

新エネルギー等のシーズ発掘・事業化に向けた技術研究開発事業／フェーズC（再生可能エネルギー熱利用促進分野） 超臨界地熱発電の実現に貢献する、高温・耐腐食性新合金の開発

団体名：株式会社 C&A、国立大学法人 東北大学

背景

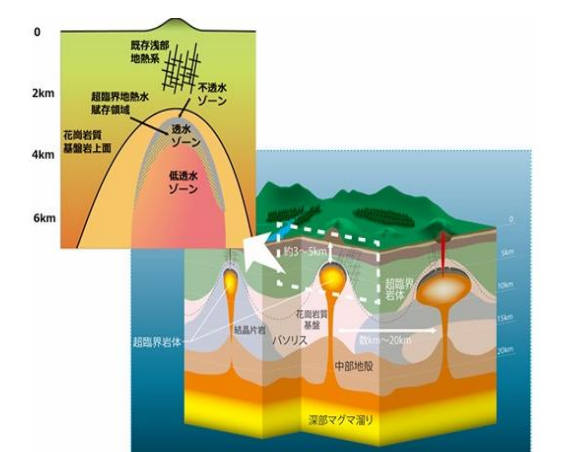
超臨界地熱発電

- ・日本は23 GWに達する世界でもトップレベルの地熱資源ポテンシャルを保有。
- ・地下3～5 kmの高温岩体領域に高温地熱資源（**超臨界地熱資源**）が存在。
- ・超臨界水は、高温（400～500℃）、酸性（pH2～3）の状態が存在するとされる。

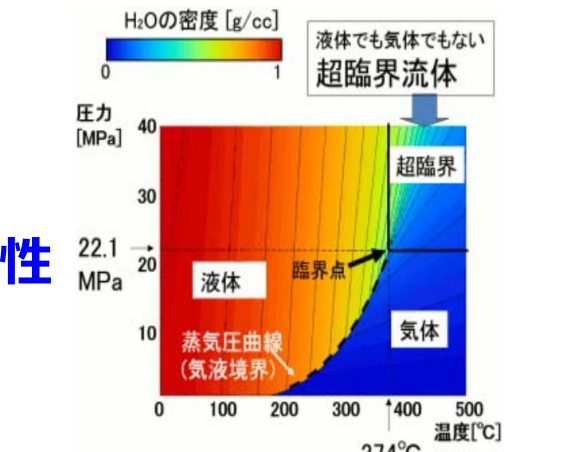
課題

- ・ケーシング材等の部材における**高温及び酸性状態での耐食性**
- 従来のNi基、Ti基合金やSiC/SiC複合材では、耐食性（<0.2 mm/y）が低く、高コスト。

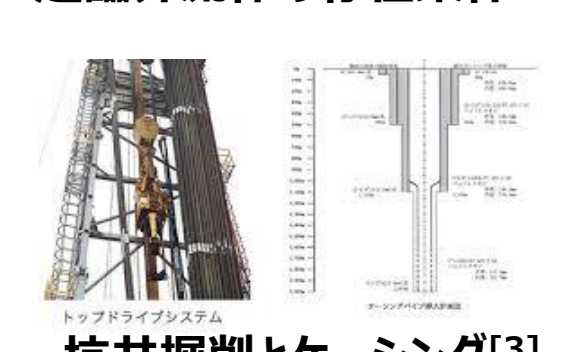
酸性の超臨界水に対する耐食性、高温強度、コストに優れた材料開発の必要性



超臨界地熱系の概念図[1]



超臨界流体の存在条件[2]



坑井掘削とケーシング[3]

従来の知見と候補材料

- 超臨界状態の酸に対する耐食性については、研究事例が非常に少ない。
- コストと加工性を両立する新合金の探索が必要。

近年、我々のグループでは、耐久性と加工性に優れた、**Mo-W系新合金**を開発。

- ・真空中1600℃で>3000時間の耐久性
- ・引張強度>500 MPa、破断伸び>80%
- ・**塩酸、硝酸といった酸に対して溶解しない**

本研究目的

- I．各種酸や超臨界水溶液への耐食性評価
- II．配管形状への製造のためのステンレス基材への成膜試験

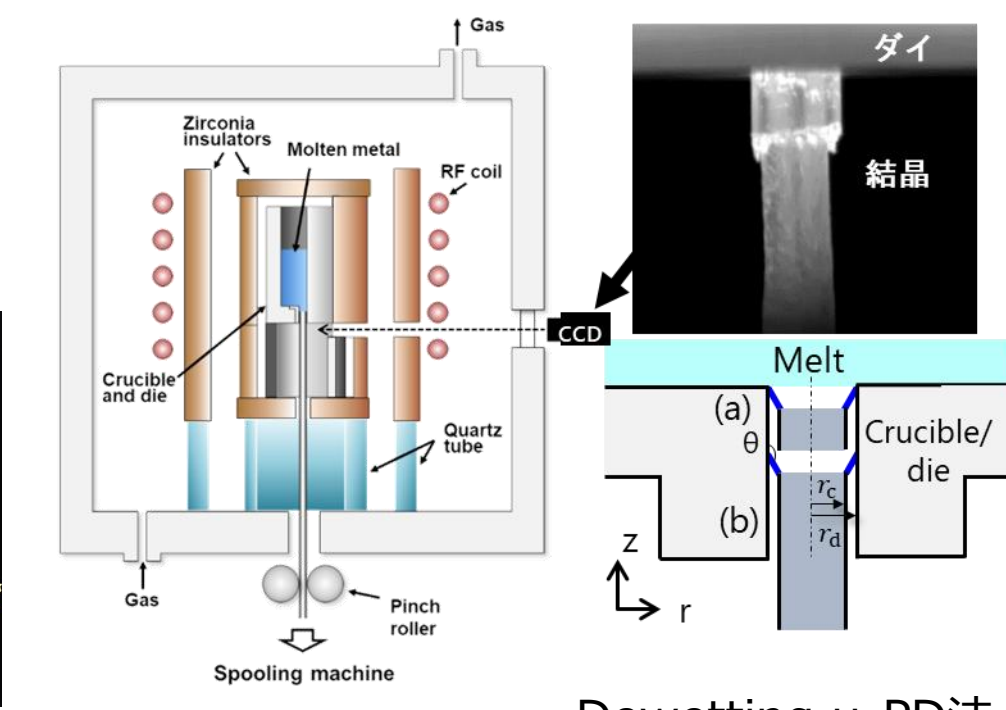
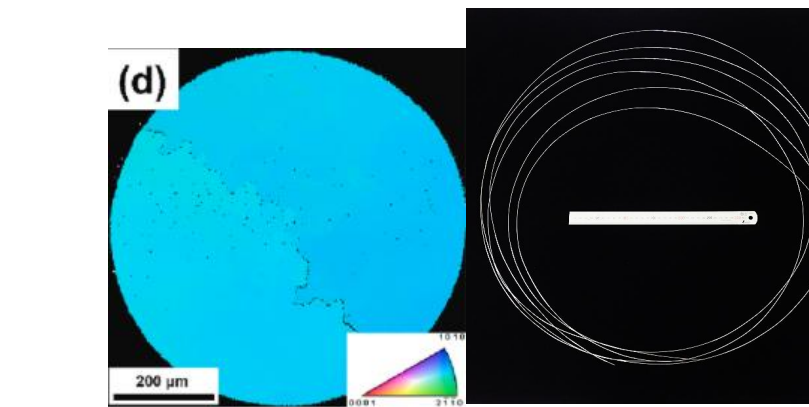


有機EL成膜に用いる真空蒸着セル用高効率・長寿命抵抗加熱線

研究開発手段

マイクロ引き下げ法（μ-PD法）による試料作製

- 《Dewetting μ-PD法》
- 難加工性合金を融液から直接線材に成形可能。
- レーザークラディング等による成膜が可能。



Dewetting μ-PD法

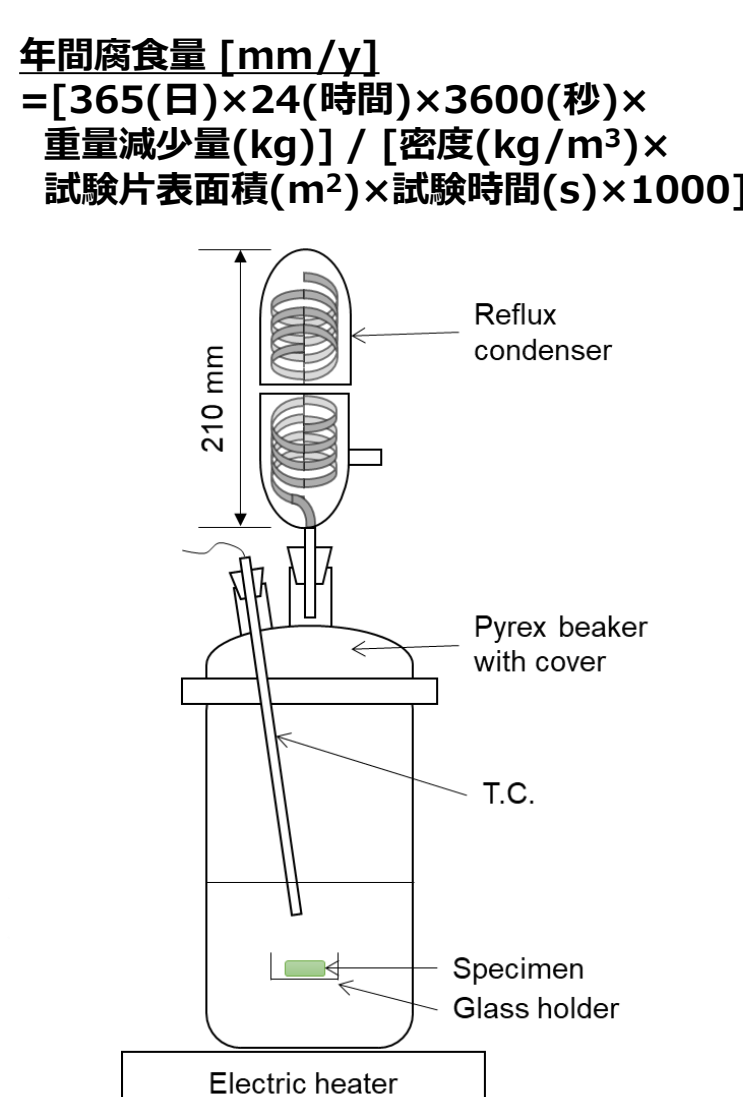
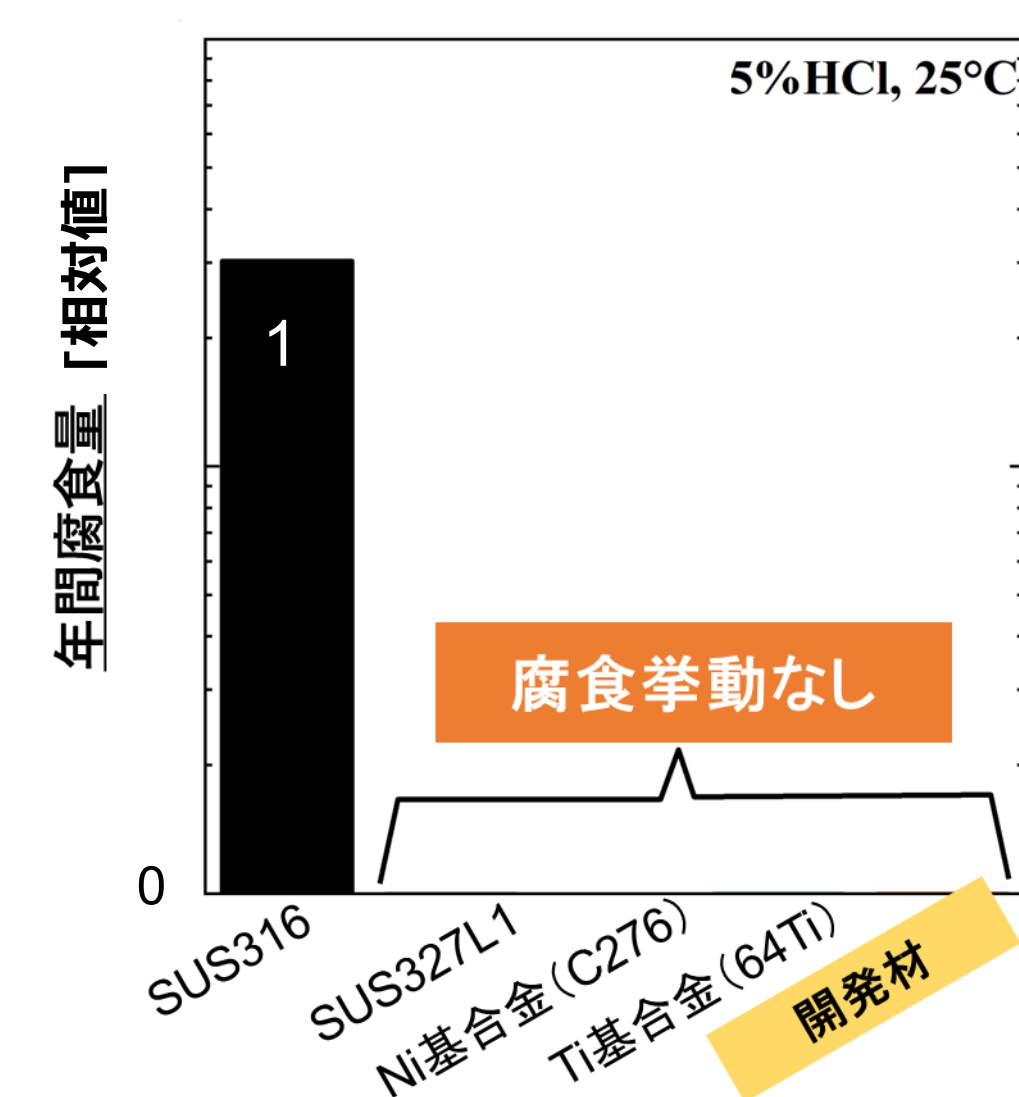
《耐食性試験》

1. ①塩酸(HCl)、②加熱硫酸(H₂SO₄)、③加熱フッ酸(HF)
2. pH1.6の温泉での長期浸漬
3. 超臨界硝酸水溶液

過酷な腐食環境で、従来材（SUS、Ni基、Ti基）との比較を実施

I - 1 各種酸に対する浸漬試験

[5% HCl, 25℃, 24h]



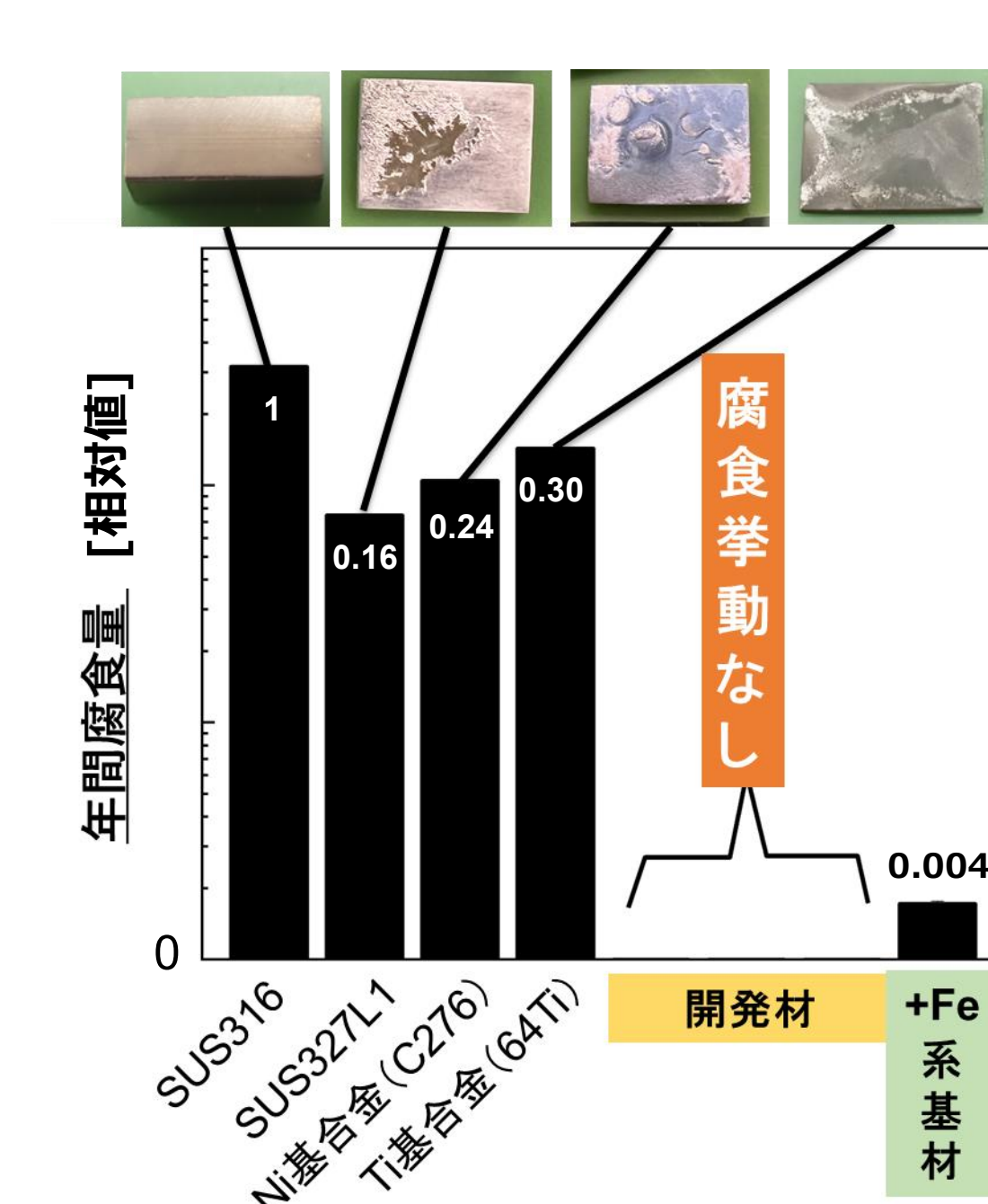
年間腐食量 [mm/y]

年間腐食量 [mm/y] = [365(日) × 24(時間) × 3600(秒)] × [重量減少量(kg)] / [密度(kg/m³) × 試験片表面積(m²) × 試験時間(s) × 1000]

腐食挙動なし

SUS316のみ明確に腐食。スーパーステンレス(SUS327L1)、Ni基合金、Ti基合金、開発材では腐食挙動が見られなかった。

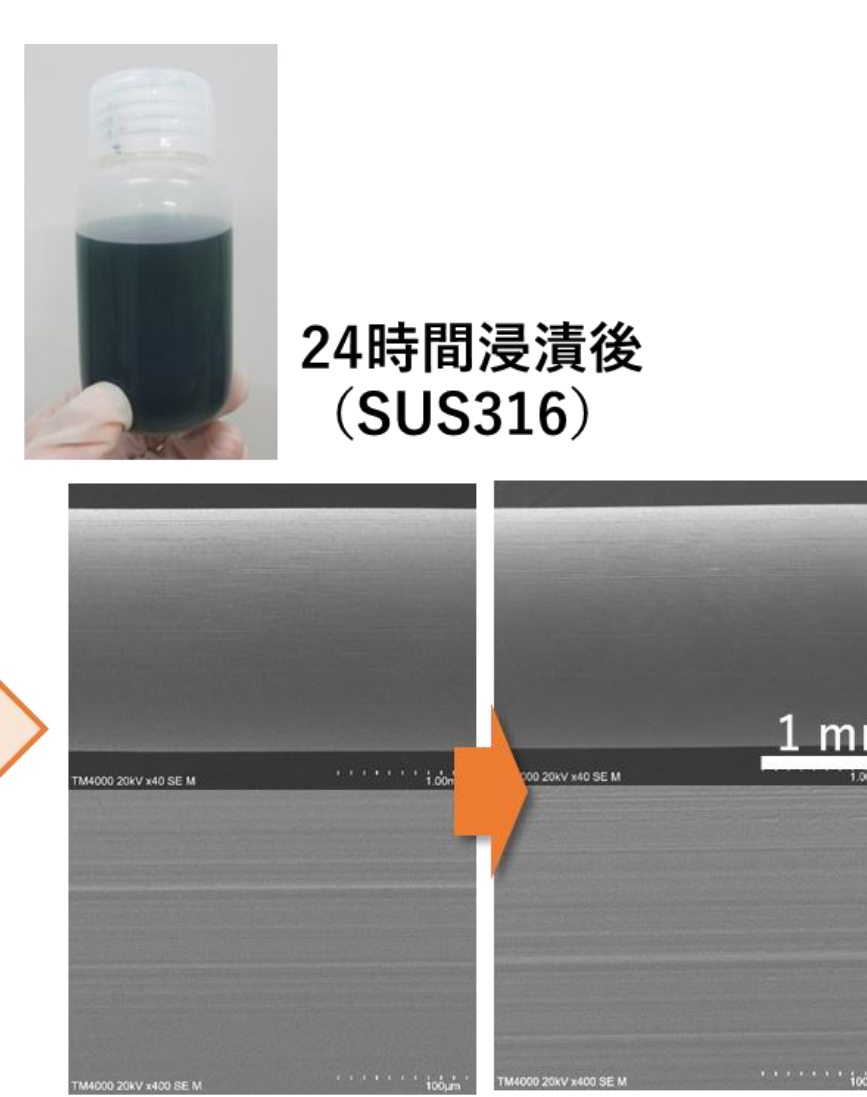
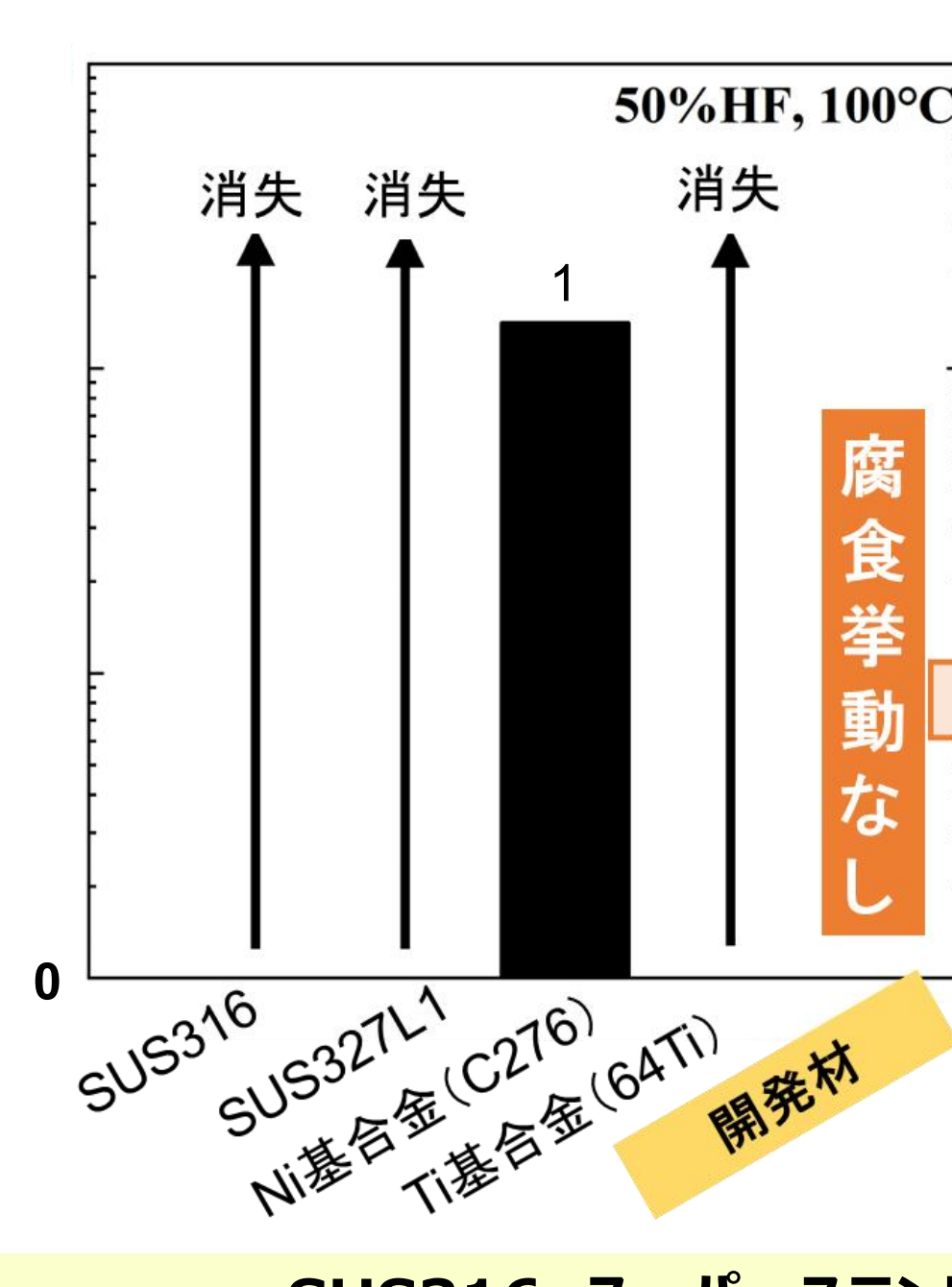
[Conc.H₂SO₄, 300℃, 24h]



浸漬試験後も金属光沢を維持

- ・従来材と比べて極めて良好な耐食性。（< 0.3 mm/y）
- ・開発材はFe系基材と混合しても高い耐食性を維持。

[50% HF, 100℃, 100h]



24時間浸漬後（SUS316）

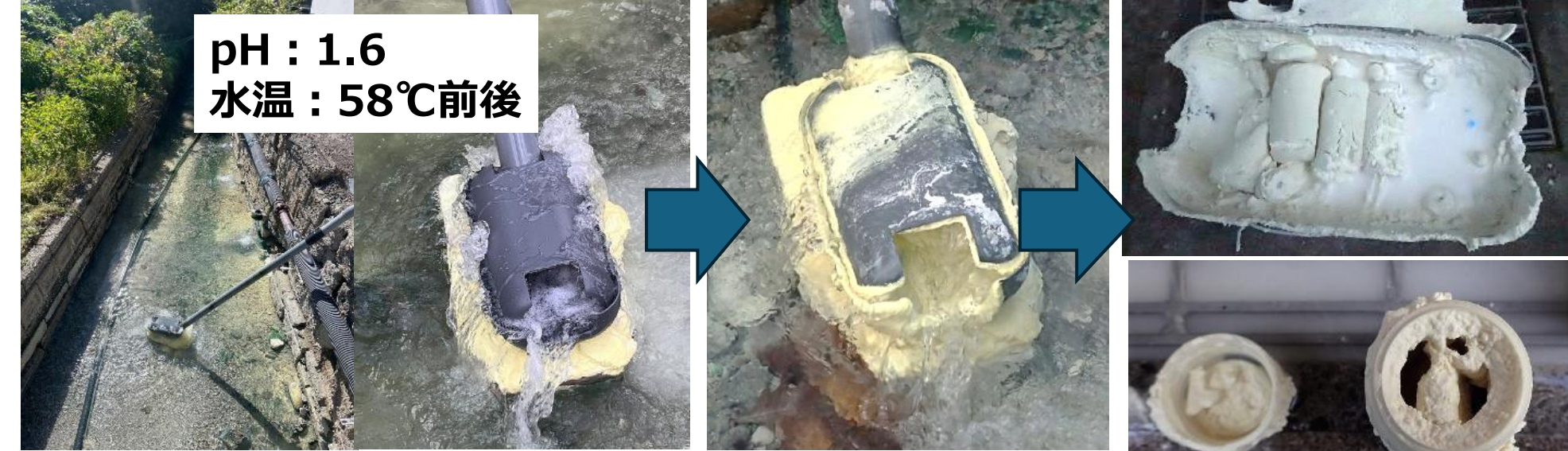
浸漬前 100 hr浸漬後

SUS316、スーパーステンレス、Ti基合金は消失。Ni基合金では顕著な腐食。開発材では腐食挙動が見られなかった。

I - 2 北海道 川湯温泉での長期耐久性試験

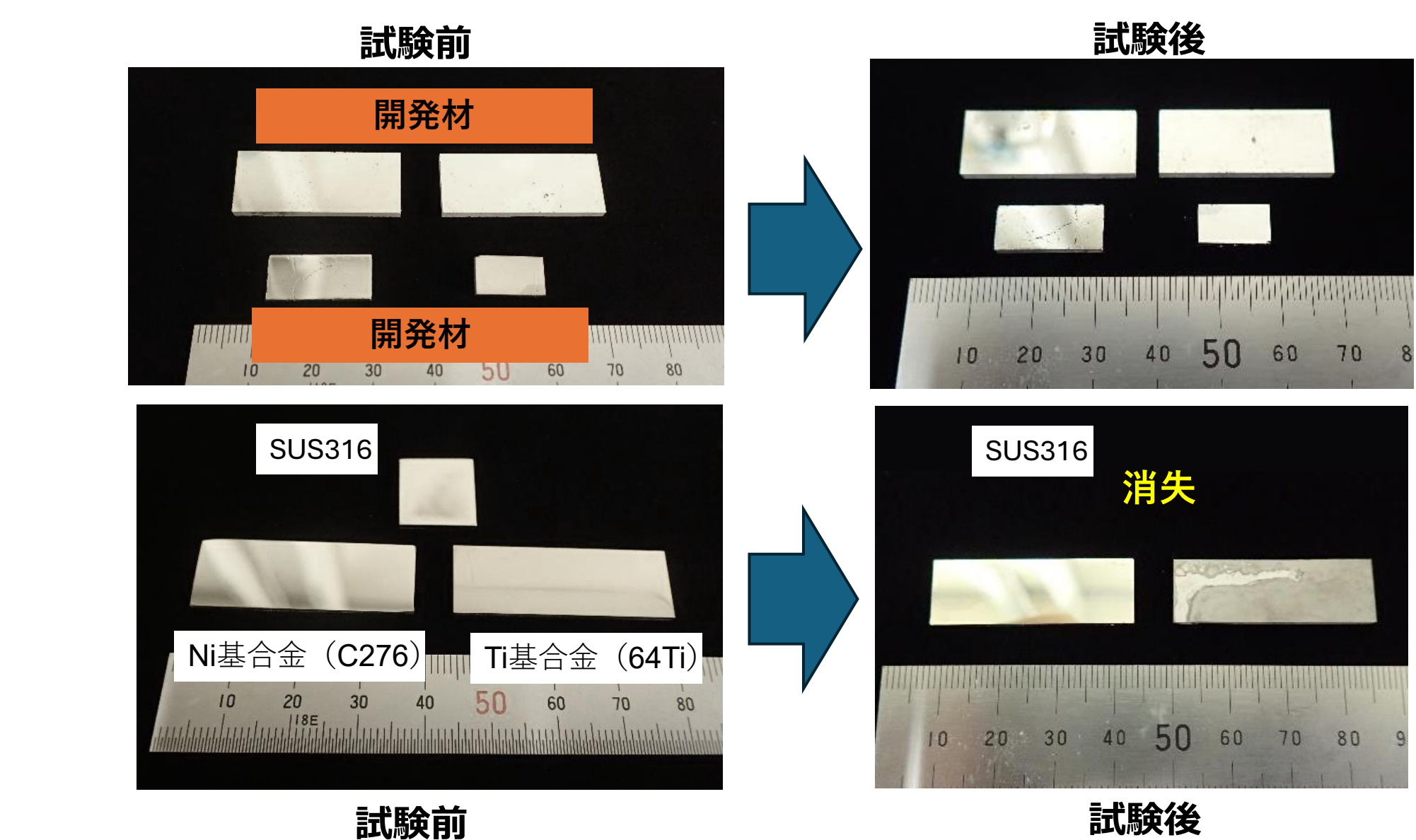


北海道 川湯温泉での長期耐食性試験を実施。



試験開始直後 2ヶ月後 3ヶ月後 回収時

試験前後 外観写真



試験前後

114日間の長期耐久性試験の結果より、SUS316は消失。Ti基合金は顕著な腐食。Ni基合金と開発合金では高い耐食性が得られた。

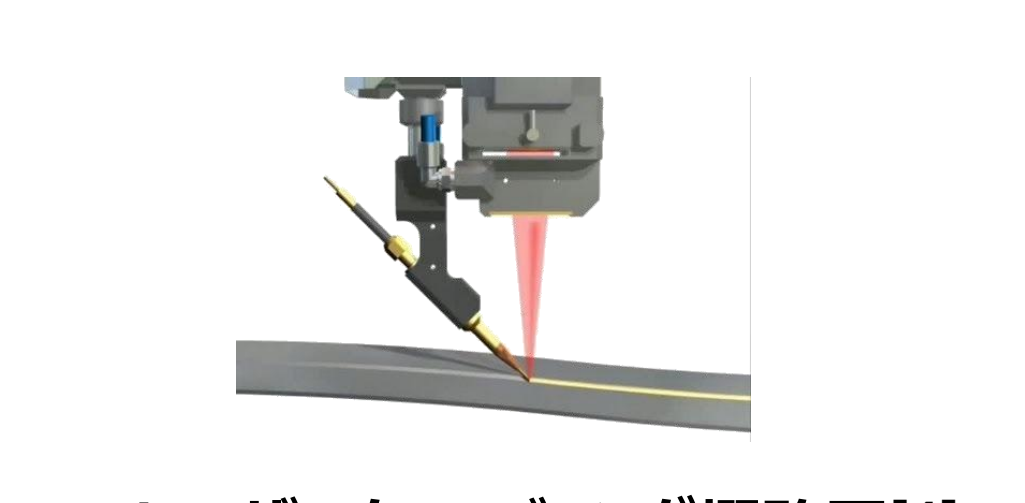
I - 3 超臨界硝酸水溶液による腐食試験(従来材)

材質	SUS316	SUS327L1	C276	64Ti
試験前重量(g)	1.78089	0.65169	1.03908	0.65858
試験後重量(g)	1.78103	0.65171	1.01917	0.65860
重量変化(g/cm ²)	0.7	0.1	-96.3	0.1
腐食速度(mm/y)	-0.272	-0.040	31.644	-0.056

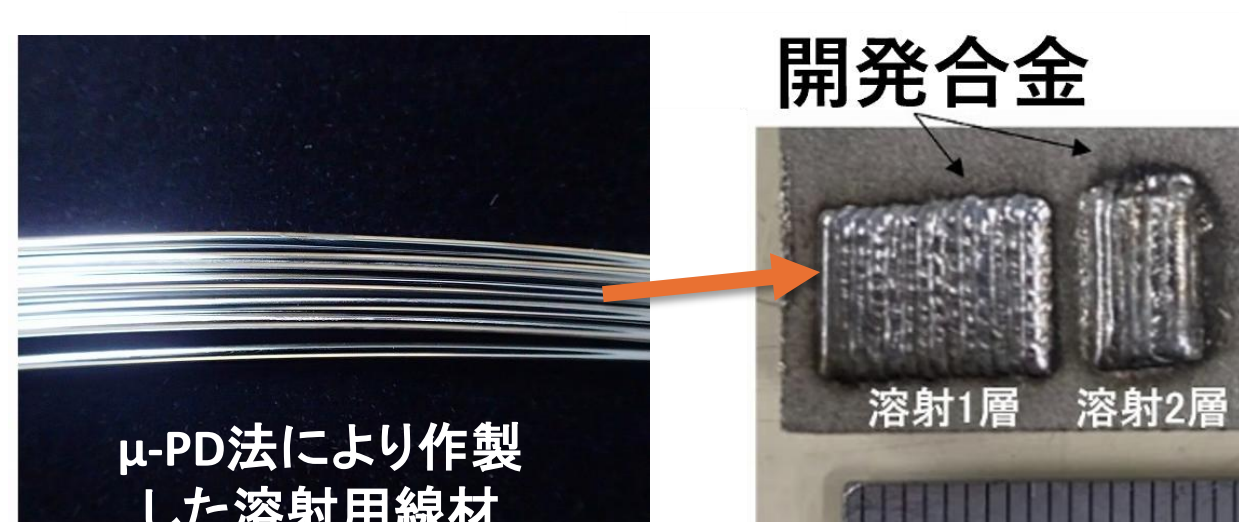
有力な候補材であるNi基合金(C276)において顕著な腐食減量が発生。

II 配管形状への製造のためのステンレス基材への成膜試験

レーザークラディングによる成膜



レーザークラディング概略図[4]

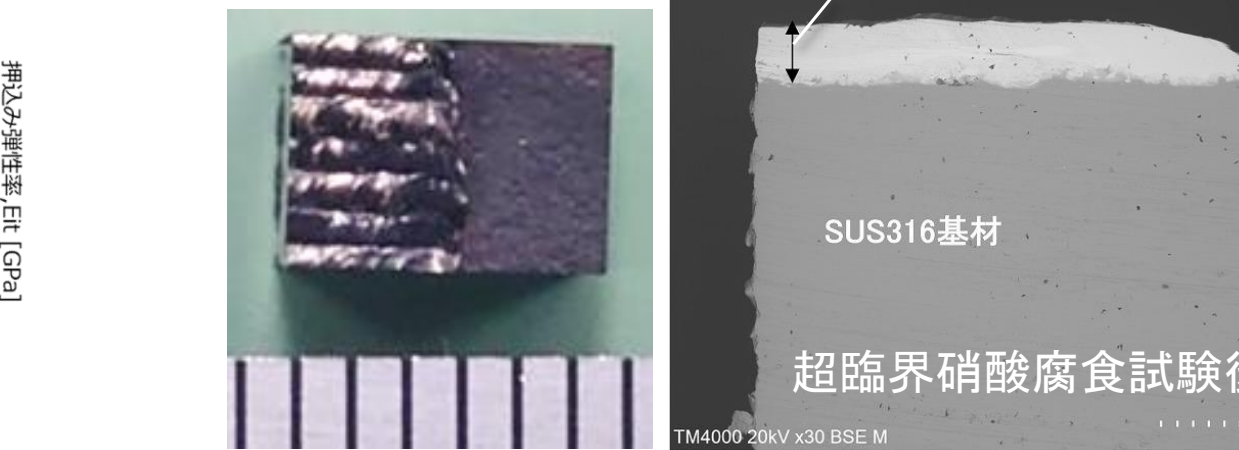


μ-PD法により作製した溶射用線材

開発合金

溶射1層 溶射2層

超臨界硝酸腐食試験

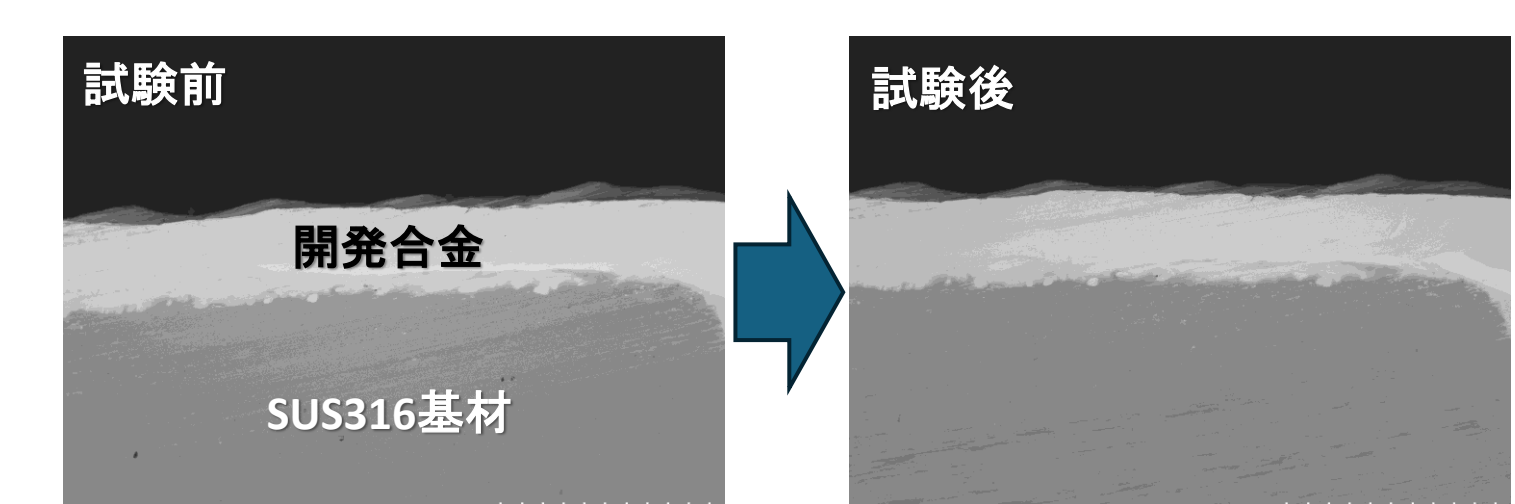


超臨界硝酸腐食試験後

400℃、30MPaの超臨界硝酸水溶液にて、基材のSUS316が腐食した一方、開発合金では金属光沢を維持。

400℃の大気中昇降温によりクラックや膜の剥離が発生しないことを確認。

耐熱衝撃試験



試験前 試験後

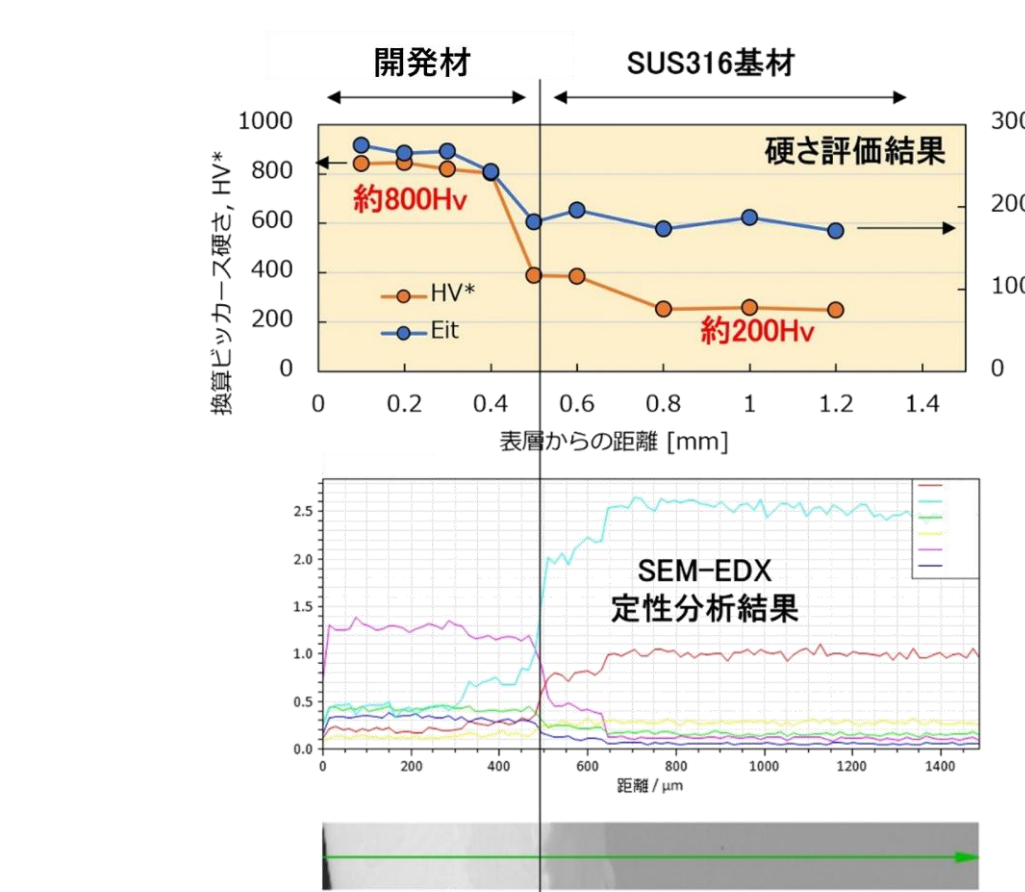
開発合金 SUS316基材

マッフル炉[5]



熱衝撃試験温度プロファイル

成膜試料の硬度分布



成膜部材の硬度分布と試験後の状態

成果

I．各種酸や超臨界水溶液への耐食性評価

- 塩酸、沸騰硫酸、加熱フッ酸、超臨界水溶液に対して、開発合金が極めて良好な耐食性を有することが明らかになった。
- 開発合金成膜部材は、400℃、30MPaの硝酸水溶液への暴露に耐えることを示した。

II．配管形状へのためのステンレス基材への成膜試験

- 超臨界地熱発電用の高耐食性合金として、Mo-W基の単結晶線材をDewetting μ-PD法によって作製し、レーザークラディングによりステンレス基材への成膜が可能であることを実証した。

課題

- 超臨界水溶液における腐食挙動は予測が困難であるため、今後様々な条件での試験を実施して、超臨界地熱発電への応用を調査していく。
- 本事業で得られた成果を元に、コスト・耐食性・機械強度についてより優れた合金・成膜部材の探索を実施していく。

<謝辞>

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業（JPNP10020）の結果得られたものです。



連絡先：株式会社 C&A 鎌田 圭
MAIL： info@c-and-a.jp