

# 超臨界水環境での SUS316L の耐食性

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 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  
東大 塩谷 義

## 1. 緒言

超臨界水(648K, 22MPa 以上)は, 優れた有機溶媒特性と電解質溶媒特性を持つ. この特性を利用して, ナノサイズ金属酸化物粒子の水熱合成や加水分解によるポリマーからモノマーの回収などの研究が行われている.

しかし, 超臨界水はすべての有機物に対して反応し, 金属材料も酸化・溶解する. 従って, 実用化を考えると反応容器の寿命が問題となる. また, 実用化には安価で大型の反応容器が必要となる. 現在, 反応容器用材料として用いられている Ni 基合金は高価であり, 塩酸雰囲気では十分な耐食性を示さない. そこで, Ni 基合金に比べ安価で加工性が優れているオーステナイト系ステンレス鋼が反応容器用材料として検討されている. しかし, オーステナイト系ステンレス鋼は, Cr の過不動態溶解など特定の条件下での著しく腐食するため, 超臨界水環境での十分な耐食性が認められなかった.

そこで, 本研究ではオーステナイト系ステンレス鋼の中でも, 耐粒界腐食および耐応力腐食割れに優れた SUS316L に窒化を行い, 超臨界水環境での耐食性を調べた.

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

試験片は 10mm × 10mm, 窒化はプラズマ窒化法で行い, 処理条件は温度 843.5K, 時間  $1.44 \times 10^4$ s, 真空度  $10^{-4}$  Pa, 導入ガス H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1 とした. 得られた試験片の断面を画像処理した結果, 平均窒化層厚さは約 50 μm であった. また, 窒化層をマイクロピッカー

硬さ試験機で調べた結果, 10 点の平均窒化層硬さは 685HV0.1 であった. 試験片をアセトンで超音波洗浄を行った後, 腐食試験を行った.

### 2.2 実験条件

本実験の試験条件を Table1 に示す. 溶液には, 超臨界環境での酸化反応を促進するため, 2mass%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を用いた. また, 塩酸濃度 10ppm~5mass%の超臨界水環境での腐食試験も行った.

実験装置は, 抵抗型電気炉内に設置した内径 100 × 250mm の SUS304 製容器内に 5 号けい砂を入れ, この砂入容器内に反応容器を設置し, 所定の温度まで加熱した. 反応容器は SUS316L 製パイプ(内径 17.4mm 肉厚 4mm, 長さ 220mm, 内容量  $5.23 \times 10^{-5}$ m<sup>3</sup>)の両端にパイプ継手キャップを取り付け, 温度測定は挿入した K 型熱電対によって行った. また, 加熱開始から試験温度までの到達時間は約  $2.4 \times 10^2$ s であった.

溶液の封入量は International Association for the Properties of steam<sup>1)</sup>の水の密度の温度と圧力の依存性より, 試験温度, 圧力, 試験容器の内容量より決定した. なお, 試験温度 673K, 試験圧力 30MPa の場合, 比容積は  $2.83 \times 10^{-3}$ (m<sup>3</sup>/kg)であり, 溶液の封入量は  $52.3 \times 10^{-5}$  (m<sup>3</sup>)/  $2.83 \times 10^{-6}$  (m<sup>3</sup>/kg)= $1.848 \times 10^{-2}$  kg となる.

腐食速度は試験片を試験前後にアセトンで

Table 1 Condition for corrosion test.

|               |   |
|---------------|---|
| Temp.(K)      | 523 ~ 873                                 |
| Pressure(MPa) | 30,35                                     |
| Time(s)       | $2.569 \times 10^5 \sim 5.22 \times 10^5$ |

Corrosion Resistivity of Nitrided of SUS316L in Supercritical Water Environments

Kazuto NAKAGAWA, Kazuyoshi HOSHINO, Toshikatsu ASAHINA

Mamoru MURATA, Toshihiko HIAKI, Tomoya TSUJI, Tadashi SHIOYA

超音波洗浄後，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．

年間腐食速度 (mm/y)

$$= [ 365(\text{日}) \times 24(\text{時間}) \times 3600(\text{秒}) \times \text{重量減少量}(\text{kg}) ] / [ \text{密度}(\text{kg}/\text{m}^3) \times \text{試験片表面積}(\text{m}^2) \times \text{試験時間}(\text{s}) \times 1000 ] \cdots (1)$$

### 3. 試験結果および考察

Fig.1 に試験圧力 35MPa，試験時間  $2.592 \times 10^5\text{s}$  の場合の腐食試験結果を示す．

窒化した試験片は，窒化なしの試験片に比べすべての試験温度において，腐食速度は小となった．また，623K 付近で生じる Cr の過不動態溶解も軽減された．これは窒化した試験片を X 線回折した結果，窒化層に  $\text{Cr}_2\text{N}$  を生成していた．このことより，不動態皮膜中に緻密な保護性の酸化物 - 窒化物が形成し<sup>2,3)</sup>，この酸化物 - 窒化物が不動態被膜の溶解を軽減し，耐食性が向上したと考えられる．また，窒化層硬さも 673K，40MPa， $5.184 \times 10^5\text{s}$  の試験後では 670HV0.1 であり，試験前の 685HV0.1 と比較し大きな変化はなく，超臨界水による窒化層の劣化は認められなかった．このことより，窒化を行うことにより，SUS316L の超臨界水環境での耐食性を向上させることができると考えられる．

SUS316L ではすべての試験温度で腐食形態が全面腐食であったのに対し，窒化した試験片では亜臨界域である 553K 付近から 623K まで粒界腐食が認められた．また，試験時間の増加に伴い粒界腐食は減少し，腐食形態は全面腐食へと移行した．これは，窒化した試験片では，腐食の初期段階として粒界腐食が生じ，その後，全面腐食へ移行したと考えられる．

Fig.2 に試験温度 623K，試験圧力 30MPa，試験時間  $2.592 \times 10^5\text{s}$  とした場合の腐食速度に及ぼす塩酸濃度の影響を示す．

塩酸濃度 0.8mass% 以下では，窒化なしの試験片は腐食速度が約 5.0mm/y となったのに対し，窒化した試験片では腐食速度は 0.5mm/y 以下となり耐食性の向上が認められた．これは，窒化した試験片では窒化層内の窒素が融出し，

局所的な PH の低下を緩和するためと考えられる．しかし，1.5mass%以上の塩酸濃度では十分な耐食性は認められず，SUS316L と同程度となった．これは，窒化層は約  $50\mu\text{m}$  であるため，1.5mass%以上では腐食速度が大となり，試験時間中に窒化層が溶解してしまうこと，および，窒化層は不動態被膜のように再生しないため，腐食速度が SUS316L と同程度となったと考えられる．

以上のことより，0.8mass%以下の塩酸濃度であれば，窒化により耐食性を向上させることができる．

### 参考文献

- 1) J.Phys : Chem.Ref.Date 17(1988) 1988
- 2) S.D.Chyou and H.C.Shin:Corrosion 47(1991) 31
- 3) Y.C.Lu and M.B.Ives:Corrosion Sci. 33(1987) 31

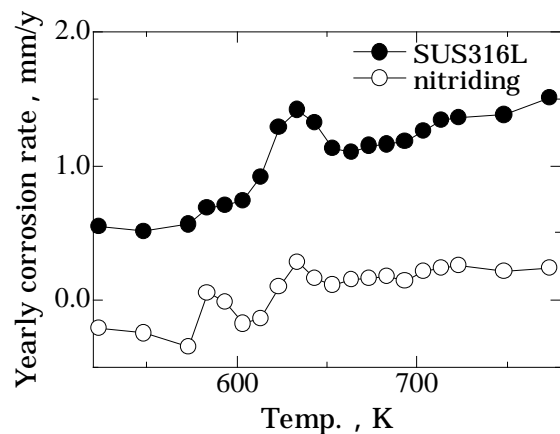


Fig.1 Corrosion rate of surface treated specimens in supercritical water.

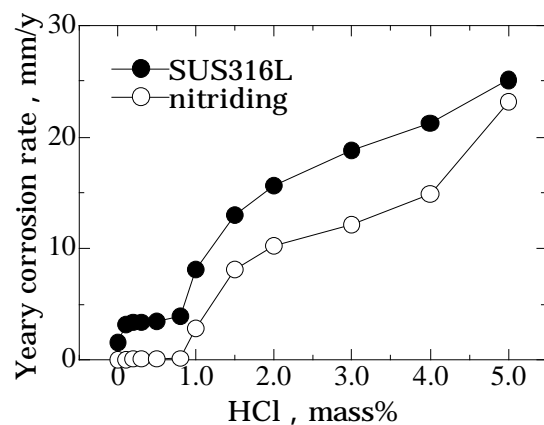


Fig.2 Effect of HCl concentration on corrosion rate.