

水の高度利用に関する研究

超臨界水環境下での Fe-Cr 基合金の耐食性に及ぼす Al および Mo の影響

星野 和義(機械工学科) 朝比奈敏勝(機械工学科)
村田 守(機械工学科)

1. 緒言

647.5K, 22.0MPa 以上の高温・高圧水を超臨界水という。超臨界水は優れた有機溶媒特性や電解質特性を持つ。また、臨界点以上では誘電率やイオン積を温度あるいは圧力を変化させることにより、容易かつ連続的に変化させることが出来る。これらの特性を利用した超臨界水技術は、PCB などの有害廃棄物の処理、未利用重質油など未利用資源の利用、プラスチック、アスファルトなどの一般廃棄物のリサイクルなどへの利用が検討されている。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有る。

現在、超臨界水酸化用反応容器用材料として渡辺ら¹⁾がハステロイ等の Ni 基合金の腐食試験を行い、腐食速度に及ぼす Cr 含有量の影響を報告している。しかし、Ni 基合金は高価であり、加工性が悪い。このため、Ni 基合金をプラスチックやアスファルトなどの一般廃棄物処理装置へ利用することは経済的に難しく、Ni 基合金に比べ安価な Fe 基合金の利用が検討されている。オーステナイト系ステンレス鋼である SUS316L に関しては、超臨界水環境での腐食試験が行われており、西田ら²⁾により低酸化性および低還元性超臨界水環境での利用可能範囲が示されている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼でも SUS316L と SUS304 では耐腐食に差が認められた³⁾。このことから、Fe 基合金の超臨界水用反応容器への利用するためには、各超臨界水環境での腐食に及ぼす合金元素の影響を考慮する必要がある。

そこで本研究では Fe-Cr 合金の Al, Mo の含有量を変化させ、超臨界水環境での耐食性に及ぼす Al および Mo の影響について調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、電解鉄(99.9mass%Fe, 以下単に%

とする)、99.9%Cr, 99.99%Al および Fe-70%Mo を用いて、Fe-1~30%Al 合金, Fe-5~45%Cr 合金 および Fe-5~35%Mo 合金を真空溶解炉により 1kg 溶製した。得られた鑄塊より腐食試験用試験片を採取した。

試験片の形状は 20mm×20mm×5mm の矩形とし、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。

2.2 実験条件

腐食実験の条件を Table1 に示す。試験にはバッチ式反応容器(SUS316L 製, φ40mm×220mm, 内容量 276cc)を用いた。Fig.1 に本実験装置の概要を示す。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、設定温度となるようにした。また、溶液への溶出物を定量分析する場合のみ、分析結果に与える反応容器の腐食に伴う Fe, Cr, および Mo 溶出の影響を防ぐため、純 Ti 製反応容器(φ38mm×250mm, 内容量: 283cc)を用いた。なお、予備実験の結果、反応容

Table 1 Test conditions.

Temp.(K)	523~723
Pressure(MPa)	30
Time(s)	2.59×10^5

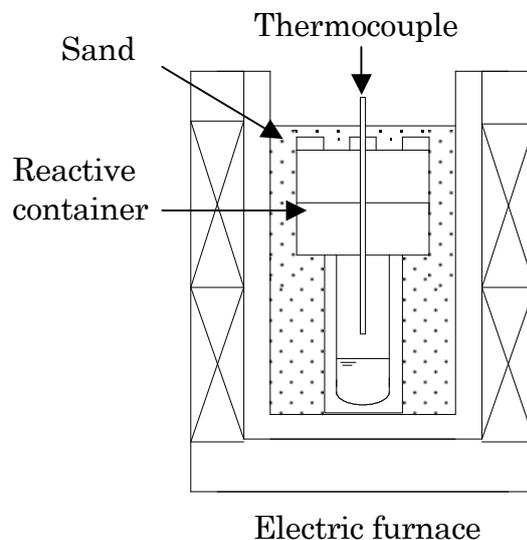


Fig.1 Outline of experiment device.

器材料の違いによる腐食速度および腐食形態の違いは認められなかった。

試験溶液には $\text{H}_2\text{O}_2 0.6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ を用いた。

試験圧力は International Association for the Properties of steam⁴⁾より求めた各温度・圧力条件での水の密度より、反応容器内に入れる溶液量を計算した。

得られた試験片は、アセトンによる超音波洗後、重量測定を行い、(1)式を用いて1年間の腐食速度として推定した。

腐食形態を評価するため走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折(XRD)を行った。また、溶液への各元素の溶出量を調べるため、ICP発光分光分析により試験後の溶液の定性および定量分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 腐食速度に及ぼす Al 含有量の影響

Fig.2 に各試験温度における腐食速度に及ぼす Al 含有量の影響を示す。

いずれの試験温度でも Al 含有量が 3%以上で腐食速度の低下が認められ、20%までは、Al 含有量の加に伴い腐食速度が低下する傾向が認められた。

XRDにより試験温度 673Kでの試験片表面の腐食被膜の X線回折を行った結果、Al 含有量が 2%以下では腐食生成物は Fe_2O_3 であった。また Al 含有量が 3%以上では腐食生成物として Fe_2O_3 および Al_2O_3 であった。

これらのことより、Al を添加することにより、耐食性に優れた Al_2O_3 の保護被膜を得ることが出来るため、腐食速度が低下すると考えられる。

Al 含有量が 25%以上では 20%に比べ腐食速度

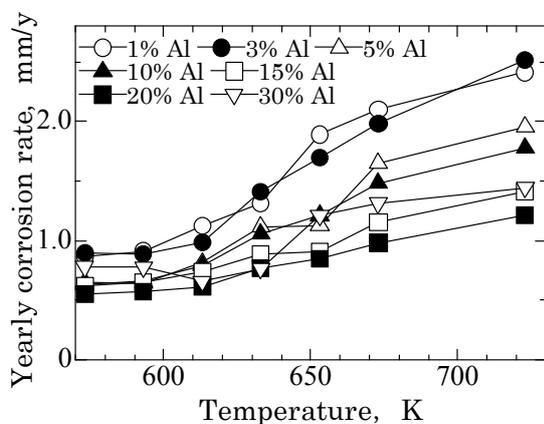


Fig.2 Effect of heating temperature on corrosion rate in supercritical water of Fe-Al alloys.

の増加が認められた。

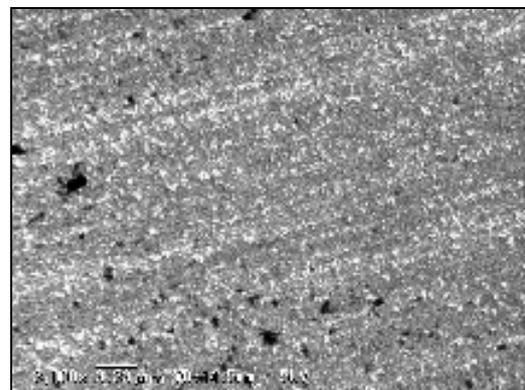
これは Fig.3 に示す SEM 表面観察結果より、Al 含有量 30%では 20%に比べ、大きな塊状の Al_2O_3 の生成が確認された。また、いずれの試験片でも孔食の発生が確認されたが、Al 含有量 30%では Al_2O_3 が脱落した後が孔食となっており、20%に比べ孔食の大きさも大であった。また、30%では粒界腐食も認められた。これらのことより、Al の過剰添加は孔食を促進させるため耐食性を低下させると考えられる。

3.2 腐食速度に及ぼす Cr 含有量の影響

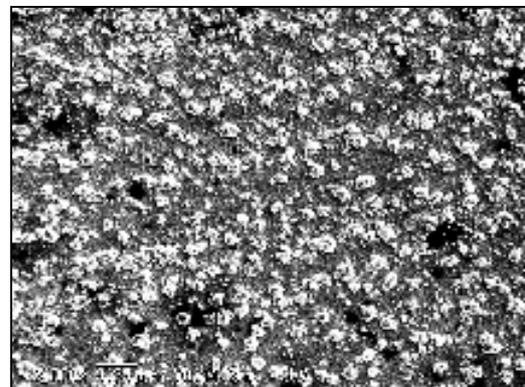
Fig.4 に各試験温度における腐食速度に及ぼす Cr 含有量の影響を示す。

650K以上の範囲では Cr 含有量の増加に伴い腐食速度の減少が認められ、特に超臨界領域である 660K以上の範囲では、Cr 含有量 15%以上では腐食速度が著しく低下した。しかし、Cr 含有量が 15%以上では Cr 含有量の違いによる腐食速度の差は小であった。

XRDにより試験温度 673Kでの試験片表面の腐食被膜の同定を行った結果を Table2 に示す。



Fe-20%Al alloy



Fe-30%Al alloy

Fig.3 SEM photograph of the surface on Fe-Al alloy (673K)

Cr 含有量が 10%以下の試験片では Fe_2O_3 , Cr 含有量が 10~13%の試験片では, Fe_2O_3 およびスピネ型の複酸化物 FeCr_2O_4 が形成され, Cr 含有量が 15%以上の試験片では Cr_2O_3 の単一層となった. 陶らの報告⁵⁾では, 本実験の条件下では Cr は Cr_2O_3 最も安定するとされることから, 腐食被膜が Cr_2O_3 となる Cr 含有量 15%以上の試験片では腐食速度が低下したと考えられる.

腐食の形態は, いずれの試験片でも直径 $5\mu\text{m}$ 程度, 深さ $3\mu\text{m}$ 程度の浅い孔食を伴った全面腐食であった. 一例として Fig.5 に試験温度 673K での Fe-20%Cr の SEM 表面観察結果を示す.

Cr 含有量 15%以上の試験片では亜臨界領域である 633K 付近において過不働態溶解に伴う腐食速度の増加が認められ, Cr 含有量が多いほど 633K 付近での腐食速度が大となった. Fig.6 に Cr 含有量 5, 13, 35 および 45%の各試験温度における試験溶液への Cr 溶出量を示す. また, Fig.7 に Cr 含有量 5, 13, 35 および 45%の各試験温度における試験溶液への Fe 溶出量を示す. 35%および 45%の試験片では 633K で Cr の溶出量が 623K に比べ著しく増加しており, 過不働態溶解に伴う Cr の溶出が確認できた. また, 溶出した

Fe 量はいずれの試験片でも試験温度の上昇に伴い, 緩やかに増加する傾向が認められた. しかし, Cr 含有量 35%および 45%の試験片では, 633K 付近での溶出した Fe 量に急激な増加は認められなかった. このことから, Cr 含有量が少ない場合は過不働態溶解に伴う Cr の減少により, 不働態被膜の形成が困難となるため Fe が溶出し, 腐食速

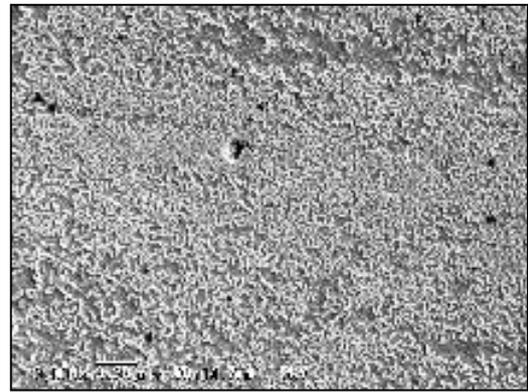


Fig.5 SEM photograph of the surface on Fe-25%Cr alloy (.673K)

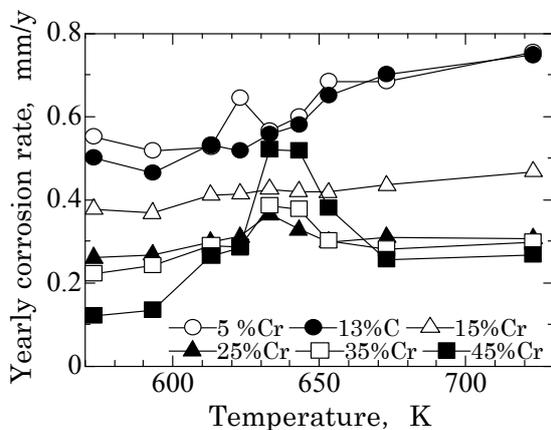


Fig.4 Effect of heating temperature on corrosion rate in supercritical water of Fe-Cr alloys.

Table2 Result of XRD of the surface oxidized layers of Fe-Cr alloys.

Fe-5%Cr	Fe_2O_3
Fe-10%Cr	FeCr_2O_4 , Fe_2O_3
Fe-13%Cr	FeCr_2O_4 , Fe_2O_3
Fe-15%Cr	Cr_2O_3
Fe-25%Cr	Cr_2O_3

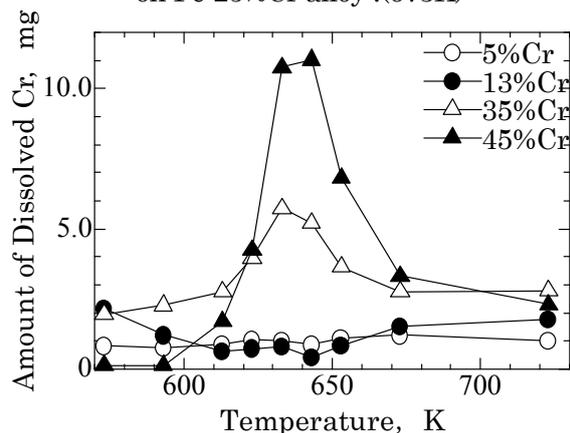


Fig.6 Amount of dissolved Cr in each examination temperature of Fe-Cr alloys.

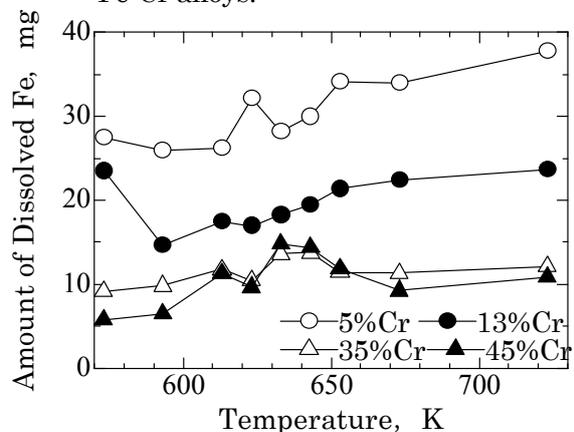


Fig.7 Amount of dissolved Fe in each examination temperature of Fe-Cr alloys.

度が増加する。しかし、Cr含有量が多い場合は過不働態溶解に伴うCr量の減少が633K付近での腐食速度の増加に繋がると考えられる。

Cr含有量30%では653KでのCrの溶出量が673Kに比べ大となった。また、Cr含有量45%では673KまでCr溶出量の増加が認められた。このことよりCr含有量の増加に伴い、過不働態溶解が生じる温度域が高温側に広がる傾向が認められた。

Cr含有量35%以上では、Cr含有量の増加に伴う腐食速度の低下は認められなかった。

これらのことより、本実験条件では、Cr含有量の増加に伴い、過不働態溶解の影響が大となること、および、475℃脆性が生じることから、Cr含有量は35%以下が適切であると考えられる。また、亜臨界の高温域である630K付近で使用する際にはCr含有量が15~25%の範囲が適切であると考えられる。

3.3 腐食速度に及ぼすMo含有量の影響

Fig.8 に各試験温度での腐食速度に及ぼすMo含有量の影響を示す。

いずれの試験片でも、試験温度の上昇に伴い腐食速度の増加が認められ、Mo含有量の増加に伴う腐食速度の低下は認められなかった。また、XRDにより試験片表面の腐食被膜の同定を行った結果、いずれのMo含有量でもFe₂O₃であり、Mo含有量の違いによる腐食被膜の違いは認められなかった。

Mo含有量の多い30%Moおよび35%Moでは試験温度673K以上の範囲で他の試験片より腐食速度が大となった。これは、MoもCrと同様に過不働態溶解を生じやすい元素とされており、

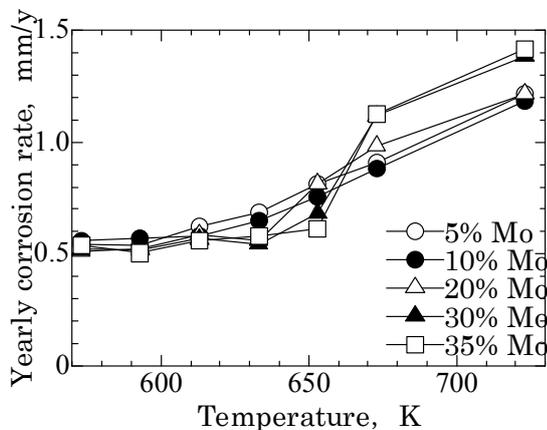
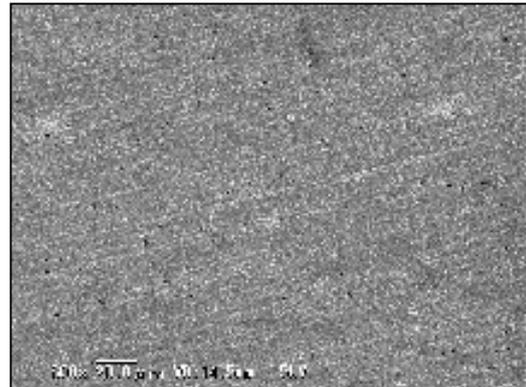


Fig.8 Effect of heating temperature on corrosion rate in supercritical water of Fe-Mo alloys.

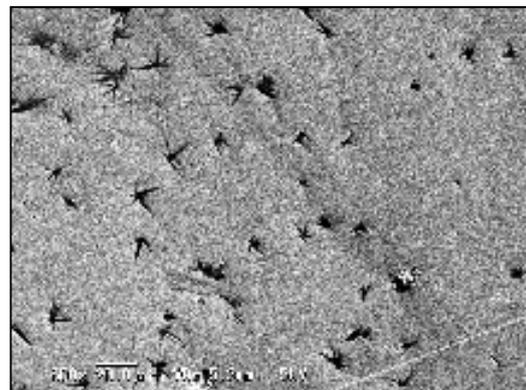
673K以上の温度範囲において過不働態溶解が生じたため、腐食速度が増加したと考えられる。

腐食形態は、いずれのMo含有量でも孔食を伴う全面腐食であった。しかし、孔食の大きさはMo含有量の増加に伴い、小となる傾向が認められた。一例としてFig.9にMo含有量5および30%、試験温度673KでのSEM表面観察結果を示す。

以上のことより、Moを添加することにより局部腐食を軽減させることが出来ると考えられる。



Fe-30%Mo alloy



Fe-5%Mo alloy

Fig.9 SEM photograph of the surface on Fe-Mo alloy (.673K)

参考文献

- 1) Y. Watanabe, K. Shoji, T. Adschiri and K. Sue : Corrosion 2002, (2002) Paper No. 355
- 2) T. Nishita, M. Sakaiharu, R. Fujisawa, Y. Watanabe and Y. Kurata: Zairyo-to-Kankyo 53(2004) 322
- 3) Nakagawa, K. Hoshino, T. Otani, T. Asahina, T. Hiaki, M. Murata and T. Tuji: J.JFS 78 (2006) 181
- 4) J. Phys: Chem. Ref. Date 17(1988) 1988
- 5) K. Sue and K. Arai: Zairyo-to-Kankyo 53(2004) 264