

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2023-157290
(P2023-157290A)

(43)公開日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 26/00 (2006.01)	C 2 3 C 26/00 C	4 G 0 4 8
C 0 1 B 3/02 (2006.01)	C 0 1 B 3/02 D	4 K 0 4 4
C 0 1 G 37/02 (2006.01)	C 0 1 G 37/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2022-67098(P2022-67098)	(71)出願人	000109875 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市中央区港島南町六丁目4番4号
(22)出願日	令和4年4月14日(2022.4.14)	(71)出願人	505374783 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1
		(74)代理人	110000280 弁理士法人サンクレスト国際特許事務所
		(72)発明者	舟本 幸大 兵庫県神戸市西区見津が丘1丁目5番 トーカロ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐硫酸腐食性被覆部材、耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法、及び水素製造 I S プロセス装置

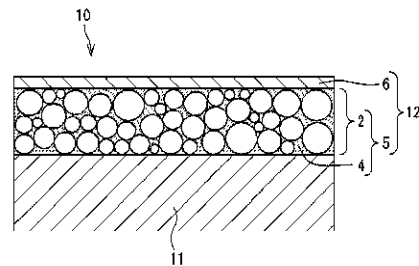
(57)【要約】

【課題】 耐熱性及び硫酸に対する耐食性に優れる耐硫酸腐食性被覆部材を提供する。

【解決手段】 鋼製の基材と、前記基材の表面に設けられた複合酸化物皮膜とを備えた耐硫酸腐食性被覆部材であって、前記複合酸化物皮膜は、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子と、前記各粒子の隙間に充填された酸化クロム相を含む第1皮膜を含み、前記酸化クロム相は、更に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含有する、耐硫酸腐食性被覆部材。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

鋼製の基材と、

前記基材の表面に設けられた複合酸化物皮膜とを備えた耐硫酸腐食性被覆部材であって、

前記複合酸化物皮膜は、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子と、前記各粒子の隙間に充填された酸化クロム相とを含む第 1 皮膜を含み、

前記酸化クロム相は、更に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含有する、耐硫酸腐食性被覆部材。

【請求項 2】

前記複合酸化物皮膜は、更に、前記第 1 皮膜の表面に設けられた第 2 皮膜を含み、

前記第 2 皮膜は、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する、請求項 1 に記載の耐硫酸腐食性被覆部材。

【請求項 3】

前記複合酸化物皮膜に含まれる酸化アルミニウム、酸化クロム、及び酸化ケイ素の組成比は、合計量を 100 質量%として、酸化アルミニウムが 10 質量%未満、酸化クロムが 35 質量%以上、酸化ケイ素が 50 質量%以上である、請求項 2 に記載の耐硫酸腐食性被覆部材。

【請求項 4】

鋼製の基材の表面に複合酸化物皮膜が設けられた被覆部材の製造方法であって、

(1) 前記基材の表面に、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子を含むスラリーを塗布もしくは噴霧、または前記基材をそのスラリー中に浸漬した後、350～600 で焼成して、ベース皮膜を形成する工程と、

(2) 前記ベース皮膜の表面に、クロム酸水溶液を塗布もしくは噴霧し、または前記基材をクロム酸水溶液中に浸漬し引き上げた後、350～600 の温度で保持することにより、前記ベース皮膜の空隙内に、酸化クロムを充填させる工程と、

を有する耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法。

【請求項 5】

(3) 前記ベース皮膜の表面に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含むクロム酸水溶液を塗布もしくは噴霧し、または前記基材をそのスラリー中に浸漬し引き上げた後、350～600 の温度で保持することにより、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する皮膜を形成する工程、

を更に有する、請求項 4 に記載の耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1～3 のいずれかに記載の耐硫酸腐食性被覆部材を備える水素製造 IS プロセス装置。

【請求項 7】

前記耐硫酸腐食性被覆部材は、硫酸分解反応容器である請求項 6 に記載の水素製造 IS プロセス装置。

【請求項 8】

前記耐硫酸腐食性被覆部材は、配管である請求項 6 に記載の水素製造 IS プロセス装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐硫酸腐食性被覆部材、耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法、及び水素製造 IS プロセス装置に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

ガスタービン、ジェットエンジン部材などの高温被曝装置の部品の素材としては、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートと、 ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートと、両者の間に設けられた中間層とを有する皮膜を備えた熱遮蔽皮膜材が提案されている（特許文献 1、2 参照）。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 では、基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に中間層として Cr_2O_3 層を有し、さらにこの中間層の上に ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートを有し、中間層としての Cr_2O_3 層が、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムのうちから選ばれる 1 種または 2 種以上を混合した水溶液を塗布しその後焼成してえられる $0.2 \sim 10 \mu m$ 層の化学的緻密化処理膜である、熱遮蔽皮膜被覆材が提案されている。

10

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2 では、基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に SiO_2 からなる中間層を有し、さらにこの中間層の上には ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートを有し、中間層が、シリカゾル、コロイダルシリカおよび無機珪素ポリマーのうちから選ばれる 1 種または 2 種以上を混合した溶液を塗布しその後焼成して得られる $0.1 \sim 15 \mu m$ 層の化学的緻密化処理膜である、熱遮蔽皮膜被覆部材が提案されている。

これらは、耐食性及び耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆部材である。

20

【 0 0 0 5 】

しかしながら、本発明者らがその皮膜内部を光学顕微鏡で観察すると、微細な気孔やき裂が観察され、この気孔やき裂は基材表面に達している場合もあることがわかった。

この微細な気孔やき裂は、各種ガス環境下であれば、ある程度母材への浸透を防ぐことはできるが、液相、特に沸騰するような溶液環境下では、皮膜自体も剥離し、母材も腐食されてしまう(例えば、非特許文献 1 参照)。

【 0 0 0 6 】

ところで、現在カーボンニュートラルな社会を実現すべく、水素を使用したエネルギーシステムが各国で注目されている。特にこの水素は、化石燃料に頼る必要がなく、かつ二酸化炭素を排出しないことからクリーンなエネルギーである。

30

しかしながら、現在主流となっている水素製造方法は水電解プロセスであり、大量の水素を製造する上では、太陽光もしくは風力等の再生可能エネルギーだけでは到底その水電解反応に必要な電力量を確保できない。

【 0 0 0 7 】

そこで、近年、従来の軽水炉よりも高温の熱源を有する高温ガス炉を用いた熱分解反応による水素製造が注目されている。この方法は、硫酸の熱分解による二酸化硫黄と酸素、ヨウ化水素の熱分解によるヨウ素と水素の両者の反応が組み合わさることにより、水素と酸素が原理的には半永久的に生成できるというものである(以下、ISプロセスと称する)。

このISプロセスは、850 近い高温ガス炉の熱源のみを利用すれば、電力は一切使用せずに水素製造が可能となるプロセスであり、さらに二酸化炭素も全く発生しない。

40

【 0 0 0 8 】

ただし、本プロセスの主たる課題は、硫酸、ヨウ化水素といった高温の酸性溶液を用いるため、装置、機器、配管類の構造部材が腐食してしまうことである。このことから、これまで硫酸分解反応容器には、 SiC セラミックスが採用されてきた(例えば、非特許文献 2 参照)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 2 8 5 4 2 3 号公報

50

【特許文献2】特開2005-343107号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】田中伸幸他，"ISプロセス装置材料の高温硫酸中での耐食性 - Alloy 800, Alloy 600, SUSXM15J1, SiCの耐食性—，材料と環境，vol. 55, pp. 320 - 324 (2006)。

【非特許文献2】H. Noguchi et al., "R&D status of hydrogen production test using IS process test facility made of industrial structural material in JAEA" Journal of Hydrogen Energy, 44, pp.12583-12592 (2019).

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

硫酸分解反応容器の素材として、SiCセラミックスを採用した場合、SiCは脆性材料であるため突発的な衝撃によるクラック発生に伴う余寿命予測が困難である。また、SiCを製造する焼結炉の寸法制約上、SiC製の部材は、大型化が難しい、という課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、このような状況のもと鋭意検討を重ね、耐熱性及び硫酸に対する耐食性に優れた皮膜を備える、耐硫酸腐食性被覆部材を完成した。

20

【0013】

本発明の耐硫酸腐食性被覆部材は、鋼製の基材と、

上記基材の表面に設けられた複合酸化物皮膜とを備えた耐硫酸腐食性被覆部材であって、

上記複合酸化物皮膜は、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子と、上記各粒子の隙間に充填された酸化クロム相とを含む第1皮膜を含み、

上記酸化クロム相は、更に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含有する。

【0014】

30

上記耐硫酸腐食性被覆部材は、上記複合酸化物皮膜を備えているため、耐熱性及び硫酸に対する耐食性に優れる。

また、上記耐硫酸腐食性被覆部材は、基材が鋼製であるため、SiCセラミックス製の部材に比べて、大型化や加工成形が容易である。

【0015】

上記耐硫酸腐食性被覆部材において、上記複合酸化物皮膜は、更に、上記第1皮膜の表面に設けられた第2皮膜を含み、

上記第2皮膜は、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する、ことが好ましい。

この場合、耐熱性及び硫酸に対する耐食性がより良好になる。

40

【0016】

上記耐硫酸腐食性被覆部材において、上記複合酸化物皮膜に含まれる酸化アルミニウム、酸化クロム、及び酸化ケイ素の組成比は、合計量を100質量%として、酸化アルミニウムが10質量%未満、酸化クロムが35質量%以上、酸化ケイ素が50質量%以上である、ことが好ましい。

この場合、硫酸に対する耐食性が特に良好になる。

【0017】

本発明の耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法は、

鋼製の基材の表面に複合酸化物皮膜が設けられた被覆部材の製造方法であって、

(1) 上記基材の表面に、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子を

50

含むスラリーを塗布もしくは噴霧、または上記基材をそのスラリー中に浸漬した後、350～600 で焼成して、ベース皮膜を形成する工程と、

(2) 上記ベース皮膜の表面に、クロム酸水溶液を塗布もしくは噴霧し、または上記基材をクロム酸水溶液中に浸漬し引き上げた後、350～600 の温度で保持することにより、上記ベース皮膜の空隙内に、酸化クロムを充填させる工程と、
を有する。

【0018】

上記耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法は、

(3) 上記ベース皮膜の表面に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含むクロム酸水溶液を塗布もしくは噴霧し、または上記基材をそのスラリー中に浸漬し引き上げた後、350～600 の温度で保持することにより、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する皮膜を形成する工程、
を更に有する、ことが好ましい。

これらの製造方法によれば、上記耐硫酸腐食性被覆部材を製造することができる。

【0019】

本発明の装置は、上記耐硫酸腐食性被覆部材を備える水素製造ISプロセス装置である。

上記水素製造ISプロセス装置は、耐熱性、及び硫酸に対する耐食性に優れる構成部材を備える。

上記構成部材としては、硫酸分解反応容器や配管が挙げられる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の耐硫酸腐食性被覆部材は、耐熱性及び硫酸に対する耐食性に優れる。

また、上記耐硫酸腐食性被覆部材は、大型化や加工成形が容易である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態に係る耐硫酸腐食性被覆部材の部分断面図である。

【図2】本発明の実施形態に係る耐硫酸腐食性被覆部材の製造方法の工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明の実施形態は下記の実施形態に限定されるものではない。

図1は、本発明の実施形態に係る耐硫酸腐食性被覆部材10の部分断面図である。

耐硫酸腐食性被覆部材10は、ステンレス鋼製の基材11と、基材11の表面に設けられた複合酸化物皮膜12を備える。

【0023】

複合酸化物皮膜12は、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子と、上記各粒子の隙間に充填された酸化クロム相とを含む第1皮膜5と、第1皮膜5の表面に設けられた、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する第2皮膜6とを有する。

【0024】

第1皮膜5は、基材11の表面に、酸化アルミニウム(Al_2O_3)粒子、酸化クロム(Cr_2O_3)粒子及び酸化ケイ素(SiO_2)粒子を含むスラリー(皮膜材料)を塗布もしくは噴霧、または基材11をそのスラリー中に浸漬した後、350～600 で焼成することによって形成されたベース皮膜2と、ベース皮膜2の空隙内に充填された酸化クロム相4とを有する。

酸化クロム相4は、酸化クロム(Cr_2O_3)を有し、更に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含有する。

【0025】

10

20

30

40

50

第2皮膜6は、第1皮膜5の表面に設けられた、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する皮膜である。

【0026】

ステンレス鋼製の基材11の表面に形成されたベース皮膜2は、 $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - SiO_2$ からなる組成を有する皮膜であり、皮膜材料の塗布等と焼成とにより形成される。形成されたベース皮膜2は非常に硬く、耐摩耗性に優れているものの、その皮膜内には微細な空隙が存在し、そのうちには基材11に達するような経路も存在する。

【0027】

複合酸化物皮膜12内に、このような空隙が残存すると、硫酸溶液が存在する環境下では、硫酸溶液が複合酸化物皮膜12内を透過して、ステンレス鋼製の基材11に容易に到達し、基材11を腐食させてしまう。

【0028】

一方、本発明の実施形態に係る耐硫酸腐食性被覆部材10では、ベース皮膜2の気孔やき裂を含む微細な空隙が、酸化クロム相4で充填されている。そのため、複合酸化物皮膜12の第1皮膜5は、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子の隙間に、酸化クロム相4が充填された状態にある。

【0029】

更に、複合酸化物皮膜12では、酸化クロム相4で微細な空隙が充填されたベース皮膜2(第1皮膜5)の表面に、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する、第2皮膜6が設けられている。

【0030】

複合酸化物皮膜12は、ベース皮膜2の微細な空隙が酸化クロム相4で充填された第1皮膜5と、第1皮膜の表面に設けられた第2皮膜6とを備えているため、硫酸の侵入防止性に優れている。そのため、耐硫酸腐食性被覆部材10は、硫酸に対する耐食性に優れた部材である。

また、この複合酸化物皮膜12は、鋼材の熱膨張に対して追従する皮膜である。そのため、例えば、800の熱衝撃試験においてもクラックの発生を抑制することができる。従って、耐硫酸腐食性被覆部材10は、耐熱性にも優れた部材である。

【0031】

複合酸化物皮膜12に含まれる酸化アルミニウム、酸化クロム、及び酸化ケイ素の組成比は、合計量を100質量%として、酸化アルミニウムが10質量%未満、酸化クロムが35質量%以上、酸化ケイ素が50質量%以上である、ことが好ましい。

このような組成比を有する複合酸化物皮膜12は、硫酸に対する耐食性が非常に良好である。また、酸化クロムを35質量%以上とすることは、空隙を埋める酸化クロム相が比較的多いことを意味し、複合酸化物皮膜12全体を緻密な皮膜とし、耐食性を維持するのに適している。

【0032】

複合酸化物皮膜12に含まれる酸化アルミニウム、酸化クロム、及び酸化ケイ素の組成比において、酸化アルミニウムの好ましい下限は3質量%である。また、酸化クロムの好ましい上限は50質量%であり、酸化ケイ素の好ましい上限は65質量%である。

【0033】

複合酸化物皮膜12の厚さは、50~200 μm が好ましい。

この範囲であれば、硫酸の侵入防止性に優れるとともに、高温下であってもクラック等が発生しにくいからである。

【0034】

次に、耐硫酸腐食性被覆部材10の製造方法について説明する。

図2は、耐硫酸腐食性被覆部材10の製造方法の工程図である。

(a)まず、鋼製の基材11に必要な応じて前処理を施す。具体的には、例えば、脱脂等

10

20

30

40

50

を行う（図2（a）参照）。

【0035】

（b）鋼製の基材11表面に、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子を含むスラリーを塗布もしくは噴霧する、または基材11をそのスラリー中に浸漬する（図2（b1）参照）。

上記スラリーは、酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子が、精製水等に懸濁した懸濁液である。

上記スラリーにおける酸化アルミニウム粒子、酸化クロム粒子及び酸化ケイ素粒子の合計含有量（質量%）は、90～98質量%が好ましい。

【0036】

その後、上記スラリーを350～600の範囲内の所定の温度で、0.5～2時間の条件で焼成して、基材11表面にベース皮膜2を形成する（図2（b2）参照）。

ベース皮膜2には、上述した通り、各粒子の間に空隙が存在する。

そこで、本発明の実施形態では、後述の工程を行って、ベース皮膜2の空隙を充填する。

【0037】

（c）ベース皮膜2の表面に、クロム酸水溶液を塗布もしくは噴霧する、またはベース皮膜2の形成された基材11をクロム酸水溶液中に浸漬し、引き上げる（図2（c1）参照）。

その後、ベース皮膜2を350～600の範囲内の所定の温度で、0.5～2時間保持する。これにより、ベース皮膜2の空隙内に、酸化クロムを充填させる（図2（c2）参照）。

この工程は1回のみ行ってもよいし、複数回行ってもよい。

【0038】

（d）ベース皮膜2の表面に、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含む水溶液とクロム酸水溶液との混合物を塗布もしくは噴霧する、またはベース皮膜2の形成された基材11を上記混合物に浸漬し、引き上げる（図2（d1）参照）。

その後、350～600の温度で、0.5～2時間保持する（図2（d2）参照）。これにより、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含む酸化クロム相が充填された第1皮膜5を形成するとともに、第1皮膜5の表面に、酸化クロムと、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物とを含有する第2皮膜6を形成する。

この工程は1回のみ行ってもよいし、複数回行ってもよい。

【0039】

工程（d）では、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含む水溶液とクロム酸水溶液の混合物を塗布、噴霧もしくはこの混合物中に浸漬した後、加熱工程（焼成工程）を行う。

これにより、工程（d）では、混合物中に含まれる水分は蒸発し、クロム酸が中間体を経て酸化クロム（ Cr_2O_3 ）となり、同時にリン酸塩化合物水溶液、硼酸塩化合物水溶液、及び珪酸塩化合物水溶液が水分を放出して一部がガラス状を呈する非晶質無機物質となるため、皮膜全体が緻密化される。

【0040】

このようにして、第2皮膜6が形成される。この第2皮膜6において、水溶液から形成された Cr_2O_3 はきわめて微細で硬く、耐摩耗性と耐食性に優れるものである。また、これらの非晶質無機物質は、第1皮膜5の皮膜構成粒子（ Al_2O_3 粒子、 Cr_2O_3 粒子、 SiO_2 粒子）間の密着性や、第1皮膜5及び第2皮膜6の Cr_2O_3 微粒子の粒子間結合力の強化に寄与する。そのため、第2皮膜6を形成することによって、硫酸の侵入を防止する効果が高められ、硫酸に対する耐食性が確保される。

【0041】

10

20

30

40

50

また、工程（d）の際には、リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含む水溶液とクロム酸水溶液の混合物は、その一部がベース皮膜2の空隙にも充填される。

その結果、ベース皮膜2の空隙内でも、 Cr_2O_3 が析出するとともに、その一部がガラス状を呈する非晶質無機物質が析出する。これによって、第1皮膜5が形成される。

【0042】

このような工程を経ることにより、耐硫酸腐食性被覆部材10を製造することができる。

耐硫酸腐食性被覆部材10の製造方法における施工条件をまとめると、表1の通りである。

【0043】

【表1】

	主成分	焼成工程
スラリー	Al_2O_3 粒子スラリー+ Cr_2O_3 粒子スラリー+ SiO_2 粒子スラリー	実施
含浸剤	CrO_3 水溶液	実施
	CrO_3 水溶液 + リン酸塩化合物、硼酸塩化合物、及び珪酸塩化合物から選択される少なくとも1種を含む水溶液	

【0044】

上記耐硫酸腐食性被覆部材10は、水素製造ISプロセス装置の構成部材全般（例えば、硫酸分解反応容器）として使用することができる。また、上記耐硫酸腐食性被覆部材10は、水素製造ISプロセス装置の配管として使用することもできる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

ここでは、実施例及び比較例に係る評価サンプルを作製し、各サンプルの沸騰硫酸水溶液に対する耐久性を評価した。

【0046】

（実施例1）

（1）脱脂処理が施された基材（SUS304鋼）11の表面に、 Al_2O_3 粒子、 Cr_2O_3 粒子、 SiO_2 粒子が、精製水に懸濁されたスラリーを塗布した。

【0047】

スラリーが塗布された基材を、加熱炉に投入し、スラリーを焼成して、基材11上にベース皮膜2を形成した。焼成時の加熱条件は、350～600の範囲内の所定の温度で、0.5～2時間保持する条件とした。

【0048】

（2）ベース皮膜2の形成された基材11を、55%クロム酸水溶液中に浸漬した後引き上げて、加熱炉に投入し、350～600の範囲内の所定の温度で、0.5～2時間保持する条件の含浸・焼成処理を複数回繰り返してベース皮膜2の空隙に酸化クロムを充填した。

【0049】

（3）工程（2）を終えた基材11を、リン酸塩化合物を含む55%クロム酸水溶液中に浸漬した後引き上げて、加熱炉に投入し、350～600の範囲内の所定の温度で、0.5～2時間保持する条件の含浸・焼成処理を複数回繰り返して、酸化クロム相4を有する第1皮膜、及び第2皮膜6を形成した。

【 0 0 5 0 】

このような工程を経て、基材 1 1 の表面に複合酸化物皮膜 1 2 が形成された評価サンプルを得た。

本実施例で作製した評価サンプルにおける複合酸化物皮膜 1 2 の厚さは、 $58.3\ \mu\text{m}$ であった。

複合酸化物皮膜 1 2 の厚さは、評価サンプルを切断し、切断面を拡大観察することによって測定した。

【 0 0 5 1 】

(実施例 2)

評価サンプルにおける複合酸化物皮膜 1 2 の厚さを $92.5\ \mu\text{m}$ にした以外は、実施例 1 と同様にして評価サンプルを得た。

【 0 0 5 2 】

(実施例 3)

評価サンプルにおける複合酸化物皮膜 1 2 の厚さを $56.8\ \mu\text{m}$ にした以外は、実施例 1 と同様にして評価サンプルを得た。

【 0 0 5 3 】

(比較例 1)

(1) 脱脂処理が施された基材 (SUS304 鋼) 1 1 の表面に、 Al_2O_3 粒子、 Cr_2O_3 粒子、 SiO_2 粒子が、精製水に懸濁されたスラリーを塗布した。

【 0 0 5 4 】

スラリーが塗布された基材を、加熱炉に投入し、スラリーを焼成してベース皮膜を形成した。焼成時の加熱条件は、 $350\sim 600$ の範囲内の所定の温度で、 $0.5\sim 2$ 時間保持する条件とした。

【 0 0 5 5 】

(2) ベース皮膜が形成された基材 1 1 を、リン酸塩化合物を含む 55% クロム酸水溶液中に浸漬した後引き上げて、加熱炉に投入し、 $350\sim 600$ の範囲内の所定の温度で $0.5\sim 2$ 時間保持する条件の含侵・焼成処理を複数回繰り返して、ベース皮膜表面を覆う皮膜を形成した。

【 0 0 5 6 】

このような工程を経て、基材 1 1 の表面に複合酸化物皮膜が形成された評価サンプルを得た。なお、本比較例で作製した評価サンプルは、複合酸化物皮膜の表層部付近のみが緻密化されており、複合酸化物皮膜の内部には、空隙が残存している。

本比較例で作製した評価サンプルにおける複合酸化物皮膜の厚さは、 $94.3\ \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 7 】

(比較例 2)

評価サンプルにおける複合酸化物皮膜の厚さを $45.7\ \mu\text{m}$ にした以外は、比較例 1 と同様にして評価サンプルを得た。

本比較例で作製した評価サンプルは、複合酸化物皮膜の表層部付近のみが緻密化されており、複合酸化物皮膜の内部には、空隙が残存している。

【 0 0 5 8 】

(比較例 3)

脱脂処理が施された基材 (SUS304 鋼) 1 1 の表面に、厚さ $28.4\ \mu\text{m}$ のフッ素樹脂をスプレーコートして評価サンプルを得た。

【 0 0 5 9 】

(比較例 4)

脱脂処理が施された基材 (SUS304 鋼) 1 1 の表面に、厚さ $20.7\ \mu\text{m}$ のアルミナ層をディップ処理で形成して評価サンプルを得た。

【 0 0 6 0 】

(比較例 5)

10

20

30

40

50

脱脂処理が施された基材（SUS304鋼）を評価サンプルとした。

【0061】

（比較例6）

SiC製の部材を評価サンプルとした。

【0062】

（成分分析）

実施例1～3及び比較例1、2の評価サンプルにおける複合酸化物皮膜の成分分析を行った。評価サンプルを厚さ方向に沿ってそれぞれ切断し、走査型電子顕微鏡（日本電子社製、JSM-IT300）を用いて断面観察を行い、EDXを用いて組成比率を分析した。結果を表2に示した。

【0063】

（硫酸溶液に対する耐久性評価）

硫酸濃度96質量%の硫酸溶液に評価サンプルを浸漬し、硫酸共沸点温度である328で100時間保持した。その後、浸漬前後の重量変化に基づいて腐食速度を算出した。結果を表2に示した。

【0064】

【表 2】

	基材	コーティング	コーティングの 厚さ (μm)	Al ₂ O ₃ (質量%)	Cr ₂ O ₃ (質量%)	SiO ₂ (質量%)	腐食速度 (mm/year)
実施例 1	SUS304	複合酸化物皮膜	58.3	5	41	54	0.003
実施例 2	SUS304	複合酸化物皮膜	92.5	4	38	58	0.002
実施例 3	SUS304	複合酸化物皮膜	56.8	5	40	55	0.003
比較例 1	SUS304	複合酸化物皮膜	94.3	12	14	74	6.66
比較例 2	SUS304	複合酸化物皮膜	45.7	14	14	72	9.03
比較例 3	SUS304	フッ素コート	28.4	-	-	-	9.23
比較例 4	SUS304	アルミナ層	20.7	-	-	-	8.35
比較例 5	SUS304	-	-	-	-	-	8.75
比較例 6	SiC	-	-	-	-	-	0.003

【0065】

表 2 に示した通り、本発明の実施形態に係る耐硫酸腐食性被覆部材は、SiCと同程度の沸騰硫酸に対する耐食性を発揮できることが明らかとなった。

また、実施例 1 ~ 3 の耐硫酸腐食性被覆部材は、浸漬後の評価サンプルを観察しても、

皮膜はすべて健全に残っており、明らかにSUS304鋼の腐食の進行を抑えていることが確認された。

また、実施例1～3の耐硫酸腐食性被覆部材は、いずれも繰り返し加熱、冷却を行っても、800以下の温度域では、クラック等の破壊は生じないことが確認されている。

【産業上の利用可能性】

【0066】

上記耐硫酸腐食性被覆部材は、水素製造ISプロセスで使用される装置の硫酸分解反応容器や配管として好適である。

また、上記耐硫酸腐食性被覆部材は、地熱発電用部材、石油掘削配管、排煙処理装置部材、硫酸プラント用部材としても好適である。

さらに、上記耐硫酸腐食性被覆部材は、またガラスライニングの代替材として、石油化学、熱交換器、粉体の乾燥用途等にも使用できる。

【符号の説明】

【0067】

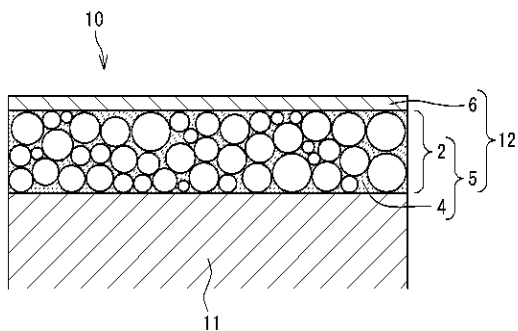
- 2 ベース皮膜
- 4 酸化クロム相
- 5 第1皮膜
- 6 第2皮膜
- 10 耐硫酸腐食性被覆部材
- 11 基材
- 12 複合酸化物皮膜

10

20

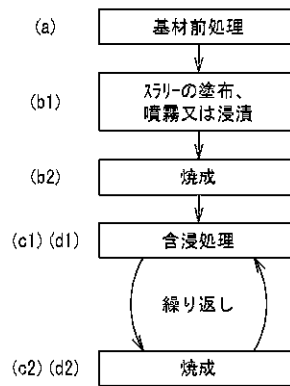
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

(72)発明者 広田 憲亮

茨城県東茨城郡大洗町成田町4 0 0 2 番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大洗研究所内

(72)発明者 橘 幸男

茨城県東茨城郡大洗町成田町4 0 0 2 番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大洗研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AC08 AD02 AE05

4K044 AA02 AB03 BA12 BA17 BA18 BA19 BB03 BB11 BC02 CA24 CA27 CA29 CA53 CA62