

特集

エクセルギーとエネルギー有効利用

— 文部省重点領域研究「エクセルギー」班
(平成6～9年度)の成果から —

熱化学水素製造プロセスUT-3環境における高温耐食材料

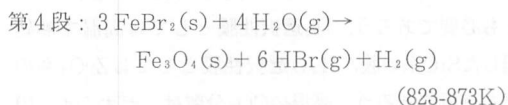
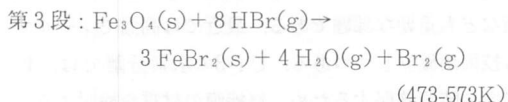
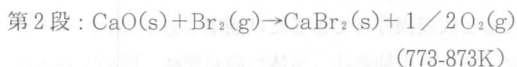
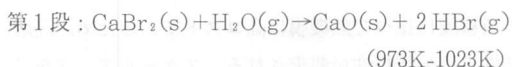
Corrosion-Resistant Materials for the Thermochemical Process for Hydrogen Production, UT-3 Process

篠原 正*・高平 史郎**・辻川 茂男***

Tadashi Shinohara Shiro Takahira Shigeo Tsujikawa

1. はじめに

熱化学水素製造プロセスUT-3¹⁾は、熱エネルギーで水を分解して水素と酸素とを得るものであり、以下の4段の反応からなる：



常圧下で行う実験室レベルではすでに石英ガラス管等を用いて連続運転がなされている¹⁾が、実操業では熱源およびキャリアーガスとして高温(最高第1段の800℃)・高圧(20気圧)のH₂Oを用いることが検討されており、実用化のためには、強度および加工性に優れた金属材料を反応容器に用いる必要がある。このプロセスでは、金属臭化物を循環物質として用いるため、その装置材料は高温のO₂、Br₂、HBrあるいはH₂Oの混合雰囲気さらされる。このような環境では、通常耐食性を担うCrが融点が低かつ蒸気圧が高い臭化物を生成し下地保護性をもつ酸化皮膜を形成しない、いわゆるハロゲン腐食^{2) 3)}が問題となる。しかしながら、ハロゲン腐食に関しては、フッ素あるいは塩素を含む環境における腐食の研究が主であり、またヨウ素を含む環境では山崎ら⁴⁾、福塚ら⁵⁾、あるいは今井ら⁶⁾の報告があるが、本プロセスのようなBr₂、HBr

あるいはO₂とH₂Oとの混合雰囲気における研究⁷⁾は少ない。

本稿では、重点領域研究「エクセルギー」の一環としておこなった研究成果を中心に、UT-3プロセス環境中において耐腐食性を有する装置材料を検討した結果を報告する。

2. 下地保護性被覆

金属材料を腐食性環境で使用する手段の一つは、下地保護性をもつ材料を被覆することである。平井と後藤⁸⁾、およびGoto et.al.⁹⁾はまず304鋼にCVD法によるTiCあるいはTiC/SiC被覆を施した。これらの被覆は、耐食性向上効果は認められたが、金属基板との熱膨張率差のため被覆中にクラックが発生することから、長期の使用には問題があったとした。また、天野ら¹⁰⁾は、Ni-20Cr-1Si合金にY₂O₃、CeO₂、Al₂O₃あるいはSiO₂被覆を施し、このうちSiO₂被覆がO₂を含まない一酸化皮膜を生成しにくい(HBr+H₂O)雰囲気においても優れた保護性を持つことを示した。

その後、後藤ら¹¹⁾は、PtやIrが臭素と反応せず、耐酸化性にも優れていることに着目し、Ni基合金Inconel 625上にこれら貴金属をMOCVD法により被覆した。これらの腐食挙動を図-1に示す。被覆により、耐食性

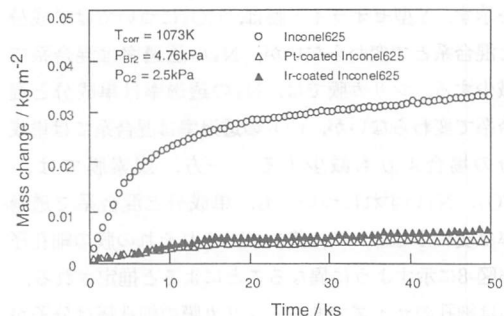


図-1 Ni基合金Inconel 625およびこれにPtあるいはIrを被覆したもののハロゲン腐食挙動例¹¹⁾

* 東京大学工学系研究科金属工学専攻助教授

** " " " " 院生(現、東京電力㈱)

*** " " " " 教授

〒113-8686 東京都文京区本郷7-3-1

が大きく向上している。ただし、Pt被覆は、合金内部にCrの欠乏によるボイドを生成するため、“不適”とした。Ir被覆を、SUS304鋼に施した場合には基板との熱膨張率の差によりクラックを生じてしまうが、熱膨張率差の小さいIncone 1625に施した場合には非常に良い耐食性を示すことを見出した。

3. 金属材料の耐食性

3.1 純金属の腐食挙動

2. で述べたように、被覆によって装置材料の耐食化がはかれる。しかし、被覆に欠陥が生じた場合、ここに腐食が集中するという問題が生じるので、基板となる金属材料自体にも耐食性を持たせる必要がある。

まず、純金属のハロゲン腐食挙動を、UT-3プロセス中もっとも厳しいとされる第2段を模擬した雰囲気-700°Cの(O₂+Br₂)雰囲気、P_{O₂}=37kPa、P_{Br₂}=13kPa一中で検討した。種々の純金属の重量変化を図-2¹²⁾に示す。Co、WおよびMoでは腐食生成物が揮発し、反応管および試片を乗せたアルミナポートに付着した。特にMoでは5hで、またWでは7hで、いずれも1mm厚の試片が消失した。また、Taでは腐食生成物が微粉末となり、2hで試片が消失した。その他の金属は重量増となったが、Cr、NbおよびTiではそれぞれ3、5および7hで腐食生成物が剥離した。これに対し、Ni、ZrおよびHfは薄い黒色の皮膜に覆われていた。図-2では、Ni、Zr、HfおよびCoでは7hの試験結果から、また腐食生成物の剥離あるいは試片の消失が生じた金属ではそれらが起こらない最長試験時間での試験結果から、それぞれ重量変化を求めた。

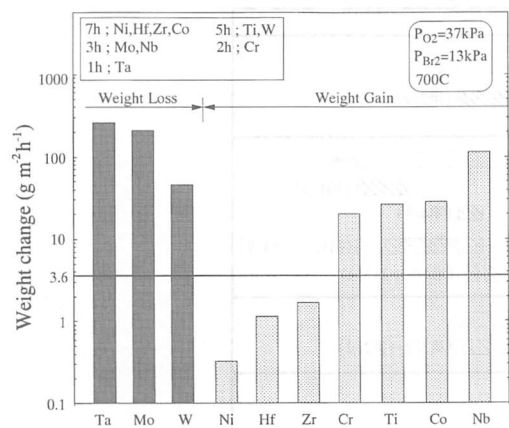


図-2 種々の純金属の700°Cの(O₂+Br₂)雰囲気中における重量変化¹²⁾

図中には、耐食性のためやすとなる腐食量として3.6g/m²/hを記入している。下地保護性を期待される純金属としては、Ni、HfおよびZrが挙げられる。

3.2 耐ハロゲン腐食性実用金属材料

表1に示した種々の実用合金について、700°Cの(O₂+Br₂)雰囲気中で3hの腐食試験を行い、重量変化をNi量で整理したものを図-3¹²⁾に示す。図中には合金名も併せて示した。304鋼、310鋼および800合金は比較的厚い黒褐色の皮膜で覆われていたが、その他の合金は薄い皮膜に覆われていた。重量変化は、おおむねNi量の増加とともに減少したが、揮発性腐食生成物を生成するMoを多く含むHastelloy C-276の重量変化が大きい。図示の合金のうちでは、600合金と並んでNi量の最も多いNimonic 80Aの重量変化が最も小さく、かつ上述の3.6g/m²/hに照らして耐食性有りと判断された。また、Nimonic 80Aの腐食速度が600合金に比べて小さくなっているのはAlあるいはTiの効果と考えられる。

Nimonic系合金は高温強度を併せ持つ耐熱合金であり、Nimonic 80Aの705°C、1000hでのクリープ破

表1 使用した実用合金の組成

	Cr	Ni	Mo	Ti	Al
304鋼	18.20	8.68	0.11	—	—
310鋼	24.31	20.15	0.18	—	—
Incoloy 800	21.44	32.78	—	0.32	0.19
Incoloy 825	21.9	39.76	3.3	0.95	0.08
Inconel 600	15.7	75.55	—	0.21	0.12
Inconel 625	21.93	60.66	8.95	0.20	0.27
Hastelloy C-276	15.93	56.55	16.22	—	—
Nimonic 80A	19.73	75.0	—	2.4	1.46

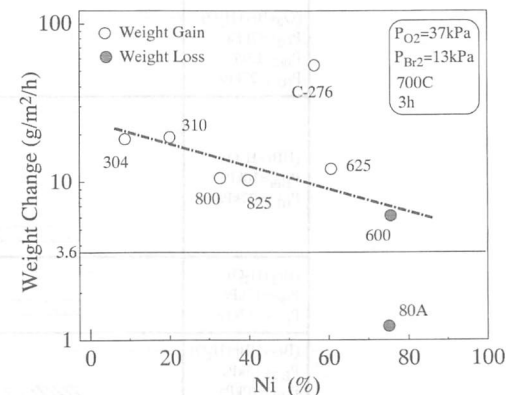


図-3 種々の実用合金の700°Cの(O₂+Br₂)雰囲気中における重量変化¹²⁾におよぼすNiの影響

断強度、350MPa¹³⁾は、UT-3プロセス用装置材料として適当であると考えられる。

3.3 各段および段間配管内模擬環境における

Nimonic 80Aのハロゲン腐食挙動

Nimonic 80Aの耐食性をさらに向上させることを目的として、下地保護性を有する酸化物被膜を作る可能性のある元素 (Si, Zr, Hf, Y あるいは希土類元素) を系統的に添加した合金のハロゲン腐食挙動を調べたところ、ZrおよびGdを0.5%添加した合金での重量変化の絶対値がNimonic 80Aのそれより小さくなり、これらが耐食性改善に効果がある可能性が示された¹⁴⁾。しかし、この耐食性向上の効果が小さいことから、以下ではNimonic 80Aを候補材料とし、そのUT-3プロセスを模擬した (O₂+Br₂+HBr+H₂O) 雰囲気中でのハロゲン腐食挙動を調べた。

まず、キャリアーガスとしてのH₂Oの影響を調べるために、第2段を模擬した700℃の (O₂+Br₂+H₂O) 雰囲気 - P_{O₂}=37kPa, P_{Br₂}=13kPa - 中で水分圧 (P_{H₂O}) を40kPaまでの範囲で変化させたところ、P_{H₂O}が20kPa以上でNimonic 80Aは良い耐食性を示した。以下では、試験期間における配管内での結露を防止するため、P_{H₂O}=27kPaとした。

図-4は、第2段を模擬した (O₂+Br₂+H₂O) 雰囲気中における、Nimonic 80Aの重量変化におよぼす温度の影響を示したものである¹⁵⁾。600℃以下では、金属光沢が残っており、いわゆる干渉色が観察された。

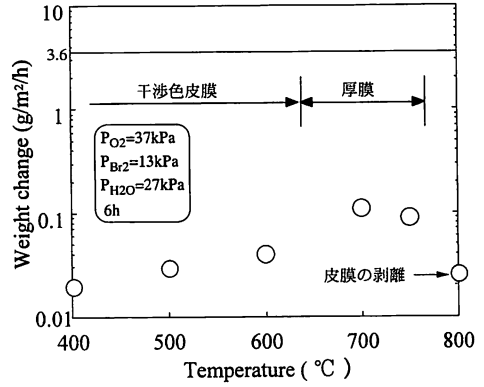


図-4 (O₂+Br₂+H₂O) 雰囲気中における、Nimonic 80Aの重量変化におよぼす温度の影響¹⁵⁾

また、700および750℃では局所的に厚い皮膜が観察されたが、それらの剥離は無かった。これらの温度範囲 (400~750℃) での重量変化は、いずれも耐食性有りと判断された。これに対して800℃においては、試片全面が黒色の腐食生成物で覆われ、それらが剥離していた。このように、Nimonic 80Aは、UT-3プロセス中最も厳しいとされる本雰囲気中においても、750℃まで耐食性を有することが確認できた。

同様に、各段および段間配管内の雰囲気における最高可使用温度 - 重量変化が耐食性の目安となる3.6 g/m²/hを超えない最高温度 - を求め、実操業温度と併せて表2中にまとめた¹⁵⁾。段間配管については、

表2 Nimonic 80Aの各段および段間配管内の雰囲気における可使用温度 (☐) と実操業温度 (反応管: ▨, 段間配管: ▩) との比較¹⁵⁾

雰囲気	温度 (°C)			
	200	400	600	800
(O ₂ +Br ₂ +H ₂ O) P _{O₂} =37kPa P _{Br₂} =13kPa P _{H₂O} =27kPa			▩ (第2段)	
(HBr+H ₂ O) P _{HBr} =10kPa P _{H₂O} =27kPa			▨ (第1段) ▨ (第4段) ▩ (第1段→第4段) ▩ (第4段→第3段)	
(Br ₂ +H ₂ O) P _{Br₂} =13kPa P _{H₂O} =27kPa			▩ (第3段→第2段)	
(Br ₂ +HBr+H ₂ O) P _{Br₂} =13kPa P _{HBr} =10kPa P _{H₂O} =27kPa			▨ (第3段)	

そのガス組成は前段の反応終了時—すなわち、前段の反応式右辺—のそれに等しいとし、温度範囲は接続している両段の最低値と最高値との間にあるとした。なお、表中には段間配管（第2段→第1段）について示していないが、ここでは (O_2+H_2O) 雰囲気となり、本合金は十分な耐食性を有するとした。

従来より最も腐食性が厳しいとされる第2段の $(O_2+Br_2+H_2O)$ 雰囲気中における最高可使用温度は750℃であり、この温度は同段の最高温度600℃より十分に高い。また、反応の効率を上げるために最高温度を800℃まで上げることが検討されている第1段の $(HBr+H_2O)$ 雰囲気中においても、本合金はこの最高温度まで耐食性を有する。

ガス組成で比較した場合、腐食性が厳しい—最高可使用温度が低い—のは $(Br_2+HBr+H_2O)$ および (Br_2+H_2O) 雰囲気であり、前者は第3段反応管内、および後者は段間配管（第3段→第2段）内、での雰囲気である。第3段の最高温度（300℃）は当該 $(Br_2+HBr+H_2O)$ 雰囲気における最高可使用温度（500℃）よりかなり低い。また、段間配管（第3段→第2段）における最高温度を、これが接続している第2段反応管の最高温度（600℃）とみなすと、この温度は当該 (Br_2+H_2O) 雰囲気での最高可使用温度（600℃）に等しく、したがってこの段間配管内の雰囲気においても本合金は耐食性を有すると判断できる。

以上のように、いずれの段および段間配管内においてもNimonic 80Aの最高可使用温度は操業温度と同等かあるいはこれを超えるので、本合金はUT-3プロセス装置用材料として使用可能であるといえる。

4. まとめ

熱化学水素製造プロセスUT-3環境中において耐腐食性を有する装置材料を検討した。選んだ候補金属材料は、従来からハロゲン腐食に対して耐食性を示すとされてきたNiをベースとするNimonic 80Aである。本合金は、最高可使用温度がUT-3プロセス環境中いずれの段および段間配管内においても操業温度以上であり、かつ十分な機械的強度をもつ。実機において、この上に下地保護性に優れたIr被覆を施せば、被覆に欠陥が生じた場合にも、より十分な耐食性が確保でき

よう。

種々の元素を添加したNimonic 80Aを御提供頂いた三菱マテリアル(株)中央研究所（現、開発本部企画開発部）滝沢与司夫氏に感謝する。

文 献

- 1) たとえば、亀山秀雄、吉田邦夫：日本化学会誌，No. 6（1980），1060；相原雅彦，海田博之，山口勝洋，堤敦司，吉田邦夫：日化，（1988），2031，など。
- 2) P. L. Daniel and R. A. Rapp：Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 5, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press (1976), p.55.
- 3) 根本力男：防食技術，31（1982），597.
- 4) 山崎 章，長谷川繁男，志田 恵，梶野秀夫：防食技術，31（1982），606.
- 5) 福塚敏夫，下郡一利，佐藤広士，上窪文生：防食技術，31（1982），706.
- 6) 今井庸二，神田幸雄，佐々木栄次，梶野秀夫：防食技術，31（1982），714.
- 7) 斎藤安俊，阿竹徹，田中良彦，B. Onay：エネルギー変換技術C（文部省科学研究費補助金重点領域研究「エネルギー変換と高効率利用」），昭和63年度研究成果報告書，（1989），p.205.
- 8) 平井敏雄，後藤 孝：エネルギー変換技術C（文部省科学研究費補助金重点領域研究「エネルギー変換と高効率利用」），平成元年度研究成果報告書，（1989），p.237.
- 9) T. Goto, C. Guo, H. Takeya and T. Hirai：J. Mat. Sci., 27（1992），233.
- 10) 天野忠昭，斎藤 大，柴田雅弘，渡辺俊樹：文部省科学研究費補助金重点領域研究「エクセルギー再生産の学理」，1996年度研究成果報告書，（1997），p.158.
- 11) 後藤 孝，佐々木拓也，山崎潤一，平井敏雄：文部省科学研究費補助金重点領域研究「エクセルギー再生産の学理」，1996年度研究成果報告書，（1997），p.152.
- 12) 辻川茂男，篠原 正，李 晟圭：文部省科学研究費補助金重点領域研究「エクセルギー再生産の学理」，1995年度研究成果報告書，（1996），p.164.
- 13) E. A. Brandes and G. B. Brook：Smithells Metals Reference Book（7th ed.），Butterworth-Heinemann Ltd.（1992），p.22.
- 14) 辻川茂男，篠原 正，高平史郎：文部省科学研究費補助金重点領域研究「エクセルギー再生産の学理」，1996年度研究成果報告書，（1997），p.146.
- 15) 辻川茂男，篠原 正，高平史郎：文部省科学研究費補助金重点領域研究「エクセルギー再生産の学理」，1997年度研究成果報告書，（1998），p.138；高平史郎，篠原 正，辻川茂男：材料と環境 '98（1998），p.203.