

Fe-Cr 合金の高温水蒸気酸化反応に対する熱力学の適用

Application of Thermodynamics for oxidation of Fe-Cr alloy in humid environment at a high temperature

* 芹澤 弘幸¹, 大澤 崇人¹, 大石 祐二², 根本 義之¹, 近藤 啓悦¹, 正法地 延光³, 加治芳行¹

¹原子力機構, ²大阪大学, ³国立地層及びエネルギー研究所(ポルトガル)

A new reaction model for evaluating the activity of oxygen and hydrogen atoms of H₂O molecules is proposed. The surprisingly high value of the activity implies that the production process of volatile metal hydroxides might be reconsidered.

キーワード : Steam, Turbine blades, Oxidation reaction, nonequilibrium, Thermodynamics, Stainless steel

1. 緒言

Fe-Cr 系合金材料は、水蒸気発電用タービンプレードやバイオマスプラントの配管として使用されているため、高温水蒸気中での酸化挙動解明に、多くの予算と時間が費やされてきた経緯がある。しかしながら、その酸化挙動については、未だに不明な点が多い。本研究では新たな反応モデルを提案し、非平衡状態にある水蒸気中の酸素の活量を明らかにして、実際に起こっている水蒸気反応について考察する。

2. 熱力学モデルの提案

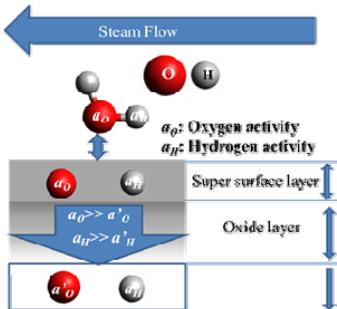


図1 本研究の反応モデル

気相が解離平衡に達しない場合に、その非平衡性が反応に大きく影響することは、良く知られている。Katsura は、NH₃ 気流による窒化反応により、高温でも N₂ では生成できない高窒素含有量の α -U₂N₃ が低温で生成することに着目し、不安定なアンモニア中の窒素及び水素活量を熱力学的に評価した。我々は、その手法を水蒸気酸化に応用しようと考えたが、Katsura による手法では、気相と固相が定常状態にあると仮定されており、酸化反応が進む Fe-Cr 系合金と水蒸気との反応系に直接適用することはできない。そこで、気相と酸化物相の間に、図1に示す Super Surface Layer (SSL) の存在を仮定したモデルを考案し、SSL と気相の間に定常状態が発現するとして、不安定な水蒸気中の酸素の活量を評価した。

3. 結論

本モデルを用いて計算した、水蒸気中の酸素の活量を図2に示す。図2の横軸は酸化ポテンシャルであり、 $\Gamma_o = P_{H_2O}/P_{H_2}$ と定義される。また、 $a_o=1$ の点線は、水蒸気が平衡状態にある場合を示している。図2から、温度が高くなるほど、また解離度が平衡状態からずればずれるほど、気相中の酸素の活量が、同時に反応系に存在するはずの酸素と比較して1000倍以上と、著しく大きくなるのがわかる。エントロピーの増加を考慮する必要はあるが、揮発性のCr水酸化物生成の際には、酸素よりも水蒸気が優先的にCr₂O₃と反応する可能性があり、その場合水素が発生するために注意を要する。

参考文献

[1] M. Katsura, *Journal of Alloys and Compounds*, 182(1992)91-102.

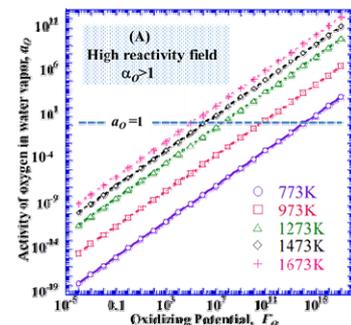


図2 酸素活量の計算結果

H. Serizawa,¹ T. Osawa,¹ Y. Ohishi,² Y. Nemoto,¹ K. Kondo,¹ N. Shohoji³, Yoshiyuki Kaji¹

¹JAEA, ²Osaka Univ., ³Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Laboratório de Energia