高温純水中における CrN コーティングの腐食*

小野 昇一*, 熊谷 幹郎**, 帆足 興次**

** 財団法人産業創造研究所柏研究所

Corrosion of CrN Coating in High-Temperature Demineralized Water*

Shoichi Ono**, Mikio Kumagai** and Koji Hoashi**

Kashiwa Laboratory, Institute of Research and Innovation

Corrosion behavior of CrN coating by an arc ion plating on type 304 stainless steel in demineralized water at 286°C was studied using the circulating type experimental loop. Exposure tests were carried out under three different dissolved O₂ concentrations of 150 µg/l, 500 µg/l and 1,000 µg/l, respectively. Corroded surface was observed by SEM, XPS and GDLS. The weight loss of specimen after exposure decreased with exposure time linearly. The corrosion weight increased proportionally with an increase of dissolved O₂ concentration. It was assumed that the dissolved O₂ became a dominant factor for corrosion of CrN in high-temperature demineralized water.

Key words: CrN coating, corrosion, high-temperature & demineralized water, corrosion rate, dissolved oxygen, corrosion film, BWR primary coolant

1. 緒 言

BWR 型原子力発電プラントの一次冷却系に使用されている弁シートには、耐摩耗性に優れたステライト No. 6 肉盛り材が使用されている。しかし、腐食や摩耗によりステライト No. 6 から冷却水中に放出される Co が炉心で放射化され配管表面の放射線線量率上昇に寄与するため、低 Co 含有材料への代替が望まれている。TiN あるいは CrN などの窒化物を表面にコーティングした SUS 304 ステンレス鋼は、高硬度で耐摩耗性に優れることから、代替材料のひとつとして適用の可能性が調査されている¹⁾。

弁シートは高温の冷却水に接して使用される部材であり、高温純水中における耐食性は候補素材の適用可能性を評価する上で重要な検討項目となる。しかし、TiN や CrN コーティングの高温純水中における腐食に関する報告はほとんどなく、水溶液中での耐食性を対象にした研究としても、滝沢ら²⁾が HCD (Hollow Cathode Discharge) 法による TiN コーティングの硫酸水溶液中での耐食性を報告しているほか、田口らが高温窒化と反応

性イオンプレーティングにより製作された TiN コーティング³⁾ならびに表面窒化した Cr⁴⁾の硫酸水溶液中での耐食性を報告している程度である。

そこで筆者らは、イオンプレーティングにより SUS 304 ステンレス鋼表面にコーティングされた TiN と CrN の高温水中での腐食挙動を検討しており、前報³⁾で、TiN は溶存酸素(以下、DO と略記する。)を含む 286°C の高温純水中で腐食すること、その腐食速度は DO 濃度が高くなるほど大きくなることなどを報告した。本研究では、SUS 304 ステンレス鋼表面上に同様にコーティングされた CrN について、前報と同様の高温純水中における暴露試験を行い、その腐食挙動におよぼす DO の影響を検討するとともに、TiN との耐食性の比較を行った。

2. 実 験

2.1 試 験 片

長さ 60 mm×幅 30 mm×厚さ 3 mm の板状に加工した SUS 304 ステンレス鋼表面に、アーク式イオンプレーティング装置により、CrN をおよそ 8~10 µm の厚みにコーティングしたもので、住友金属鉱山株式会社で製作された。製作工程は、前報³⁾で試験に供した TiN 試験

* 第 37 回腐食防食討論会、長野 (1990) で一部発表

** 〒277 千葉県柏市高田 1201 (1201, Takada, Kashiwa-shi, Chiba, 277 Japan)

片に準じている。試験片は、アセトン中で超音波洗浄処理を行い、真空乾燥した後、重量を測定してから9枚ずつ試験に供した。

2.2 実験方法

前報と同じ容量 10 l のオートクレーブを有し試験水を浄化しながら循環する型式の高温高圧水試験ループを使用して暴露実験を行った。試験ループの高圧部構成材は SUS 316 ステンレス鋼である。試験温度は 286°C、圧力は 90 kg f/cm² で、これも前報と同じである。試験水の DO 濃度は、使用環境に近い濃度水準である 150 µg/l のほか、500 µg/l および 1,000 µg/l の 3 水準にそれぞれ制御し、30 l/h の流量で給水した。

9 枚の試験片を SUS 304 ステンレス鋼製の枠に取り付け、試験水の流れに平行になるようにオートクレーブ内に設置した。暴露は 1,000 h まで行ったが、途中、およそ 200 h と 500 h 経過時に、試験片を 3 枚ずつ取り出した。

TiN の場合と同様⁵⁾、試験片の重量測定や EPMA と XPS による腐食表面の分析を行い腐食状況を解析した。コーティング内部および基材との境界付近の健全性については、試験片断面を SEM 観察して評価した。あわせて、GDLS (グロー放電発光分析: 島津製作所製 GDLS 5017 を使用) により高温水暴露前後のコーティング内部と基材境界付近の元素分布を測定し、健全性の評価を試みた。

3. 結果と考察

3.1 多観変化

いずれの DO 条件でも、暴露後の試験片表面は暴露前の金属光沢をそのまま残し、また、コーティング部の大きな剝離などもみられなかった。また、500 µg/l と 1,000 µg/l の高濃度 DO 条件下で 1,000 h 暴露された試験片において、固定用治具と隙間を形成していたと思われる片側の表面両端に、およそ 2 mm 幅の帯状に明瞭な黒色

Fig. 1 Weight change of CrN coating after exposure as a function of exposure time (○: 150 µg-DO/l, ●: 500 µg-DO/l, ■: 1,000 µg-DO/l).

Fig. 2 Secondary electron images of CrN coating surface before and after 1,000 h exposure (a: original, b: 150 µg-DO/l, c: 500 µg-DO/l, d: 1,000 µg-DO/l).

Fig. 3 XPS spectra of CrN coating surface after 1,000 h exposure to demineralized water containing 1,000 $\mu\text{g-DO/l}$, Ar etching time; a) 0, b) 20 s, c) 300 s.

付着物が観察された。どの試験片も蒸留水中で超音波洗浄処理を行うとわずかな量の黒色剝離物を生じた。また、高 DO 条件下で生成した付着物の一部は超音波洗浄処理では容易に脱離せず表面に残留した。

3.2 重量変化

Fig. 1 に示すように、試験片の重量は暴露時間に対しほぼ直線的に減少した。重量減少量は、試験水の DO 濃度に大きく依存し、DO 濃度が高いほど大きかった。

超音波洗浄処理にともなう試験片表面からの剝離物重量は、経時的に増加する傾向にあり、500 $\mu\text{g/DO/l}$ で 1,000 h 暴露した試験片では 0.01 mg/cm^2 、1,000 $\mu\text{g-DO/l}$ で 1,000 h 暴露した試験片では 0.028 mg/cm^2 であった。

3.3 表面性状

Fig. 2 に、試験前の試験片表面と各水準の DO 濃度の高温水に 1,000 時間暴露された試験片表面の二次電子像 (SEI) 写真を示す。暴露前の試験片表面は全体的に平滑で、1 μm 前後、あるいはそれ以下の径を有する粒子とポアが散在していた。暴露後の試験片表面も暴露前と大きな変化はなかったが、500 $\mu\text{g/l}$ 以上の高い DO 濃度では、試験前と比較して試験片表面平滑部の粗さがわずかに増加する傾向にあった。

Fig. 3 に、最も大きな重量減少を示した 1,000 $\mu\text{g/l}$ の DO を含む高温水に、1,000 h 暴露された試験片表面を、Ar で間欠的にエッチングしながら測定して得られた Cr 2p, Ni 1s および O 1s の XPS スペクトルを示す。測定値のチャージシフト量は、C 1s のピーク位置を 285.0 eV として補正した。試験片最表面に Cr_2O_3 に帰属すると思

われるエネルギー位置にピークをもつスペクトルが検出され、同時に CrN に帰属されるエネルギー位置にもピークが存在した。そして、20 s 間のわずかなエッチングにより CrN に帰属するエネルギー位置にのみピークをもつスペクトルが得られるようになったことから、試験片表面に生成した腐食生成物はきわめて薄いと考えられる。DO 濃度が 150 $\mu\text{g/l}$ や 500 $\mu\text{g/l}$ の条件で暴露された試験片表面についての XPS 分析でも同様の結果が得

Fig. 4 Secondary electron image of CrN coating cross section after 1,000 h exposure to demineralized water containing 1,000 $\mu\text{g-DO/l}$.

られている。

Fig. 4 に、上記と同条件で暴露された試験片の断面の SEI 写真を示す。全体的には平滑であるが、コーティング表面部やステンレス鋼基材に黒いくぼみが観察された。コーティング最表面部のくぼみは、Fig. 2 (a) に示した表面や断面観察の結果から、試験前にすでに存在していたと考えられる。また、コーティング内部や母材との境界に腐食された様子はなく、母材のくぼみもそれぞれ独立して存在し表面へ連続的につながった損傷ではなさそうである。したがって、これらのくぼみは腐食に起因するものではなく、試験片からの切り出しや研磨など分析試料作製時についたものと考えられる。コーティング内部にみえる膨れの原因は明確ではないが、コーティングの腐食がわずかであることから、これも腐食に直接起因するものではないと推定される。したがって、コーティング内部および基材との境界には暴露にともなう大きな損傷は発生しなかったと考えられる。

Fig. 5 に、同様に、最も重量減少の大きかった試験片表面の深さ方向の Cr, N, O および Fe の各濃度分布を GDLS によりアノード径 4 mm ϕ で定性分析した結果を示す。O の発光強度測定は、コーティング内部や母材との境界における腐食発生を感知するため、他の元素より高感度で実施した。O の発光強度は最表面で大きく、コーティング内部に向かって急激に減少し、試験片表面に生成した腐食生成物皮膜が薄いことを示している。しかし、測定初期の Cr と N のプロファイルに小さなピークが検出され、また、O が比較的内部まで検出されるなど、各元素のプロファイルは XPS 分析の結果とやや異なる傾向を示した。放電開始直後は測定状態がやや不安定な状況にあるのも要因のひとつと考えられる。一方、コーティング内部における Cr と N の発光強度はほぼ均一で、また、すべての元素の発光強度は基材とコーティングの境界において滑らかに変化するなど、暴露前試

Fig. 5 Depth profiles of Cr, N, O and Fe by GDLS qualitative analysis of CrN coating surface after 1,000 h exposure to demineralized water containing 1,000 µg-DO/l.

験片と同様の分布を示した。コーティング内部に大きな損傷が発生していれば、これらの元素分布にも変化が生じると考えられるので、今回の試験においてはコーティング内部や基材に大きな損傷は発生しなかったと判断される。

以上、試験片平面部を対象とした表面分析の結果を示してきた。いずれの結果も、CrN の腐食が主として全面かつ均一腐食の形態をとって進行したことを示している。しかし、超音波洗浄処理後の 1,000 µg/l の DO で 1,000 h 暴露された試験片の周縁部を詳細に観察したところ、量的にわずかではあったが、Fig. 6 に示すように、コーティングの一部に微小なくぼみが観察された。超音波洗浄処理による試験片表面からの剝離物中にも、微粒子とともにコーティングの一部と思われる薄片が見いだされており、コーティングの一部が剝離した可能性がある。

Fig. 7 に、DO 濃度 1,000 µg/l で 1,000 h 暴露された試験片表面両端部の黒色付着物の SEI 写真を示す。

Fig. 6 Secondary electron image of the small damage of coating surface after 1,000 h exposure to demineralized water containing 1,000 µg-DO/l.

Fig. 7 Secondary electron image of deposit particles on the CrN coating surface after 1,000 h exposure to demineralized water containing 1,000 µg-DO/l.

付着物の分布には濃淡がみられ、写真は濃く見えた部分を撮影したものである。付着物は、 $1\sim3\mu\text{m}$ の大きさの薄いりん片状結晶で、XPS による分析の結果から、Cr の酸化物あるいはオキシ水酸化物と考えられた。この付着粒子の Cr 源としては CrN および試験片固定治具が考えられ、これらの腐食生成物が試験水中に放出されず試験片と治具との隙間部に残留したものと考えられる。

3.4 腐食速度の算出と想定される腐食反応

今回の試験の結果、CrN コーティングは、DO を含む 286°C の高温水中で腐食することが明らかになった。腐食生成物のほとんどは試験水中に溶出したと考えられ、試験片重量は減少した。前報文⁶⁾ で検討した TiN コーティングの場合には、腐食表面に TiO_2 皮膜が形成されて試験片重量は増加しており、同じ窒化物であっても TiN と CrN の腐食挙動にかなり相違があった。CrN コーティング層の剝離は試験片周縁部にごくわずかに発生しただけで、明瞭な局部腐食やコーティング内部の大きな損傷も観察されなかった。このことから、CrN の腐食も TiN と同様、主として全面かつ均一な腐食形態で進行したと考えられる。

今回得られた試験結果は、CrN の重量減少量が DO 濃度に大きく依存することを明瞭に示している。ここで、CrN 試験片の腐食生成物のほとんどは試験水中に溶出するため、試験片の重量減少量は腐食量にはほぼ等しいと考えてよい。ただ、超音波洗浄処理後も表面に黒色粒子が残留した試験片については、腐食量を過小に評価することになる。付着粒子のみをきれいに試験片から除去することはできなかったが、 $1,000\mu\text{g-DO/l}$ で $1,000\text{h}$ 暴露された試験片の一部についてナイフにより付着物を削り取り重量測定を行ったところ、試験片全体の面積に

Fig. 8 Relationship between the corrosion rate of CrN and DO concentration.

Fig. 9 Corrosion rate of TiN (○, ●)⁶⁾ and CrN (■) as a function of DO concentration.

均して $0.02\sim0.03\text{ mg/cm}^2$ に相当する重量減少量が得られた。したがって、付着粒子量を補正しない重量減少量を腐食量としてそのまま使用すると、20% 程度腐食量を小さく見積ることになる。しかし、この程度の相違であれば腐食挙動の評価にそれほど大きな誤差を与えないと判断し、以下では、腐食量と重量減少量を等しいものとして考察を進めた。

CrN の腐食量は暴露時間に対しほぼ直線的に増加しているので、この傾きから腐食速度を求め DO 濃度に対してプロットした。Fig. 8 に示すように、両者の関係は原点を通る直線で表せた。そこで、CrN の腐食速度を R_m 、DO 濃度を C として、

$$R_m = kC \quad (1)$$

のように表すことができ、このときの比例定数 k は、 $3.9 \times 10^{-4} (\text{mg/dm}^2/\text{day})/(\mu\text{g/l})$ と算出される。CrN の腐食速度が DO 濃度に大きく依存することは前報での TiN と同じであるが、Fig. 9 に示すように、腐食速度はおよそ 1 けた小さく、TiN と比較して CrN の耐食性は優れていることが明瞭に示される。

DO を含む高温純水中での CrN の腐食反応に関する報告は見あたらないが、前報における TiN の場合と同様、CrN の腐食にかかわる化学種を H_2O と O_2 であるとし、 H_2O との反応を Si_3N_4 ⁸⁾ TiN ⁷⁾ あるいは ZnN ⁸⁾ など他の窒化物の水熱反応と同様に考えると

が、また O_2 との反応を Si_3N_4 ⁹⁾ や TiN ¹⁰⁾ の高温酸化反応と同じように考えると

がそれぞれ想定される。実際、今回の試験結果において、暴露後の試験片表面には Cr_2O_3 が検出されている。しかし、その生成量がわずかであったことから、DO の

存在した今回の試験条件下では CrN の腐食反応に引き続いて、

に示すような試験水中への Cr_2O_3 の溶解反応が速やかに進行したと考えられる。

ここで、Cr イオンや N_2 、 NH_3 など試験水中に溶出した腐食生成物濃度を知ることができれば、想定した腐食反応の妥当性や寄与の大きさなどについて、さらに詳細な検討を加えることができる。しかし、今回の試験では、 N_2 と NH_3 濃度はいずれも測定できていない。試験ループ中の CrO_4^{2-} 濃度の測定を試みたが、得られた測定値に変動が大きく、定量的な検討はできなかった。したがって、高温純水中における窒化物の腐食反応の詳細は明瞭ではなく、今後も検討される必要がある。ただ、前述のように、CrN の腐食速度は DO 濃度に支配的であるので、(3) 式に示したような O_2 との反応の寄与が大きいと考えられる。したがって、DO は、(4) 式に示したように生成した Cr_2O_3 の再溶解にも大きく関与することもあわせ、高温純水中での CrN の腐食挙動に対し支配的な環境因子であると評価される。

4. 結 論

SUS 304 ステンレス鋼表面にコーティングされた CrN の DO 濃度の異なる 286°C の純水中での耐食性を検討して得られた主な結果は、以下のとおりである。

1) CrN コーティングの腐食は主として全面腐食の形態で進行し、腐食速度は DO 濃度にはほぼ比例して大きくなる。

2) CrN コーティングの腐食生成物のほとんどは試験水中に溶出し、試験片表面に腐食生成物皮膜はほとんど形成されない。

3) CrN コーティングは、同様の手法で製作した

TiN コーティングと比較して良好な耐食性を示す。

謝 辞

本研究は、通商産業省資源エネルギー庁より委託を受けた、技術研究組合原子力用次世代機器開発研究所 (ANERI) の研究の一環として実施したものである。住友金属鉱山株式会社中央研究所の松田史朗氏と川名淳雄氏には、試験片の提供をはじめ、多くの御便宜をいただいた。東京大学工学部システム量子工学科の石樽顕吉教授と名古屋大学工学部物質化学科の河本邦仁教授には、研究の遂行にあたり多くの助言をいただいた。また、試験の実施に当たり石川島検査計測株式会社の宮野征巳氏に御協力をいただいた。深く感謝する次第である。

(Received November 18, 1992)

文 献

- 1) 中東重雄, 鈴木元二, 徳田育三, 山口 諒: 原子力工業, **37** [11] 36 (1991).
- 2) 滝沢貴久男, 福島 誠, 今井八郎: 表面技術, **42** [5] 564 (1991).
- 3) 田口正美, 栗原二郎: 日本金属学会誌, **55** [4] 431 (1991).
- 4) 田口正美, 栗原二郎: 日本金属学会誌, **55** [2] 204 (1991).
- 5) 小野昇一, 熊谷幹郎, 帆足興次: 材料と環境, **41** [6] 385 (1992).
- 6) 吉村昌弘, 加瀬準一郎, 宗宮重行: 窯業協会誌, **94** [1] 129 (1986).
- 7) 吉村昌弘, 早川 信, 宗宮重行: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** [11] 1339 (1989).
- 8) 吉村昌弘, 早川 信, 宗宮重行: 日本セラミックス協会学術論文誌, **96** [2] 193 (1988).
- 9) S. C. Singhal: *J. Mat. Sci.*, **11**, 1135 (1976).
- 10) J. Desmaison, P. Lefort & M. Billy: *Oxid. Met.*, **13** [6] 505 (1979).