

超臨界水環境下における Ni-Cr 合金の耐食性に及ぼす Al および Si の影響

日大生産工 ○星野 和義 日大生産工 朝比奈敏勝
日大生産工 村田 守 日大生産工 日秋 俊彦
日大生産工 辻 智也

1. 緒言

超臨界水(647.5K, 22.0MPa 以上)は優れた有機溶媒特性や電解質特性を持ち、圧力操作により誘電率やイオン積を容易かつ連続的に変化させることができる。これらの特性を利用し、PCB などの有害廃棄物の処理などが検討されている。しかし、超臨界水環境は高温・高圧であると同時に、酸化・加水分解が生じるため装置用材料には過酷な腐食環境となる。このため、超臨界水技術の実用化には超臨界水環境における耐食性と経済性を考慮し、材料作製および選定を行う必要がある。現在、反応容器材料として主に Ni 基合金が用いられているが、組成の違いにより異なる腐食特性を示す。

本実験では、PCB の分解を想定し、超臨界 HCl 雰囲気での Ni-Cr 合金の腐食に及ぼす Al および Si の影響を調べた。

2. 実験方法

供試材は 99.9mass%Ni(以下%とする)、99.9%Cr、99.9%Al および 99.9%Si を用いて、Ni - 20~50%Cr 合金、Ni - 30%Cr - 0~10%Al 合金、および Ni - 30%Cr - 0~10%Al - 1~5%Si 合金を真空溶解炉により 1kg 溶製した。得られた鋳塊より腐食試験用試験片を採取した。試験片の形状は 40mm×20mm×5mm とし、試験片表面はバフ研磨を行い、アセトンにより超音波洗浄した後、腐食試験に供した。

本実験の試験条件を Table 1 に示す。試験溶液は 0.5 および 5.0%HCl を用いた。反応容器は内径φ 38mm、深さ 250mm (内容量: 283cm³) の純 Ti 製とした。温度は設定温度に加熱しておいたサンドバス内に反応容器を埋没させた。圧力は溶液の仕込み量により制御した。腐食後の試験片はアセトンにより超音波洗浄後、重量測定し年間腐食速度を調べた。走査型電子顕微鏡(SEM)、EDAX、X線回折(XRD)により腐食形態の評価も行った。

3. 実験結果および考察

Fig.1 に腐食速度に及ぼす Cr の影響を示す。

0.5%HCl の場合、Cr 含有量が 20%では試験温度の上昇に伴い腐食速度が大きくなったが、Cr 含有量が 25%以上では試験温度の影響は認められず、Cr 含有量が 30%以上では腐食速度は 5.0mm/y 程度となった。

5.0%HCl の場合、超臨界環境となる 643K 以上では Ni-35%Cr 合金および Ni-40%Cr 合金に比べ、Ni-30%Cr 合金の腐食速度は3分の2程度となった。SEM を用いて試験片断面を観察した結果、いずれの試験片でも 0.5~10.0 μm 程度の薄い腐食皮膜が形成されていたが、Cr 含有量と皮膜厚さの相関性は認められなかった。EDAX により腐食皮膜の分析を行った結果、0.5%HCl、5.0%HCl とともに、いずれの Cr 含有量でも Cr の濃化が確認された。XRD により 673K での各試験片の腐食皮膜の同定を行った結果、0.5%HCl ではすべての Cr 含有量で Cr₂O₃ となった。5.0%HCl では、30%Cr の腐食皮膜は Cr₂O₃ の単一層となっていたのに対し、35%Cr および 40%Cr では、NiO と Cr₂O₃ が混在した。超臨界水環境下では NiO に比べ Cr₂O₃ の溶解度が低いことから、0.5%HCl では Cr 含有量の腐食速度への影響が少なく、5.0%HCl では腐食被膜が Cr₂O₃ の単一層となる 30%Cr の腐食速度が最も小さくなったと考えられる。

Fig.2 に Ni-30%Cr 合金の腐食に及ぼす Al 含有量の影響を示す。試験溶液は 5.0%HCl とした。いずれの試験温度でも Al 含有量が 1.5%までは含有量の増加に伴い腐食速度が大きくなったが、Al 含有量が 2%以上では Al 量の増加に伴い腐食速度が小さくなった。しかし、すべての試験温度で Ni-30%Cr 合金に比べ、Ni-30%Cr-Al 合金の腐食速度は大きくなった。SEM により腐食皮膜厚さを測定した結果、

Table 1 Condition for corrosion test.

Temp.(K)	623~673
Pressure(MPa)	40
Time(s)	2.59×10 ⁵

腐食皮膜は673Kでは0%Alが $5.30\mu\text{m}$ 、5%Alが $13.8\mu\text{m}$ となり、Al量の増加に伴い腐食皮膜が厚くなった。EDAXにより腐食皮膜の分析を行った結果、いずれのAl含有量でも試験片表面部はCrの濃化が認められ、Alは存在しなかった。XRDにより腐食被膜の同定を行った結果、いずれのAl含有量でも表面層は Cr_2O_3 の単一層となった。また、Al含有量が3%以上の試験片では、内部に $3\mu\text{m}$ 程度の Al_2O_3 層の生成が認められたが、Al量が増加しても Al_2O_3 層厚さの変化は認められなかった。 Al_2O_3 層の生成により急激に腐食速度は小さくならなかった。しかし、腐食皮膜が Cr_2O_3 の単一層である試験片では内部酸化の発生が認められたが、内部に Al_2O_3 層が生じた試験片では、内部酸化の発生は認められなかった。超臨界反応装置など高温・高圧雰囲気では内部酸化が応力腐食割れ発生の起因となることから、Alを添加し内部酸化の発生を抑制することは安全性の面からも有効であると考えられる。

Fig.3にNi-30%Cr-0, 5, 10%Al-1~5%Si合金の腐食速度に及ぼすSiの影響を示す。試験溶液は

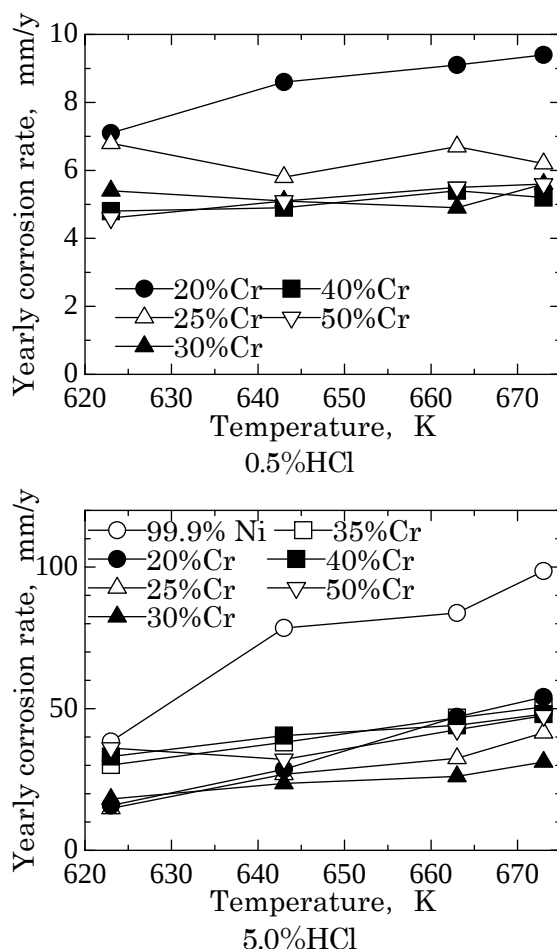


Fig.1 Effect of heating temperatures on corrosion rate in supercritical water of Ni-Cr alloys

5.0%HCl, 試験温度は673Kとした。Al含有量5および10%ではSi含有量の増加に伴い腐食速度が小さくなった。とくに、Si含有量が3%以上になると、Ni-30%Cr合金に比べ腐食速度が小さくなった。しかし、Al含有量0%では、Si含有量の違いによる腐食速度への影響は認められなかった。XRDにより腐食皮膜の同定を行った結果、いずれのAl含有量でも表面層は Cr_2O_3 の単一層となった。また、Al含有量5および10%では、Si含有量の増加に伴い Al_2O_3 層の厚さが増す傾向が認められ、特にNi-30%Cr-10%Al-5%Si合金では、 $6.5\mu\text{m}$ となり0%Siの2倍以上となった。しかし、 Cr_2O_3 層の厚さはいずれのSi含有量でも $2\mu\text{m}$ 程度であり、Si添加による影響は認められなかった。

これらのことより、Ni-Cr合金ではAlのみ添加しても耐食性の向上には繋がらないが、Al, Si双方を添加することにより耐食性を向上させることができると考えられる。

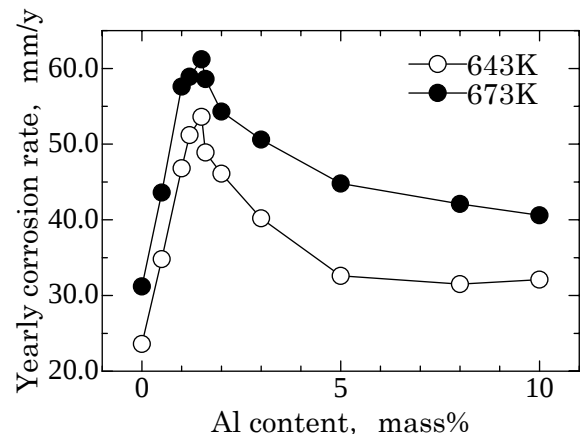


Fig.2 Effect of Al content on corrosion rate of Ni-30%Cr-Al alloys for 5.0% HCl.

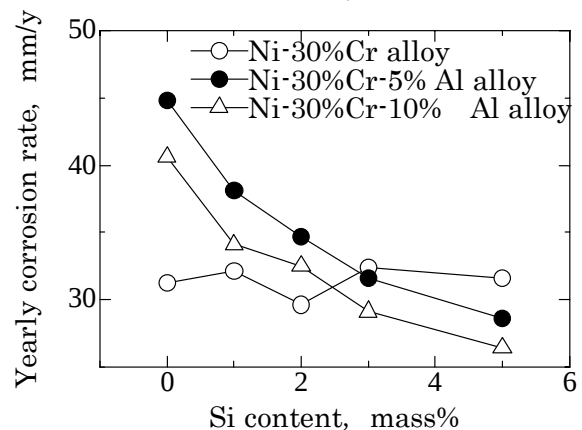


Fig.3 Effect of Si content on corrosion rate of Ni-30%Cr-Al-Si alloys.