

氏名	つちや ゆ み こ 土屋由美子		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成18年3月24日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻		
学位論文題目	超臨界および亜臨界水中における Fe 基, Ni 基および Ti 基耐食合金の腐食特性に関する研究		
指導教員	東北大学教授 原 信義		
論文審査委員	主査 東北大学教授 原 信義	東北大学教授 山村 力	
	東北大学教授 粉川 博之		

論文内容要旨

第1章 緒言

超臨界水は、温度および圧力を少し変えるだけで水の物性値が大きく変化する流体であるため、物質の溶解、分解、合成等への利用が期待されている。特に、近年のエネルギーおよび環境問題への対応の観点から、超臨界圧水冷却炉 (SCWR) および有機廃棄物の分解処理 (SCWO) への利用は非常に重要である。しかし、高温高压であること、SCWO 分解処理を行うと高濃度の腐食性化学種を発生すること、金属材料の腐食挙動に関する知見が少ないことなどから、装置材料選定が難しく、実用化が困難とされてきた。

そこで、本研究では、SCWR および SCWO の水環境において、構造材料である鉄 (Fe) 基合金、ニッケル (Ni) 基合金およびチタン (Ti) 合金の腐食挙動について検討し、その腐食メカニズムについて考察することを目的とした。

第2章 超臨界および亜臨界純水中における全面腐食

SCWR の冷却水環境である亜臨界および超臨界純水中における Fe 基合金および Ni 基合金の全面腐食特性を検討するために、浸食試験を行った。図1に Fe 基合金および Ni 基合金の平均質量損失速度の温度依存性を示す。温度 290°C、圧力 9MPa、

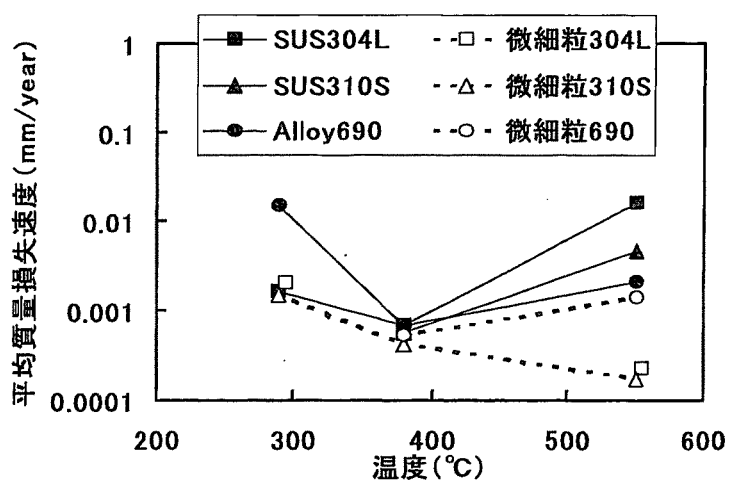


図1 Fe 基合金および Ni 基合金の平均質量損失速度の温度依存性

溶存酸素濃度(DO)8ppmの条件下においてはNi基合金よりもFe基合金の耐食性が良く、温度380°C、圧力25MPa、DO8ppmの条件下ではほぼ同程度の耐食性、温度550°C、圧力25MPa、DO8ppmの条件下においてはFe基合金よりもNi基合金の方が良好な耐食性を示した。また、超臨界水中の腐食は、酸化および溶出の両方が関与する腐食であり、水蒸気酸化における腐食と同等ではないことが分かった。一方、本研究では結晶粒径を微細化したステンレス鋼についてその耐食性について評価しており、温度290°Cおよび380°Cでは通常粒径材とほぼ同じ耐食性を示したが、温度550°Cでは通常粒径材よりも良好な耐食性を示し、特にFe基合金については、通常粒径材よりも平均質量損失速度が1/30~1/70まで低下することがわかった。耐食性が向上するメカニズムは水蒸気酸化時の微細化効果と同様に、Crの粒界拡散による酸化皮膜への濃縮によるものと推定された。

第3章 超臨界および亜臨界純水中における応力腐食割れ

亜臨界および超臨界純水中におけるFe基合金およびNi基合金のSCC特性について検討するために低歪速度引張(Slow Strain Rate Tensile: SSRT)試験を行った。試験条件は、温度290°C~550°C、圧力25MPa、歪速度 4×10^{-7} または 4×10^{-6} /s、DO8ppmとした。

図2にFe基合金およびNi基合金のIGSCC破面率および水の誘電率の温度依存性を示す。図より、鋭敏化SUS304のIGSCC感受性は温度上昇とともに低下し、超臨界域では発生し難いことが分かった。この変化は図に示した水の誘電率の変化とほぼ同じ傾向を示しており、水の物性変化による電気化学的作用の働き難さがSCC進展を抑制していると推定される。他の材料のIGSCC感受性は超臨界および亜臨界水中いずれも低いことが分かった。

図3にSSRT試験後のFe基合金およびNi基合金の金属組織写真を示す。温度550°Cの超臨界水中SSRT試験後、Fe基合金およびNi基合金の側面に微小き裂が発生し、それに加えてFe基合金の破断面近傍の試験片内部にはボイド状の割れが発生したのが認められた。温度、酸素濃度および歪速度による微小き裂の発生傾向を調べたところ、環境の酸素濃度や不純物の影響を受けるが、その進展速度は遅いことが分かつ

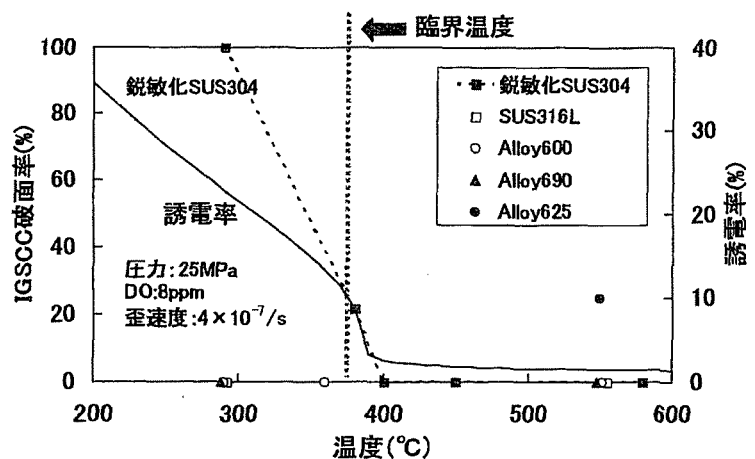


図2 Fe基合金およびNi基合金のIGSCC破面率および水の誘電率の温度依存性

た。また、材料内部のボイド割れは歪速度の低下により発生する傾向を持つことから、クリープ割れと考えられた。

以上の結果より、超臨界水中における SCC は、局部腐食、皮膜破壊および粒界すべりによって発生するが、水の物性の変化によって電気化学的作用が働き難くなるため、その進展性は低いことが分かった。

第4章 超臨界水酸化環境における全面腐食

原子力プラントから排出される有機廃棄物の超臨界水酸化 (SCWO) 環境における全面腐食について検討するために、塩酸および硫酸を添加した SCWO 環境下において浸漬試験を行った。

図4に HCl および H₂SO₄ 溶液中における各材料の質量変化量を示す。図より、SUS316L、H-C276 合金および Alloy600 よりも Au、Pt、Ta および Ti の方が質量変化量は小さく耐食性が良いことが分かり、酸化剤の添加は、腐食を促進することが分かった。また、Ta、Ti および Ti-0.2Pd 合金は HCl 溶液中より、H₂SO₄ 溶液中のほうが腐食しやすいことが分かった。Ta および Ti の耐食性が SCWO 条件下において良好なのは、電位・pH 図より、熱力学的に安定な化学種が、それぞれ、Ta₂O₅ または TiO₂ であるため、酸化皮膜が形成しやすいためと推定された。

以上の結果より、廃樹脂分解用 SCWO 反応容器の接液材料として、Ti または Ti-0.2Pd 合金の適用性が高く年間腐食量の点から耐用性があると見なされた。

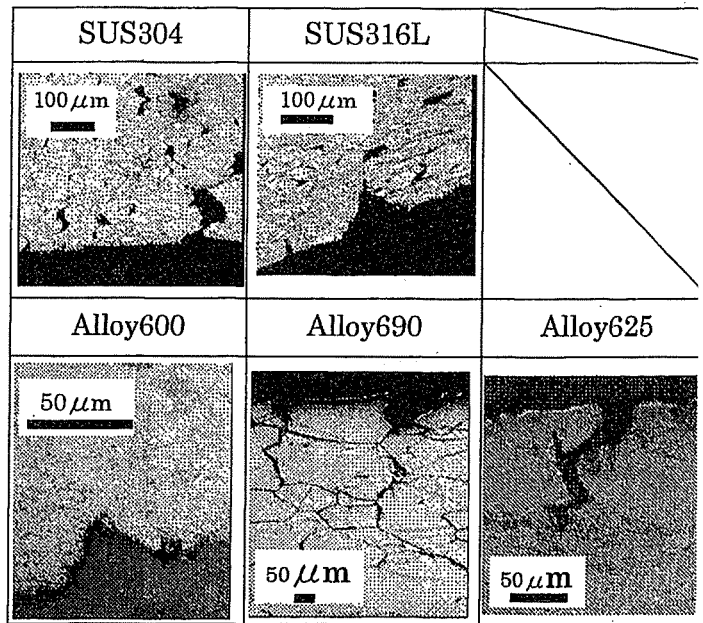


図3 SSRT 試験後の Fe 基合金および Ni 基合金の金属組織写真

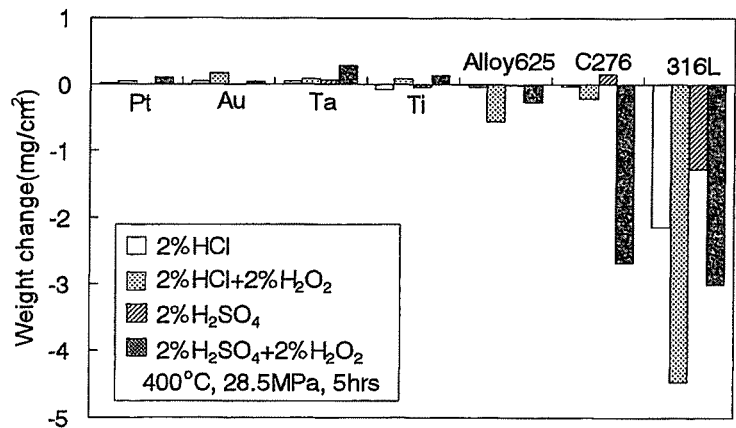


図4 HCl および H₂SO₄ 溶液中における各材料の質量変化量 (温度 400°C、浸漬時間 5h、管状容器)

第5章 超臨界水を利用したシステム開発への腐食試験結果の適用

本研究で得られた成果に基づいて、SCWR では、適用可能な材料選定を行い候補材料の絞込みを行った経緯を述べた。また、本研究成果は超臨界酸化を利用した有機廃棄物処理システムの実用化に向けたパイロットプラントの材料選定にも活用されたことを述べた。

第6章 結言

本研究では SCWR および SCWO の水環境において Fe 基， Ni 基および Ti 基耐食合金の腐食試験を系統的に実施し，腐食機構について考察した。その結果、各材料の腐食特性が明らかになると共に、超臨界水中の全面腐食と水蒸気酸化の類似点と相違点、応力腐食割れクラックの発生と進展に及ぼす水物性の影響などを明確にすることができた。また、超臨界水中の腐食現象の解析に電位- pH 図が有効に利用できることを示した。したがって、これらの成果は、超臨界水を利用したシステム開発の発展に大きく寄与するものであると結論できる。

論文審査結果の要旨

エネルギーおよび環境問題への対応の観点から、超臨界圧水冷却炉（SCWR）や超臨界水酸化処理（SCWO）の開発は非常に重要である。これらのプロセス環境の超臨界水は高温高压であり、特に SCWO では副産物として強酸が生成するため、装置材料が腐食する可能性がある。しかしながら、既存の亜臨界域の腐食データからの類推が困難であるために、適切な腐食試験を実施しないと材料選定すらできないのが現状である。

本論文は、SCWR および SCWO の水環境において実用耐食合金の腐食試験を系統的に実施し、腐食機構について考察したものであり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、SCWR の冷却水環境である亜臨界および超臨界純水中における Fe 基、Ni 基合金の全面腐食特性について検討している。耐食性は亜臨界の 290°C では Ni 基よりも Fe 基合金の方が良く、臨界点近傍の 380°C では両合金とも同程度、超臨界の 550°C では Fe 基よりも Ni 基合金の方が良いことを明らかにしている。結晶粒径を微細化した Fe 基合金は 550°C でも優れた耐食性を示すことなどを基にして、超臨界水腐食と水蒸気酸化の類似点と相違点について考察している。

第 3 章では、Fe 基および Ni 基合金の応力腐食割れ（SCC）特性について検討している。鋭敏化 SUS304 鋼の粒界型 SCC 感受性は温度上昇とともに低下し、超臨界域では消失すること、SUS316L 鋼、600 および 690 合金は常に SCC 感受性が低いことを明らかにしている。また、超臨界条件では側面に微小き裂が発生するが、その進展速度は遅いことを見出している。これらの SCC および側面微小き裂の発生と進展を説明するモデルを提案している。

第 4 章では、原子力プラントからの有機廃棄物の SCWO 処理環境における全面腐食を検討している。Fe 基および Ni 基耐食合金よりも Ta および Ti の耐食性が優れること、Ti の耐食性は塩酸中よりも硫酸中の方が劣るが、その場合でも耐食基準を満足することを明らかにしている。材料間の耐食性の違いを電位-pH 図に基づいて説明できることを示し、未知の材料の腐食特性を推定するための手掛かりを与えている。

第 5 章では、本研究の成果の SCWR および SCWO システム開発へ適用について述べ、本研究の工学的意義について記している。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、結論を述べている。

以上要するに本論文は、超臨界水中における実用耐食材料の腐食挙動を系統的に研究した結果をまとめたものであり、知能デバイス材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。