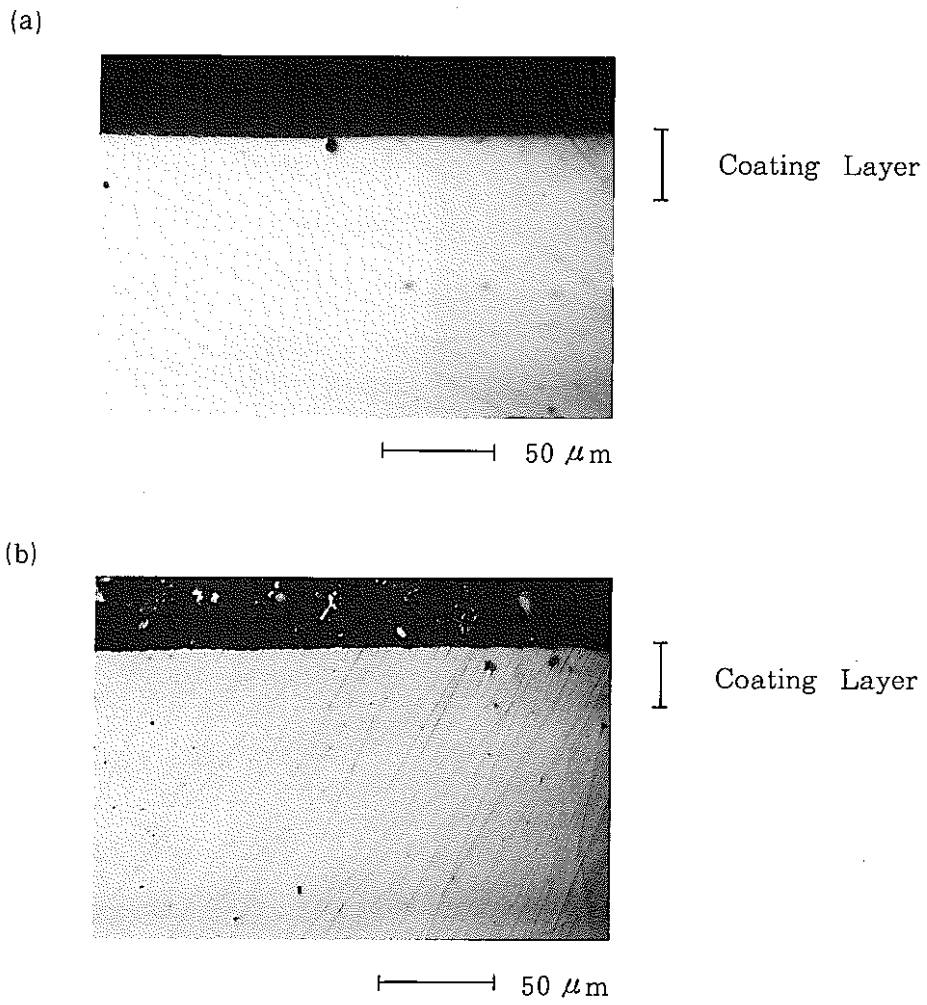
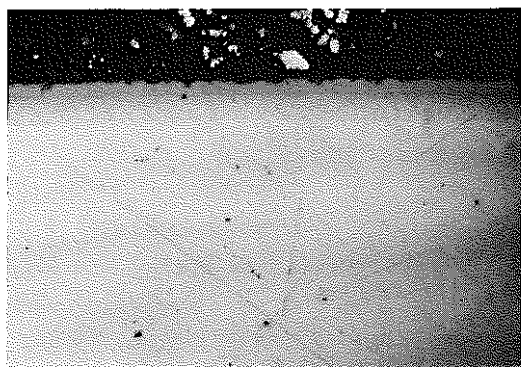


写真2 真空焼鈍試験後のチタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料
(C-2)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後

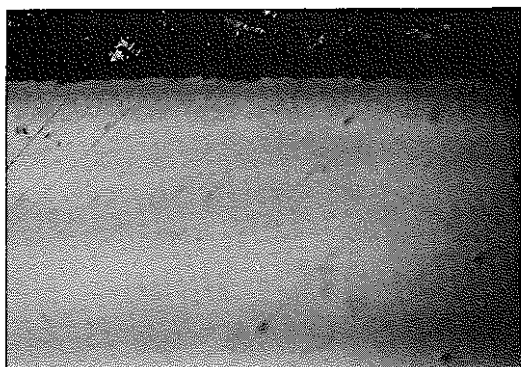
(a)



Coating Layer

50 μ m

(b)



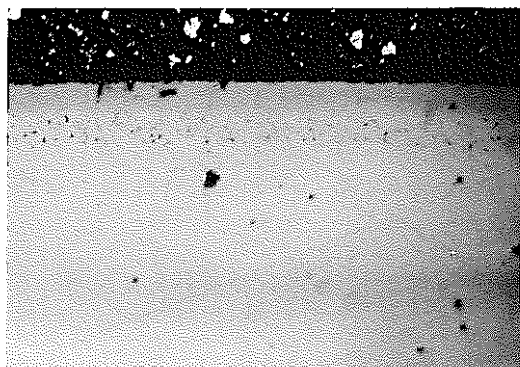
Coating Layer

50 μ m

写真3 真空焼鈍試験後のアルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料
(C-3)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後

(a)



Coating Layer

50 μ m

(b)



Coating Layer

50 μ m

写真4 真空焼鈍試験後のアルミニウムコーティングフェライト系ステンレス鋼試料
(C-4)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 受け入れ材 (b) 真空焼鈍試験後

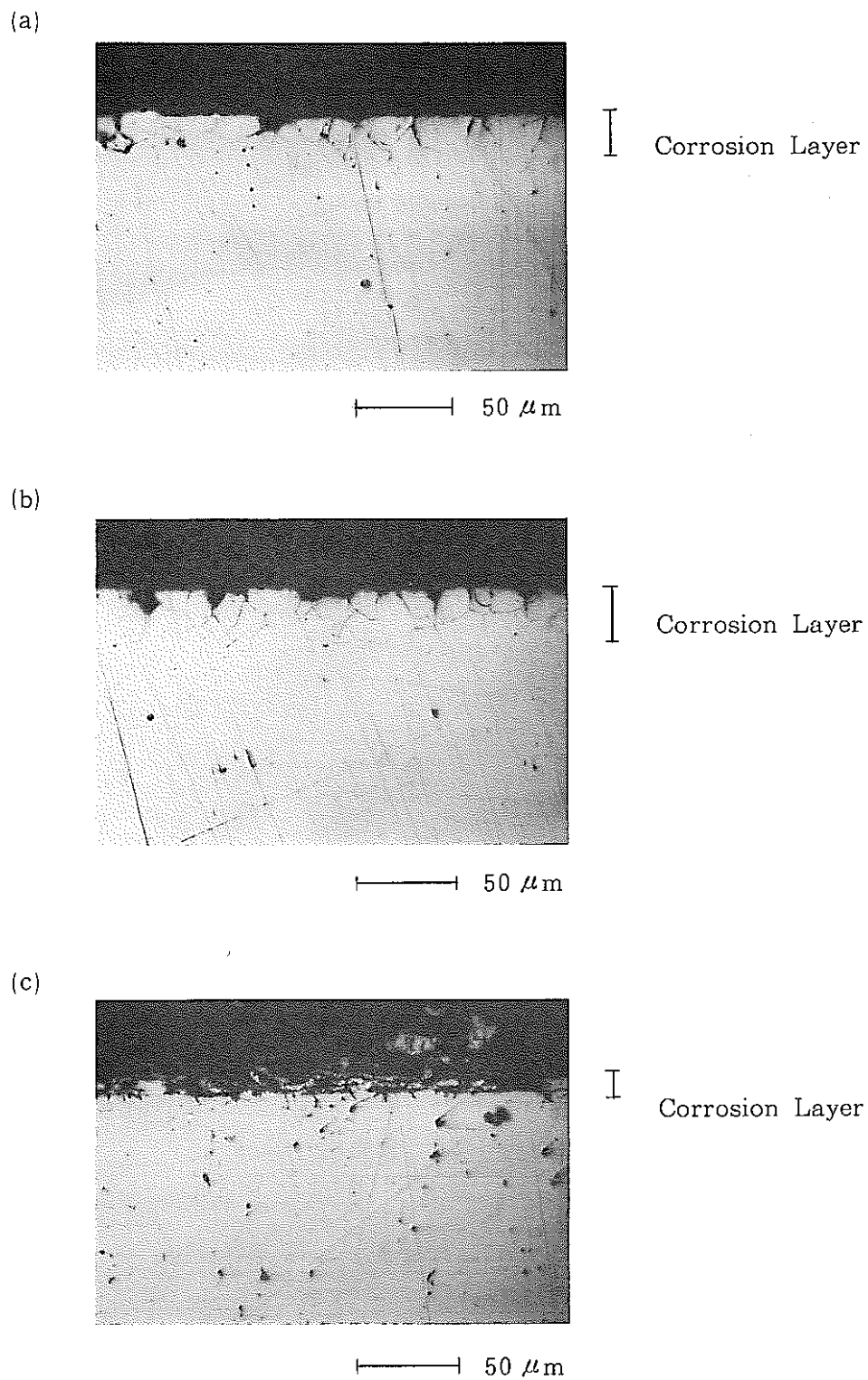
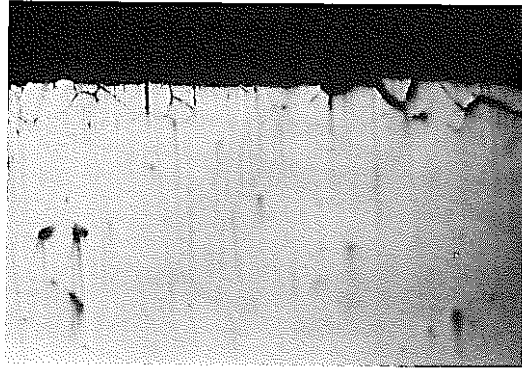


写真5 腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼試料(S-1)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C

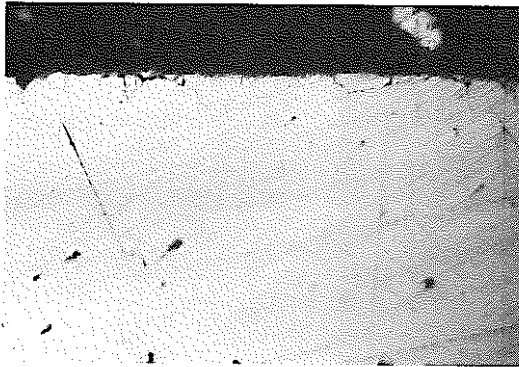
(a)



I
Corrosion Layer

50 μ m

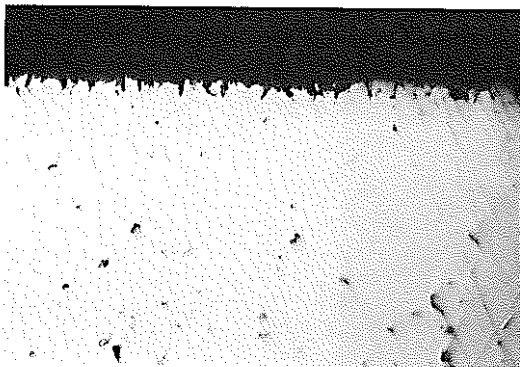
(b)



I
Corrosion Layer

50 μ m

(c)



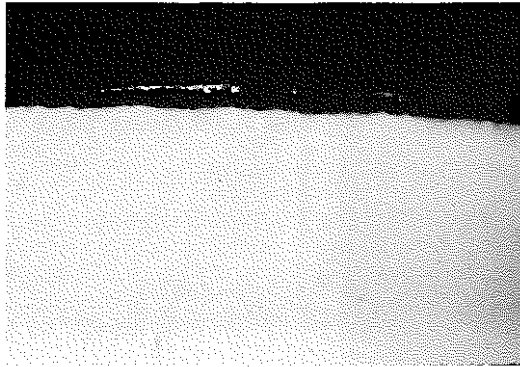
I
Corrosion Layer

50 μ m

写真6 腐食試験後のオーステナイト系ステンレス鋼試料(S-2)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C

(a)



Corrosion Layer

50 μm

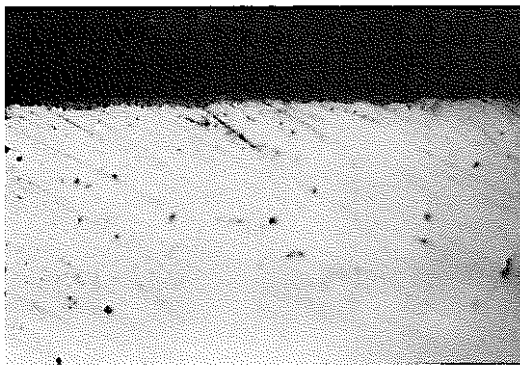
(b)



Corrosion Layer

50 μm

(c)



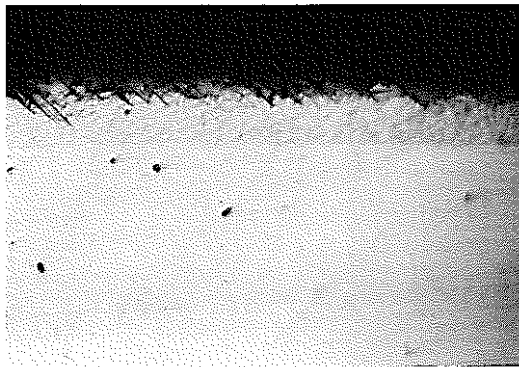
Corrosion Layer

50 μm

写真7 腐食試験後のフェライト系ステンレス鋼試料(S-3)の断面の光学顕微鏡写真。

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C

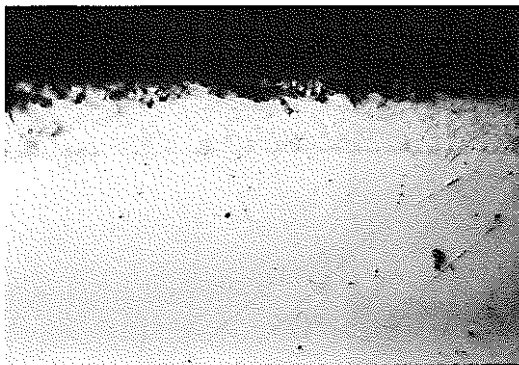
(a)



Corrosion Layer

50 μ m

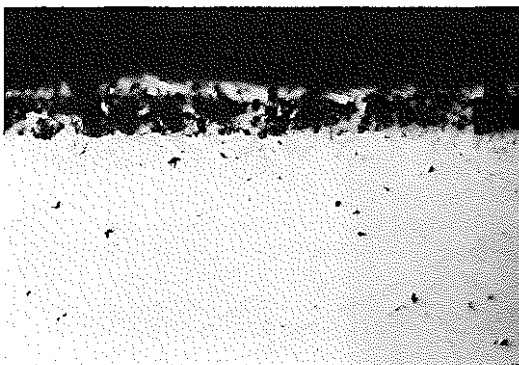
(b)



Corrosion Layer

50 μ m

(c)



Corrosion Layer

50 μ m

写真8 腐食試験後のニッケル-チタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料 (C-1) の断面の光学顕微鏡写真

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C

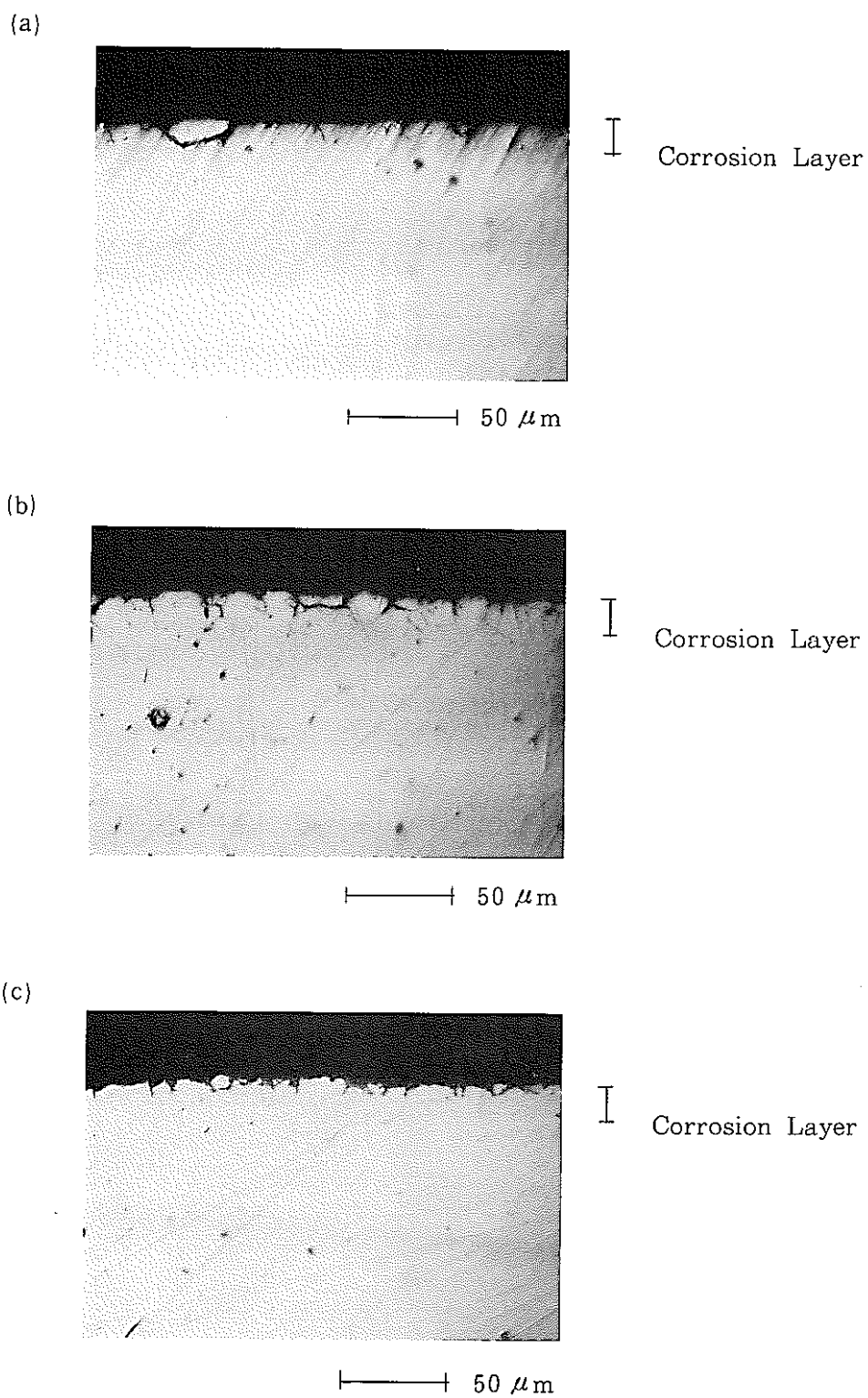
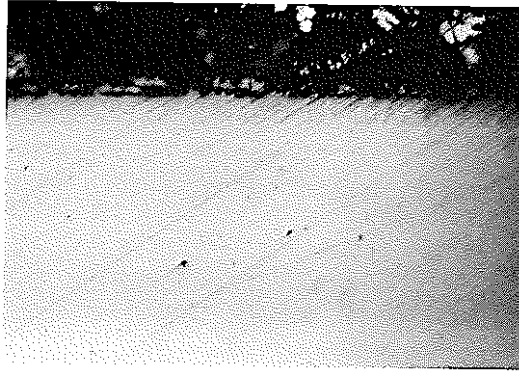


写真9 腐食試験後のチタンコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料
(C-2)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C

(a)



I
Corrosion Layer

50 μ m

(b)



I
Corrosion Layer

50 μ m

(c)



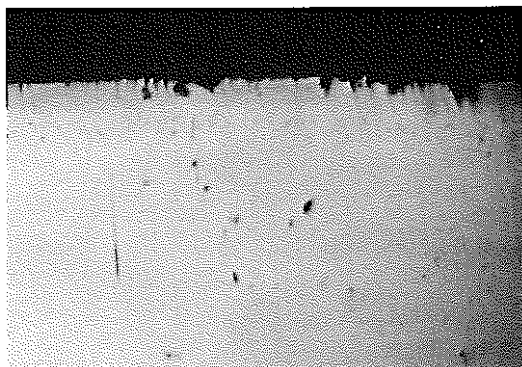
I
Corrosion Layer

50 μ m

写真10 腐食試験後のアルミニウムコーティングオーステナイト系ステンレス鋼試料
(C-3)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C

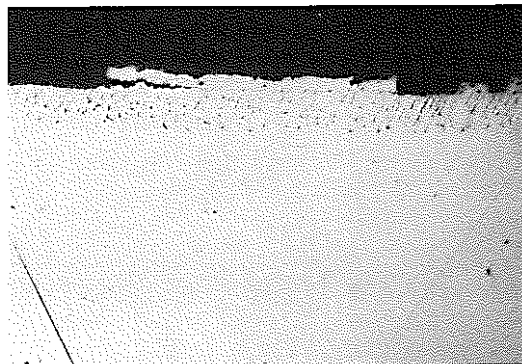
(a)



I
Corrosion Layer

50 μm

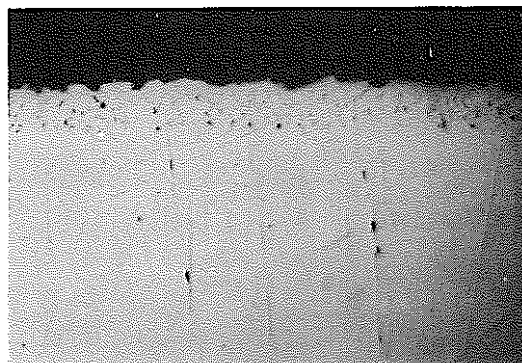
(b)



I
Corrosion Layer

50 μm

(c)



I
Corrosion Layer

50 μm

写真11 腐食試験後のアルミニウムコーティングフェライト系ステンレス鋼試料
(C-4)の断面の光学顕微鏡写真

(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C