

超臨界水環境における金属材料の腐食

日大生産工(P.D.) 中川 一人 日大生産工 星野 和義
日大生産工 大谷 利勝

1. 緒言

超臨界水(648K, 22MPa 以上)は、液体と同程度の密度でありながら、粘度・拡散係数は気体に近い値を示す¹⁾。また、密度、粘度および誘導電率などの物性値を圧力、温度操作により容易に変化させることができる。これらの特性を利用して、超臨界圧水冷却原子炉、超臨界水酸化やナノサイズ金属酸化粒子の水熱合成などが、実用化を視野に入れた研究が進められている。また、ダイオキシンが発生するため燃焼処理が困難である PCB などの処理にも利用されようとしている²⁾。これらの研究では、反応場が酸・アルカリおよび塩が共存した場合、装置の腐食が問題となり、装置腐食の防止および高耐食材料の開発が必要となる。

現在、建築廃材の処理およびリサイクルに超臨界水の利用が試みられているが、装置用材料として用いられる Hastelloy、Inconel 等の Ni 基合金は高価であるため、経済的な問題が生じている。また、超臨界水環境では、Hastelloy などでも十分な耐食性を示さない場合がある。

そこで本研究では、超臨界水環境での各種金属材料の腐食挙動を調べるとともに、超臨界水装置用材料として、Hastelloy などと比べ安価なステンレス鋼の超臨界水環境での腐食について調べた。

Table 1 Test conditions.

Temp.(K)	523 ~ 873
Pressure(MPa)	20 ~ 50
Time(hr)	1 ~ 168

2. 実験方法

Table 1 に本実験の実験条件を示す。なお、本実験ではバッチ式の実験装置(内容量: 65cm³)を用い、試験片は 5 × 5 × 5mm とした。なお、673K、30MPa での純水の量は、22.96g である。

供試材には 99.9%Al、99.9%Mg、99.9%Fe、99.9%Ni、99.9%Cr および SUS316L を用いた。

腐食速度は(1)式を用いた。

Yearly corrosion rate (mm/y)

$$= \left[365(\text{day}) \times 24(\text{hrs}) \times \text{Weight loss}(\text{mg}) \right] / \left[\text{Density}(\text{Mg}/\text{m}^3) \times \text{Surface area}(\text{m}^2) \times \text{Time}(\text{hr}) \times 1000 \right] \cdots (1)$$

塩化ビニルなどを分解した際に生じる塩酸による耐食性を評価するため、塩酸濃度 10ppm~5mass% の超臨界水雰囲気での耐食試験も行った。

3. 実験結果および考察

3.1 金属材料の腐食

Table 2 に各金属材料の超臨界水腐食試験結果を示す。なお、圧力は 30MPa で一定とし、試験時間は 48hr とした。

99.9%Al では、亜臨界領域の 523K でも加水分解が生じていた。また、673K を境に反応生成物が AlOOH から Al₂O₃ への変化が認められた。

99.9%Mg では、99.9%Al と同様に 523K で分解が生じたが、反応生成物は MgO の一種類であった。

99.9%Fe では、温度の上昇に伴い、腐食速度の増加が認められた。

99.9%Ni では、99.9%Fe と同様に、温度の上昇に伴い、腐食速度の増加が認められた。

99.9%Cr では、亜臨界の高温域である 623K で腐食速度が最大となる。その後、723K で腐食速度は最小となり、723K 以上では温度の上昇に伴い、腐食速度の増加が認められた。

これは、超臨界水雰囲気における 99.9%Cr の腐食形態が、酸化のみではなく過不動態溶解である。これより、Cr の過不動態溶解は 623K 付近で生じやすいと考える。また、Cr を含むステンレス鋼でも同様の傾向が認められたことから、Cr を含むステンレス鋼の 623K 付近での使用は困難であると考えられる。

3.2 塩酸雰囲気での耐食試験結果

Fig.1 に SUS316L 材の 623K, 30Mp, 72hr, 塩酸雰囲気での腐食試験結果を示す。

塩酸の濃度が 0.1~1.0%未満の範囲では、腐食速度は 3.0mm/y 前後で推移し、塩酸濃度の増加に伴う腐食速度の上昇は認められなかった。しかし、塩酸濃度が 1.0%以上では急速に腐食が進み、5.0%では腐食速度が 25.0mm/y に達した。また、塩酸濃度 1.0%未満では、反応生成物が Fe_2O_3 であったのに対し、1.0%以上では Fe_2O_3 に加え $FeCl_2$ の発生も認められた。

この結果より、塩酸濃度の違いにより、腐食形態が異なると考える。

また、塩酸濃度が 10ppm での実験結果でも、腐食速度が純水の 0.15mm/y に比べ、0.85mm/y と上昇する傾向が認められた。このことより、廃棄物処理などに超臨界水を利用する際、純水ではなく水道水を用いた場合、微量の塩素により装置寿命を縮める可能性が考えられる。

Table 2 Corrosion of Metal in SCW Environments.

Material	Temp. at Reaction Starting (K)	Reaction Products
Al	523	$AlOOH$ (523K ~ 673K) Al_2O_3 (673K ~ 873K)
Mg	523	MgO
Fe	623	Fe_3O_4
Ni	673	$Ni(OH)_2$
Cr	623	Cr_2O_3

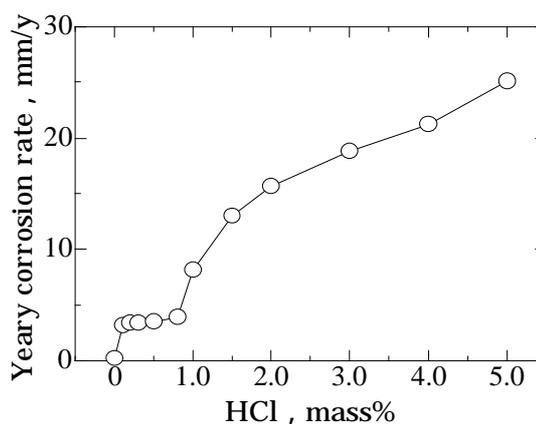


Fig.1 Effect of HCl concentration on the corrosion concentration of SUS316L.

4. 結言

- 1) Cr を含むステンレス鋼では、加熱温度 623K で過不動態溶解により急速に腐食が進行した。
- 2) 塩酸雰囲気での超臨界水環境では、塩酸濃度の増加に伴い腐食速度の増加が認められた。
- 3) 超臨界水環境では、微量の塩素であっても、腐食速度が増大した。

5. 参考文献

- 1) The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, 895, Sendai, Japan(1997)
- 2) T.IWAMORI and A SUZUKI, J.Mater. Sci.Soc.Jap., 40, 101(2003)