## 超臨界水環境下での Ni-Cr 合金の腐食に及ぼす Fe, Mo および Al の影響

日

和義	星野	日大生産工	一人	)中川	て生産工(P.D.)(	大
守	村田	日大生産工	条敏勝	朝比刻	日大生産工	
習也	辻 眷	日大生産工	俊彦	日秋	日大生産工	
義	塩谷	日大生産工				

## 1.緒言

超臨界水(647.5K, 22.0MPa 以上)は優れた有 機溶媒特性や電解質特性を持つ<sup>1)</sup>. また,温度 や圧力操作により反応の平衡や速度の制御を行 うことが可能であるため,新たな水熱合成反応 場として期待されている<sup>2)</sup>. これらの特性を利 用し, PCB などの有害廃棄物の処理などが検 討されている<sup>3)</sup>.

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 行う必要がある.現在,反応容器材料として主 に Ni 基合金が用いられているが,組成の違い により異なる腐食特性を示す.

本実験では、Ni-Cr 合金に Mo,Fe および Al を添加して超臨界水環境での耐食性について調 べることを目的とした.

### 2.実験方法

供試材は 99.9mass%Ni(以下%とする), 99.9%Cr, 99.9%Al, 99.9%Fe, 99.9%Fe, 99.9%Si および Fe - 75%Mo 合金を用いて Ni-30~40%Cr - 0~20%Fe 合金, Ni - 30~ 40%Cr - 0~25%Mo - 5%Fe 合金および Ni - 30 ~40%Cr - 0~10%Al 合金を真空溶解炉により 1kg 溶製した.得られた鋳塊より腐食試験用試 験片を採取した.試験片の形状は 40mm× 20mm×5mm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. 本実験の試験条件を Table 1 に示す. 試験溶 液には PCB の分解を想定し, 0.5 および 5.0%HClを用いた. Fig.1 に本実験装置の概略 を示す.反応容器は内径 \$ 38mm, 深さ 250mm (内容量:283cm<sup>3</sup>)の純 Ti 製とした. 温度は 設定温度に加熱しておいたサンドバス内に反応 容器を埋没させた. また, 圧力は溶液の仕込み 量により制御した. 得られた試験片はアセトン により超音波洗浄後, 重量測定し年間腐食速度 を求めた. 走査型電子顕微鏡(SEM), EDAX, X線回折(XRD)により腐食形態の評価も行った. また, ICP 発光分光分析により溶液中への各合 金元素の溶出量を調べた.



# Electric furnace Fig.1 Outline of experiment device.

Table 1 Condition for corrosion test.

Temp.(K)	$623 \sim 673$
Pressure(MPa)	40
Time(s)	$2.59  imes 10^5$

Effect of Fe, Mo and Al Content on Corrosion in Super Critical Water Environments of Ni–Cr Alloy

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.2 に 0.5%HCl および 5.0%HCl での Ni-30~40%Cr-0~20%Fe 合金の腐食速度に 及ぼす Fe の影響を示す...試験温度 673K とし た.

0.5%HCl では Ni-30%Cr-Fe 合金, Ni-40%Cr-Fe 合金ともに Fe 含有量の増加に伴 い腐食速度は大きくなり、特に Fe 含有量が 7% 以上では急激に腐食速度が大きくなった. XRD による腐食被膜の同定を行った結果, Fe 含有量 が 5%以下では腐食被膜は Cr2O3の単一層とな ったが、Fe 含有量が 7%以上では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が認められた. 超臨界水環境下で は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の腐食被膜は脆弱であ るため、Fe含有量が7%以上では腐食速度が急 激に大きくなったと考えられる.

5.0%HCl では、いずれの Cr 含有量でも Fe 量の増加に伴い腐食速度が大きくなったすべて の試験片で腐食被膜は Cr2O3 の単一層となり, Fe, Niを含む腐食生成物は認められなかった.

Ni-30%Cr-Fe 合金, Ni-40%Cr-Fe 合金とも に 5.0%HCl では Fe 含有量 0%に比べ 20%では 腐食速度が 1.5 倍程度となった.しかし 0.5%HCl では Fe 含有量 0%に比べ腐食速度は 10 倍となった. このことより, 5.0%HCl 雰囲 気に比べ 0.5%HCl 雰囲気の方が耐食性に及ぼ す Fe の影響が大きいと考えられる.

**Fig.3** に Ni-30%Cr-0~25%Mo-5%Fe 合金お よびNi-40%Cr-0~25%Mo-5%Fe合金の腐食速 度に及ぼす Moの影響を示す. 試験温度は 673K, 試験溶液は 5.0% HCl とした.

Ni-30%Cr-Mo-5%Fe 合金, Ni-40%Cr-%Mo-5%Fe 合金ともに Mo 含有量 15%までは Mo 増 加に伴い腐食速度は低下し,特にMo含有量5% までは腐食速度の低下が顕著であった.SEM に より表面観察を行った結果、いずれの試験片で も孔食および粒界腐食を伴う全面腐食であった が、Mo 含有量の増加に伴い、孔食の発生数は 少なくなり, 径も小さくなった. 1 例として, **Fig.4** に Ni-30%Cr-5%Mo-5%Fe 合金および Ni-30%Cr-15%Mo-5%Fe 合金のSEM 表面観察 結果を示す. 5%Moでは孔食の長さは 3 µ m 程 度であったのに対し、15%Moでは孔食長さは1

μ m 以下となった. Mo 含有量 20%以上では, Mo 含有量の増加に伴い、腐食速度が大きくな った. 腐食被膜の同定を行った結果, 30%Cr では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単一層, 40%Cr では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およ





 $\overline{10}$ 

 $\overline{20}$ 

20

10 0 び NiO となっており, Mo を含む酸化物の生成 は認められなかった.また, Mo の試験溶液へ の溶出量を測定した結果, Mo 含有量の増加に 伴い, Mo の溶出量が多くなる傾向が認められ た.このことより, Ni-Cr 合金に Mo を添加す ると,部分腐食を抑制することができ耐食性が 向上するが,過剰な添加は耐食性の低下に繋が ると考えられる.

**Fig.5** に Ni-30%Cr-0~10%Al 合金および Ni-40%Cr-0~10%Al 合金の腐食速度に及ぼす Al の影響を示す. 試験温度は 673K, 試験溶液 は 5.0%HCl とした.

Ni-30%, Ni-40%Cr ともに Al 含有量が 3% まで添加量の増加に伴い腐食速度は大きくなっ たが, 5%以上では添加量の増加に伴い腐食速度 は小さくなった.また,すべての試験片で, Al 含有量 0%に比べ腐食速度は大きくなった.試 験溶液への Al の溶出量を測定した結果, Al 含 有量が 3%までは Al 含有量の増加に伴い, Al の溶出量は増加したが, 5%以上では横這いとなった.

腐食被膜の同定を行った結果、すべての試験 片で最表面層は Cr2O3 の単一層となっており, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成は認められなかった.しかし,試 験片の断面方向より XRD 腐食被膜の同定およ び EDAX による成分分析結果より,表面から1  $\mu$ m程度までは $Cr_2O_3$ の単一層であったが、腐 食層の内部は  $Cr_2O_3$  と  $Al_2O_3$ の混合層となり, Ni および Ni 酸化物は認められなかった. 1例 として Fig.6 に Ni-30%Cr-5%Al.合金の EDAX による分析結果を示す.また, Fig.7 に示すよ うにAl含有量0%では一部に内部酸化の発生が 認められたが、Al を添加した試験片では、内部 酸化の発生は認められなかった. 内部酸化は応 力腐食割れの1つの起因となるため、安全の面 において Al の微量添加は有効であると考えら れる.

**Fig.8**にNi - 30%Cr - 0, 5, 10%Al - 1~5%Si 合金の腐食速度に及ぼすSiの影響を示す. 試験 温度は 673K,試験溶液は 5.0%HCl とした.

Al 含有量 5 および 10%では Si 含有量の増加 に伴い腐食速度が小さくなり, Si 含有量が 3% 以上では, Ni-30%Cr 合金に比べ腐食速度が小



(a) 5%Mo alloy





Fig.4 SEM photograph of the surface on Ni-30%Cr-Mo-5%Fe alloys.



さくなった.しかし, Al 含有量 0%では, Si 含 有量の違いによる腐食速度への影響は認められ なかった.腐食被膜の同定を行った結果, Al 含有量 5 および 10%では, Si 含有量の増加に伴 い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚さが増す傾向が認められ,特に Ni - 30%Cr - 10%Al - 5%Si 合金では, 6.5μm となり 0%Si の 2 倍以上となった. しかし, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚さはいずれの Si 含有量でも  $2\mu$  m 程度であり, Si 添加による影響は認められなか った.

これらのことより, Ni-Cr 合金では Al のみ添 加しても耐食性の向上には繋がらないが, Al, Si 双方を添加することにより耐食性を向上さ せることができると考えられる.

## 結言

- Ni-Cr-Fe合金では、Fe含有量の増加に伴い、 腐食速度は増加した. 5.0%HCl に比べ
  0.5%HClの方が腐食速度に及ぼす Feの影響 は顕著であった.
- 2) Ni-Cr-Mo-Fe 合金では, Mo 添加により孔食 などの部分腐食が軽減された.しかし, 過剰 な添加は Mo 溶出量の増加に繋がり, 耐食性 を低下させた.
- Ni-Cr-Al 合金では、Al を添加することによ り Cr2O3 と Al2O3 の腐食被膜を得ることが でき、内部酸化は抑制されたが、腐食速度は 大きくなった。
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を厚くすることができ、耐食性が向上した.

### 参考文献

1)荒井康彦:超臨界流体のすべて(株式会社テク ノシステム)(2002)131

2) K.Sue, M.Suzuki and K.Arai: Journal of the



Fig.6 Concentration profiles of O,Cr,Ni, and Al measured by EDAX of Ni-30%Cr-5%Al.

Society of Inorganic Materials Japan12 (2005) 429

3)T.Iwamori and A.Suzuki: Journal of the Society of Materials Science, Japan 40(2003) 101



(a) 0% Al alloy



(b) 0.5% Al alloy Fig.7 Cross-sectional SEM photograph of Ni-30%Cr-Al alloys.



rate of Ni-Cr-Al-Si alloys.