

# 超臨界水環境での SUS316L の腐食に及ぼす Cr, Mo の影響

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有し,液体に近い密度を持ちながら,気体に近い粘性,拡散係数を持つ.また,圧力および温度を操作することにより,誘電率,イオン積などの物性値を連続的に変化させ,任意値にすることができる<sup>1)</sup>.この特性を利用して,通常の燃焼処理では分解が困難である PCB を無害な CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O に分解することが可能な超臨界水の利用が試みられている<sup>2)</sup>.現在,使用済みアスファルトから骨材の再生や建築廃材のリサイクルなど,一般廃棄物にも超臨界水の利用が試みられている.

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,加工性が劣る.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は著しく腐食するため,超臨界水環境では十分な耐食性が認められなかった<sup>3)</sup>.

そこで,本研究では,超臨界水反応容器用オーステナイト系ステンレス鋼の作製を目的とし,オーステナイト系ステンレス鋼である SUS316L の超臨界水環境での耐食性に及ぼす Cr および Mo 量の影響について調べた.

## 2. 実験方法

反応容器は内径 40mm, 深さ 220mm (内容量: 276cm<sup>3</sup>) の SUS316L 製のバッチ式を用いた.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,設定温度となるようにした.本試験の条件を Table 1 に示す.なお,試験時間は昇温時間を除いた設定温度での保持時間とした.

試料は SUS316L, 99.9mass%Cr, Fe-70mass%Mo 合金(以下 mass 略)を用いて真空溶解により SUS316L の Cr 量および Mo 量をそれぞれ 18~35% および 3~30% とした.得られた試料より 20mm × 20mm × 5mm の試験片を作製した.溶液には,超臨界環境での酸化反応を促進するため,2%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を用いた.

また,溶液の封入量は試験温度,圧力,試験容器の内容量より決定した.たとえば,試験温度 673K,試験圧力 30MPa の場合,溶液の仕込み量は 99.4cm<sup>3</sup> となる.なお,水の密度は International Association for the Properties of steam<sup>4)</sup>より求めた.試験後,試料の重量変化より(1)式を用いて,腐食速度を推定した.

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

Table 1 Test conditions.

Temp.(K)	573 ~ 753
Pressure(MPa)	30
Time(hr)	48

Effect of Cr and Mo Content on Corrosion of SUS316L in Super Critical Water Environments

Kazuto NAKAGAWA, Kazuyoshi HOSHINO, Toshikatsu ASAHINA

Mamoru MURATA, Toshihiko HIAKI Tomoya TSUJI and Tadashi SHIOYA

### 3.実験結果および考察

Fig.1 に腐食速度に及ぼす Cr 量の影響を示す．試験温度 620K 以下の範囲では Cr 量が 25%までは Cr 量の増加に伴い腐食速度の低下が認められた．しかし, Cr 量 25%, 30%および 35%の腐食速度に顕著な差は認められなかった．これは, 表面腐食層を X 線回折により同定した結果, Cr 量が 25%以上では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主な酸化層として形成されていたのに対し, SUS316L および Cr 量 20%では複酸化物である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ耐食性の劣る FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が形成されていた．

このことから, 酸化に対して保護性の有る Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単一層が形成される Cr 量 25%までは Cr 量の増加に伴い腐食速度は小となった．しかし, 25%以上ではいずれの Cr 量でも最外層酸化物が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となるため腐食速度に顕著な差が認められなかったと考えられる．また, 試験温度 700K 以上では Cr 量の増加に伴う腐食速度の減少が顕著であった．このことより 700K 以上の高温酸化では Cr 量の増加は酸化反応を抑制すると考えられる．

いずれの試料でも 640K 付近で Cr の過不動態溶解に伴う腐食速度の増加が認められた．特に, Cr 量 30mass%および 35mass%で過不動態溶解に伴う腐食速度の増加が顕著となり 630K ~ 690K の範囲でも過不動態溶解による腐食速度の増加が認められた．

これらのことより Cr 量の増加は超臨界水環境での酸化反応の抑制には効果を示す．しかし, 過不動態溶解を促進させるため, 過剰な添加は耐食性の低下に繋がると考えられる．

Fig.2 に腐食速度に及ぼす Mo 量の影響を示す．試験温度が 640K 以下の範囲では Mo 量 20%までは Mo 量の増加に伴う腐食速度の低下が顕著であった．しかし, Mo 量が 25%以上では Mo 量の増加に伴う腐食速度の低下はあまり認められなかった．また, Mo 量の増加に伴い 640K 付近に生じる Cr の過不動態溶解が緩和された．しかし, Mo 量が 20mass%以上では Cr の場合と同様に 700K 付近で Mo の過不動態溶解による腐食速度の増加が顕著と

なり, 試験温度 690K 以上では Mo 量の増加に伴い腐食速度が大となる傾向が認められた．

以上のことより Cr 同様に, Mo の添加は過不動態溶解を促進させるため, 過剰な添加は耐食性の低下に繋がると考えられる．

### 参考文献

- 1) T.Sako: J.Jpn.Soc.Mech.Eng.100 (1997) 24
- 2) K.Hatakeda, Y.Ikushima, S.Ito and N.Saito : ChamLett (1997) 245
- 3) K.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

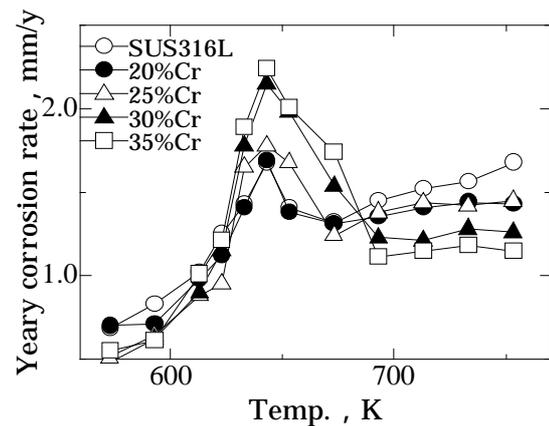


Fig.1 Effect of Cr content on corrosion of SUS316L in super critical water Environments.

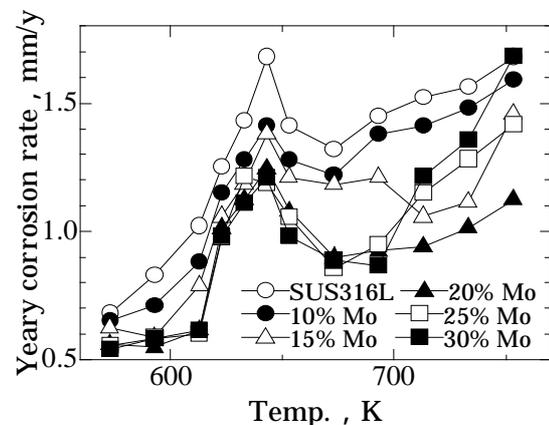


Fig.2 Effect of Mo content on corrosion of SUS316L in super critical water Environments.