

超臨界水による金属腐食シミュレータ

日大生産工(院) 堀江 良浩 日大生産工(研) 中川 一人
日大生産工 西 恭一 日大生産工 星野 和義

1 緒言

近年, ダイオキシンや PCB などの有害廃棄物を処理することによる有毒物質の排出が問題となっており, その解決策として超臨界水を用いて水と無機質に分解する超臨界水酸化(SCWO)による処理が検討されている¹⁾. 超臨界水とは臨界点(647[K], 22[MPa])を超えた状態の水のことを言い, 特徴として液体に近い密度で気体のように粘度が低く拡散性が高く, 分解能が非常に高い. この高い分解能により難分解性の有害廃棄物を分解することができる. しかし, 超臨界水は有害廃棄物だけでなく超臨界水用容器や誘導パイプの金属を腐食, 溶解させてしまうことが問題になっている²⁾.

そこで本研究では, 様々な金属, 合金の容器やパイプの使用限度をシミュレータで得ることを目的とする.

2 腐食のメカニズム

2.1 概要

腐食とは, 化学的作用により物体の外見や機能が損なわれることで, 特に金属は表面に錆ができて形状や強度が損なわれる現象である. 腐食の進行は金属の場合, 酸化還元反応により金属表面が電子を失ってイオン化して金属面から脱落していくことで進行し, 脱落していったイオンは水や酸素により腐食生成物となり金属表面に蓄積する.

2.2 腐食の傾向

文献 3)によると, 腐食による面積あたりの重量変化は, 時間に応じてほぼ放物線を描く変化を生じることである. そこで公表されたグラフより最小二乗法を用いて表した二次の近似式を以下に示す.

$$t=0.16526 \times W(\text{oxide})^2 + 0.20755 \times W(\text{oxide}) - 0.73621 \quad \dots(1)$$

$$t=0.00801 \times W(\text{net})^2 - 2.47265 \times W(\text{net}) - 4.69745 \quad \dots(2)$$

$$t=0.21598 \times W(\text{ox})^2 - 1.22917 \times W(\text{ox}) - 2.78591 \quad \dots(3)$$

$$W = W(\text{oxide}) + W(\text{net}) \quad \dots(4)$$

$$W(\text{diss}) = W(\text{net}) - W(\text{ox}) \quad \dots(5)$$

ここで t は超臨界水に金属を露出した時間[h], W は酸化皮膜を取り除く前の重量変化[g/m²], $W(\text{net})$ は酸化皮膜を取り除いた後の重量変化[g/m²], $W(\text{oxide})$ は酸化皮膜の重量[g/m²], $W(\text{ox})$ は酸化による重量変化[g/m²], $W(\text{diss})$ は溶解による重量変化[g/m²]である. なおこれをグラフ化すると Fig.1 のようになる. Fig.1 より $W(\text{net})$ と $W(\text{ox})$ にほとんど差がなく, $W(\text{diss})$ が微小であることがわかる. また $W(\text{oxide})$ が大きいので全体としての W は, 増加していることがわかる. これより腐食の傾向として溶解より腐食の進行が速いことがわかる.

3 腐食・溶解シミュレータ

3.1 セル・オートマトン

セル・オートマトン²⁾とは, 有限次元の格子と単純なルールからなる計算モデルである. 各セルには有限個の内部状態があり, あるセルの時刻 t における内部状態は, 近接しているセルの時刻 $t-1$ の内部状態によって決定される. 個々のセルの結果は単純であるが, 複数のセルが集合した場合に得られる全体的な結果は複雑なものとなる. 例えば, 二次元のセル・オートマトンで有名なライフゲームではそれぞれのセルに三つのルールと白と黒の内部状態があるだけで自身と近接するセルにより変化のパターンが 2 の 9 乗 = 512 個ある. このように生命現象といった複雑な現象の結果を得ることもできる.

Metallic Corrosion Simulator with Supercritical Water

Kazuhiro HORIE, Kazuto NAKAGAWA, Yasukazu NISHI and Kazuyoshi HOSHINO

3.2 腐食のルール

セルとしては、金属セル、腐食セル、超臨界水セルの三つがあり、金属が超臨界水中にあるという条件で、超臨界水セルに接している金属セルは時間によって腐食セルとなり、最終的に超臨界水セルに変化、つまり溶解した状態となるルールを与える。さらに、金属セルの一边のみ超臨界水セルに接しているときの腐食速度を1とすると、腐食の進行により超臨界水セルに接する辺が二辺、三辺と増えるにつれ、腐食速度も二倍、三倍となるルール、そして超臨界水にはゆらぎがあるので腐食速度にランダム値を与える。

3.3 シミュレーション例

Sun Microsystems 社が開発した Java 言語 (J2SDK1.4.2_08) を用いて構築した二次元版腐食・溶解シミュレータによるシミュレーション例を Fig.2(a), (b) に示す。Fig.2(a)は初期状態を表し、描画領域の一边に250個のセルが並んでおり、金属セル248個の周りに超臨界水セルが996個配置されている。Fig.2(b)ではある程度腐食が進んでいる状態を示しており、黒いセルが腐食セルを表している。これより腐食、溶解している金属の断面の変化が視覚的にわかる。

4 結言

本報告では、文献 3)より得られた近似式、グラフと金属板を超臨界水中に入れた場合の腐食・溶解シミュレータについて述べた。今後、まず文献 3)による結果を本シミュレータによる再現を試みる。さらに、実際に腐食実験を行い、得られたデータからシミュレータの改良を行う。なお、本報告では割愛したが、三次元版シミュレータの改良も同時進行する。

[謝辞] 本研究は、平成 17 年度学術フロンティア推進事業共同研究プロジェクトの一部として行われた。

参考文献

- 1) <http://www.ihi.co.jp/ihi/products/plants/rinkaisui.html>
- 2) 倉田良明, 孫明淑, 「超臨界水装置用材料の腐食問題」, 高圧力の科学と技術 Vol.11, (2001), No.4
- 3) N.Hara, S.Tanaka and K.Sugimoto, "CORROSION BEHAVIOR CONSTITUENT METALS OF SAINLESS ALLOYS IN SCWO ENVIRONMENTS", CORROSION2001, (2001), Paper No.01365
- 4) <http://notepc100s.seesaa.net/article/2188896.html>

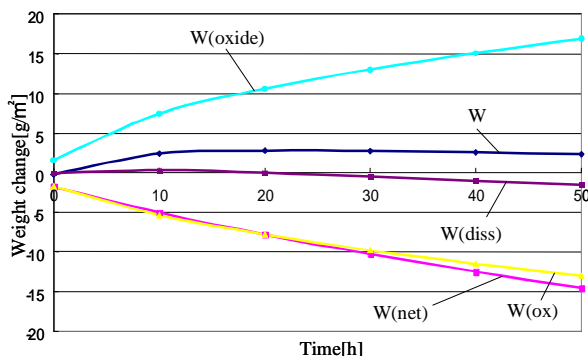
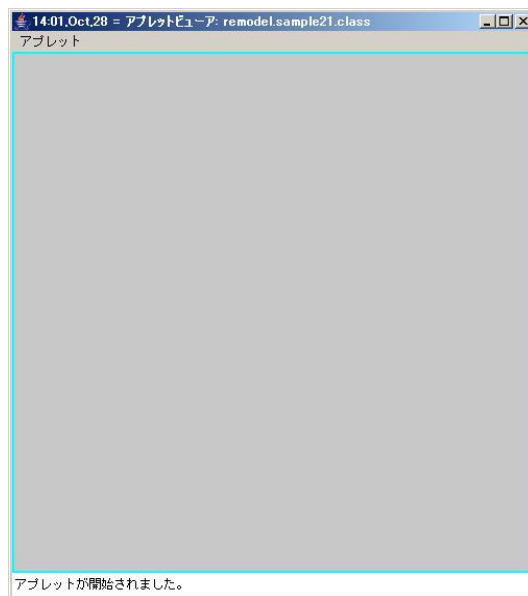
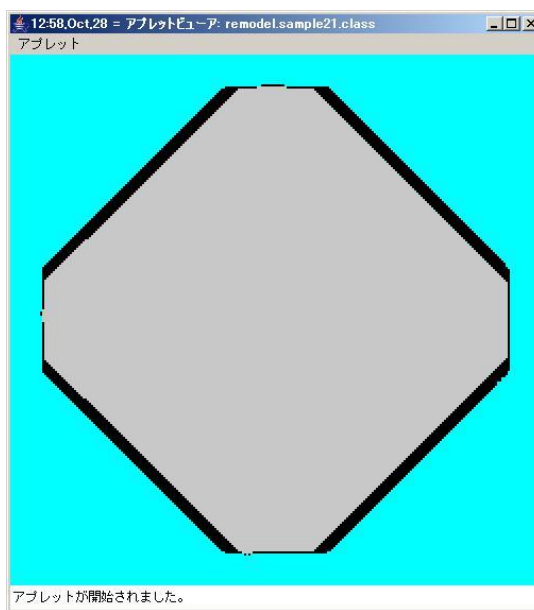


Fig.1 Weight change concerning corrosion and melt



(a) Initial condition



(b) Example of corrosion and melt simulation

Fig.2 2Dsimulator