

平成21年 5月 8日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360346
 研究課題名（和文） 溶解度ベース・コンセプトによる高温水環境中耐食性予測チャートの提案と有効性検証
 研究課題名（英文） A new concept for predicting corrosion resistance of alloys in high-temperature water environments based on oxide solubility
 研究代表者
 渡辺 豊（WATANABE YUTAKA）
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：10260415

研究成果の概要：酸・塩などを含有する広範囲の高温高压水、すなわち、任意の温度・圧力、反応環境（pH、溶存化学種）における各種金属材料の耐食性を室温物性値のみを用いて予測する手法を提案・開発した。金属表面に形成される酸化皮膜の溶解度に着目して、溶解度の推算値と温度を両軸とする耐食性（腐食速度）予測チャートを考案し、その妥当性を検証するとともに実用性を検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食、高温水、酸化皮膜、溶解度、ニッケル基合金、ステンレス鋼、超臨界水、誘電率

1. 研究開始当初の背景

反応場としての高温高压の亜臨界・超臨界水は、有機系廃棄物分解、化学原料抽出・回収、材料合成など広範な工学応用が期待されているが、その実現のためには反応容器の腐食制御と防食設計が克服すべき最大の技術課題であると認識されている。液相および超臨界の高温高压水を反応場として利用するための化学プロセスに関する研究に比べ、反応容器構造材料の環境助長劣化に関する研究は立ち後れている。世界的にみても、米国・マサチューセッツ工科大学グループ、ドイツ・カールスルーエを中心とするグループ、我が国では産総研超臨界水流体研究センタ

ーおよび東北大グループなどの限られた研究機関が取り組んでいるのみであり、その多くは、特定の限られた環境条件—既存耐食合金の組み合わせについて各論的に腐食挙動を調査しているに過ぎない。

従来、高温高压水を利用した化学プロセス等における耐食設計は、環境側因子が極めて多岐にわたるにもかかわらず実測データが限られているために、模擬環境あるいは加速条件での膨大なスクリーニング試験に頼らざるを得なかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、『酸、塩基、塩などを含

有する広範囲の高温高压水、すなわち、任意の温度・圧力、反応環境 (pH、溶存化学種)、酸化剤/還元剤濃度において各種金属材料の耐食性を室温物性値のみを用いて予測する手法を提案・開発し、実用化を図るための耐食性予測チャートを構築する』ことにある。これは、全体構想の最終目的である『金属表面に形成される酸化皮膜の溶解度に基づいた統一的考え方により、普遍性と実用性の高い腐食速度予測手法を開発し、従来腐食データあるいは経験値の無い条件領域での耐食性予測に工学的拠り所を与える』ことに対する基盤を与えるものである。

3. 研究の方法

下記の手順に従って研究を進めた。

(1) 方法論の確立： 室温物性値のみを用いた高温高压水中での金属酸化物溶解度の推算とそれに基づいた耐食性予測手法を開発

① 任意の温度、圧力、反応環境 (pH、溶存化学種) における、イオン解離平衡および酸化反応平衡の推算に基づいて、金属酸化物の溶解度を予測する手法を開発する (塩酸中での Fe の溶解度推算例を図 1 に示す)。さらに、その推算手法を用いて、広範な温度・圧力・水質条件を対象として、各環境下での Fe, Ni, Cr, Mo などの平衡酸化物の溶解度を室温物性値から予測する。

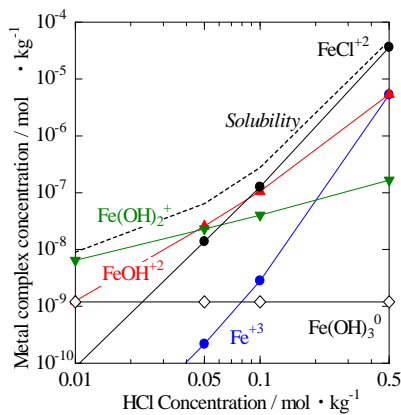


図 1 塩酸中での Fe 溶解度の推算例 (塩酸濃度依存性)

- ② 広範な高温高压水環境条件下で物質の溶解度を精度良く測定する磁気浮遊天秤式システムを開発し、性能評価を行う。さらに、①で予測対象とした環境条件のうちの代表的な条件において、Fe, Cr など代表的な合金成分元素について、酸化物溶解度を実測する。
- (2) 合金への適用と予測チャート作成： 実用合金系へ方法論を拡張するとともに、耐食性予測チャート (腐食速度参照線図) として整理する。

- ① 予測対象とした環境条件のうちの代表的な条件において、Cr, Mo および一部 Ta 含有量が系統的に異なる Fe 基および Ni 基合金を用意し、腐食速度を実験的に評価する。
- ② 代表的な環境-材料の組み合わせについて、X線マイクロアナライザー、X線回折などを用いて、環境中で形成された皮膜の成分および構造の分析を行う。

(3) 実プラント・プロセスへの適用性検討： 実プラントの環境条件を入力値として酸化物溶解度を推算し、その出力を耐食性予測チャート上にプロットすることができる。例えば、リアクタ上流から下流部までの変化を軌跡として例示したものが図 2 である。このようにして予測された結果 (腐食速度および最大腐食位置) をプラント等での腐食損傷の実測値あるいは経験値と対比することにより、本手法の適用性を評価する。

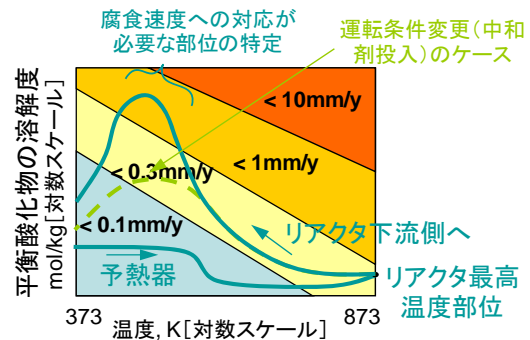


図 2 耐食性予測チャート上にプロットされた実プラント環境条件軌跡

4. 研究成果

得られた成果を列記すると下記の通りである。

- (1) 任意の温度、圧力、反応環境 (pH、溶存化学種) における、イオン解離平衡および反応平衡の推算に基づいて、金属酸化物の溶解度を予測する手法の開発と改良を行い、その推算手法を用いて、広範な温度・圧力・水質条件を対象として、各環境下で耐食性を担う酸化物の溶解度が室温物性値から予測された。
- (2) 高温高压水環境条件下で物質の溶解度を精度良く測定する磁気浮遊天秤式システムならびにイオン濃度オンライン分析を用いて、代表的な合金成分酸化物についての溶解度が実測・評価された。
- (3) 温度ならびに密度をシステムティックに変えた代表的な超臨界および亜臨界水環境条件において、Cr, Mo および一部 Ta 含有量が系統的に異なる Fe 基および Ni 基合金について、腐食速度の実験的評価を行い、系統的な腐食速度実測データを得た。

(4) 実測された合金の腐食速度と(1)で推算、検証された主要金属酸化物の溶解度との相関性に基づき、耐食性予測精度を評価し、傾向を予測する上で有効であることを確認した。この結果に基づいて、Ni, Cr, Feを主成分とする耐食合金について耐食性予測チャートを作成した。

(5) 上記(3)の腐食試験において合金上に形成された酸化皮膜について、組成、結晶構造、微視組織を分析・評価し、耐食性発現に寄与する皮膜に関する知見を得た。

(6) 本研究によって得られた高温水環境での腐食に関する評価データ、皮膜情報などの知見を中心に関連データを網羅したデータベースを構築した。

本研究では、Cr含有量が約15%~44%にわたるNi基あるいはFe基のオーステナイト系耐食合金について、耐食性予測チャートの作成と評価を試みた。ここでは腐食データの多い酸環境中でのAlloy625を中心に成果を記述する。腐食速度を整理するためには、平衡論パラメータである溶解度に速度論パラメータである温度を組み合わせた平面上にデータを整理する方法を試みた。図3は300°C以上の塩酸環境での腐食速度の実測値を、クロム酸化物 Cr_2O_3 の溶解度推算値と温度の平面上に記入したものである。四角の中の数値が腐食速度(mm/y)である。ここで縦軸に Cr_2O_3 の溶解度を用いた理由は、この種の合金の耐食性は Cr_2O_3 を主成分とする皮膜によってもたらされるためである。図3によれば、同じ温度条件では溶解度が高い条件下で明らかに腐食速度が高く、一方、酸化物溶解度が同じ場合には、高温側で腐食速度が高いことがわかり、この2パラメータによって広い条件範囲において腐食速度の傾向が予測できると判断される。図3では実測腐食データに基づいて腐食速度の範囲が色分けされており、この領域分けに従えば、実験データ不在領域の腐食速度予測が可能となる。

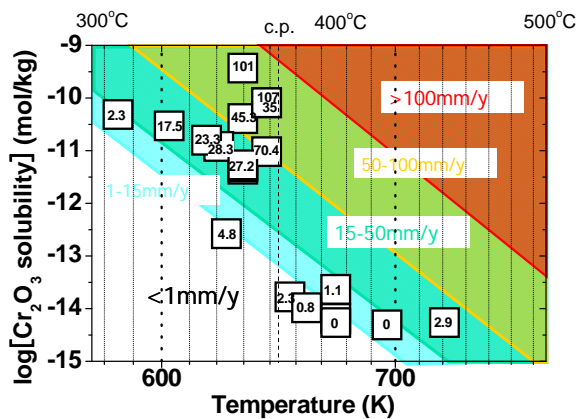


図3 試験温度と Cr_2O_3 溶解度による腐食速度の整理と腐食速度予測マップ：Alloy 625 - HCl 環境系, 300°C以上

同様の手法で、HCl 環境中 Alloy G30 の腐食速度を同種平面上で整理し、腐食速度予測を行った結果を図4に示す。データ点数は充分ではないが、Alloy G30 についても酸化物溶解度と温度をパラメータに取ることで腐食速度の傾向が予測可能と判断される。G30はAlloy 625に比べて腐食速度が低いことがわかる。これは、最も耐食性に寄与すると考えられるCr含有量が約10wt%ほど高いためと考えられる。

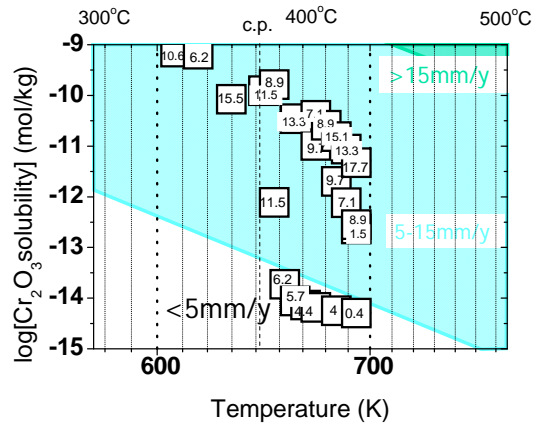


図4 試験温度と Cr_2O_3 溶解度による腐食速度の整理と腐食速度予測マップ：Alloy G30 - HCl 環境系, 300°C以上

同様の作業を H_2SO_4 環境下のAlloy 625についても実施した結果、高温比較的低下下での二相分離により硫酸濃厚相が形成されたと推定されるケースで腐食速度予測が大きく外れたが、それを除けば、Ni基合金-HCl環境系と同様に、酸化物溶解度と温度をパラメータとした腐食速度予測マップ作成が可能と考えられた。さらに、HClと H_2SO_4 環境での結果を併せてプロットしたものが図5である。全く別種の環境でのデータが混在しているにもかかわらず、酸化物溶解度と温度の2軸による腐食速度傾向の予測が成立することが示唆された。

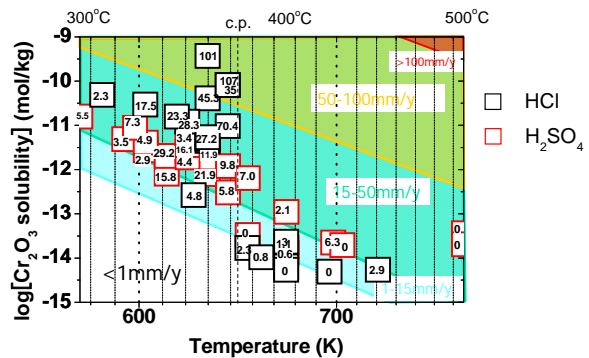


図5 試験温度と Cr_2O_3 溶解度による腐食速度の整理と腐食速度予測マップ：Alloy 625 - HCl 環境系および H_2SO_4 系, 300°C以上

実プロセス環境における酸化物溶解度も推算可能である。プラント各部位での環境条件下で推算された溶解度の軌跡を、腐食速度予測マップ上に記載すれば、実プロセスにおけるプラント各部位の腐食速度が予測できることになる。一例として、PCB 分解プロセスにおいて想定される環境（最高温度 450°C, 30MPa, HCl 濃度 0.02~0.1mol/kg）でのプロセス上流部から下流部にかけての温度-Cr₂O₃ 溶解度軌跡を Alloy 625 の腐食速度予測マップ上に描いたものが図 6 である。最も腐食速度が大きくなるのは臨界温度近傍であることが予測される。この予測結果はこれまでに経験された腐食損傷事例あるいは試験結果と合致するものである。この様に、腐食が最も厳しくなる部位の特定ならびにそこでの腐食速度の半定量予測が可能となる。これは、プラントのシステム設計上あるいは保守管理上、重要な情報であり、一方では、腐食抑制の視点からのプロセス条件の設定にも寄与すると考えられる。

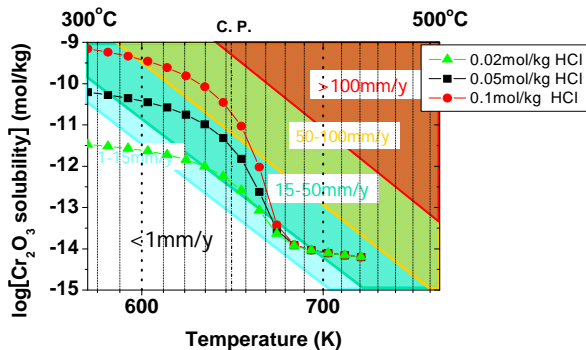


図 6 HCl 環境下 Alloy 625 腐食マップ上に描かれた PCB 酸化処理プロセスにおける Cr₂O₃ 溶解度-温度の軌跡（酸化分解条件 450°C, 30MPa, 分解後の HCl 濃度 0.02~0.1mol/kg）

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 4 件）

- ① Y. Daigo, Y. Watanabe, and K. Sue, Corrosion Mitigation in Supercritical Water with Chromium Ion, CORROSION, 63 (2007), 1085-1093. 査読有り
- ② Y. Daigo, Y. Watanabe, and K. Sue, Effect of Chromium Ion from Autoclave Material on Corrosion Behavior of Ni Base Alloys in Supercritical Water, CORROSION, 63 (2007), 277-284. 査読有り
- ③ Yutaka Watanabe, Kiwamu Sue, Yuzo Daigo, Yoshiaki Kurata, Oxide

Solubility-Based Prediction of Corrosion Rate of Ni Base Alloys in Supercritical and Sub-Critical Water, Proceedings of 1st International Conference CORROSION AND MATERIAL PROTECTION (CD-ROM), Prague, October 1-4, (2007), 1-6. 査読無し

- ④ Yuzo Daigo, Yutaka Watanabe, Katsuo Sugahara, Takeshi Isobe, Corrosion Resistance of Ni Base Alloys in Supercritical Water Containing Sulfuric Acid : Dependencies on Alloying Elements, CORROSION2007 (CD-ROM), Paper No.07413, (2007), 1-13. 査読有り

〔学会発表〕（計 7 件）

- ① 渡辺 豊, 阿部博志, 陶 究, 千葉大輔, 酸化物溶解度に基づいた超臨界および亜臨界水環境中腐食傾向の予測と課題, 平成 20 年度腐食防食協会東北支部講演会, 2009 年 3 月 9 日, 仙台
- ② 千葉大輔, 渡辺 豊, 陶 究, 超臨界水及び亜臨界水環境における耐食合金の腐食傾向の予測法, 日本機械学会東北支部第 43 回講演会, 2008 年 3 月 15 日, 仙台
- ③ Yutaka Watanabe, Corrosion and Cracking of Alloys in Supercritical Water, International Symposium on Energy related Materials, November 13, 2007, Mumbai, India. (招待講演)
- ④ Yutaka Watanabe, Environmentally Assisted Cracking of Alloys at Temperatures near and above the Critical Temperature of Water, International Corrosion Engineering Conference 2007, May 20-24, 2007, Seoul, Korea. (基調講演)
- ⑤ 太期雄三, 渡辺 豊, 菅原克生, 磯部 毅, 硫酸含有超臨界水環境での Ni 基合金の腐食速度と皮膜の特徴-Cr 含有量の効果, 第 53 回材料と環境討論会, 2006 年 9 月 27 日, 秋田

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 豊 (WATANABE YUTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10260415

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

陶 究 (SUE KIWAMU)

産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・研究員

研究者番号：60333845

原 信義 (HARA NOBUYOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40111257

小川 和洋 (OGAWA KAZUHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50312616