



Title	発電プラントにおける溶融塩高温腐食の研究
Author(s)	中川, 精和
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37783
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	なか	がわ	きよ	かず
	中	川	精	和
博士の専攻分野 の 名 称	博	士	(工	学)
学 位 記 番 号	第	9 8 6 4	号	
学位授与年月日	平 成	3 年	8 月	1 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当			
学 位 論 文 名	発電プラントにおける溶融塩高温腐食の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教 授	山根	壽己	
	(副査)			
	教 授	幸塚	善作	教 授 柴田 俊夫 教 授 森田 善一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、発電プラントの実現に必要不可欠な耐食材料の開発、選定を行なうことを目的として、各種金属材料の溶融硫酸塩および溶融炭酸塩中での腐食について基礎研究を行なった結果をまとめたものである。

第 1 章では、本研究の背景および目的について述べている。

第 2 章では、石炭灰腐食に及ぼす材料側因子の影響を検討し、Co は腐食抑制に最も有効な元素であり、十分な耐食性を確保するには 25～30mass% の Cr 量が必要であり、一方 Mo は保護皮膜の酸性溶解を促進するため、有害な元素であることを明かにしている。

第 3 章では、石炭灰腐食に及ぼす環境因子の影響について検討し燃焼ガス中の SO_3 は溶融塩の酸性度を増大させるため腐食を加速することを明らかにしている。石炭灰中のアルカリ成分比 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$) により石炭灰の腐食性は変化し、この比が 9 以上になると石炭灰の腐食性は著しく低下することを示している。また石炭灰中に含まれる CaO および MgO は、高融点のアルカリ錯化合物を作り鉄アルカリ硫酸塩の生成を抑制し、かつ溶融塩の酸性度を低下させるため、腐食抑制剤として作用することを明らかにしている。

第 4 章では、石炭灰腐食の電気化学的な検討を行うとともに、電気化学手法を用いる迅速なスクリーニングテスト法の開発を試み、保護性の酸化皮膜が形成される条件下では、材料の耐食性は溶融硫酸塩中での自然電位と貫通電位との比較により評価でき、保護皮膜が形成されない条件下では、耐食性はアノード分極曲線より求めた I_{cor} 値により評価できることを明らかにしている。

第 5 章では、溶融炭酸塩型燃料電池雰囲気下での各種実用材の耐食性の評価を塗布、浸漬、半浸漬および電気化学測定により行なうとともに、各構成部材の最適試験法について検討を行い燃料ガス雰

雰囲気中ではNiは熱力学的に安定であり腐食されないこと、また鋼中のAlおよびCrは腐食抑制に有効な元素であることを明らかにしている。

第6章では、熔融炭酸塩中の腐食に及ぼす環境因子の影響について検討し、雰囲気ガス中のCO₂は熔融塩の酸性度を増大するため腐食加速因子となることを示している。CO₂分圧およびO₂分圧が高い雰囲気下ではCrはCrO₄²⁻で安定となり、熔融炭酸塩中では酸化剤として作用することを明らかにしている。また、Li₂CO₃/K₂CO₃の値により熔融炭酸塩の酸性度は変化するため、腐食に大きな影響を及ぼすことを示すとともに、熔融炭酸塩中のLi₂CO₃量の減少にともない酸性度は増大し熔融塩の腐食性は増大することを明らかにしている。第7章では、ステンレス鋼の熔融炭酸塩中での腐食動力学および腐食機構について検討を行なっている。

第8章では、各章で得られた主なる研究成果をまとめて評価している。

論文審査結果の要旨

本論文は発電プラントの石炭焚きボイラーの過熱器管と再熱器管の熔融硫酸塩による高温腐食および、熔融炭酸塩型燃料電池の構成材料の熔融炭酸塩による高温腐食を基礎的に検討したもので、主な成果は次の通りである。

- (1) 熔融硫酸塩による高温腐食抑制に有効な鋼の合金元素はCrであり、十分な耐食性を確保するには25～30mass%Crの添加が必要である。また、Moは保護皮膜の酸性溶解を促進するため有害な元素であることを明らかにしている。
- (2) 燃焼ガス中のSO₃は熔融硫酸塩の酸性度を増大し、高温腐食を促進する。また、Na₂SO₄/K₂SO₄の値が9以上で熔融硫酸塩の高温腐食性は低下する。CaOとMgOは熔融硫酸塩の酸性度を低下し、腐食を抑制する。
- (3) 熔融硫酸塩腐食に電気化学的手法を適用し、保護性酸化皮膜が形成される時は自然電位と限界電位の比較により、保護皮膜が形成されない時はアノード分極曲線の腐食電流密度 I_{corr} 値により、耐食性の評価が出来ることを示している。
- (4) 熔融炭酸塩型燃料電池雰囲気中でのNiおよび各種実用鋼の高温耐食性を塗布、浸漬、および電気化学的測定によりしらべている。その結果、Niは腐食されず、鋼中のAlとCrは腐食抑制に有効であることを明らかにしている。
- (5) CO₂分圧および、O₂分圧の高い雰囲気中の熔融炭酸塩中では、CrはCrO₄²⁻となり、酸化剤として働き不動態化膜形成を助ける。またLi₂CO₃の減少により酸性度が高くなり、熔融炭酸塩の腐食性が増大することを明らかにしている。

以上のように本論文は、熔融硫酸塩と、熔融炭酸塩中での高温耐腐食性鋼の最適組成を示唆すると共に、鋼の高温腐食機構を明かにしたもので、金属材料工学の進歩発展に寄与するところ大である。よって、本論文は博士論文として価値あるものとみとめる。