

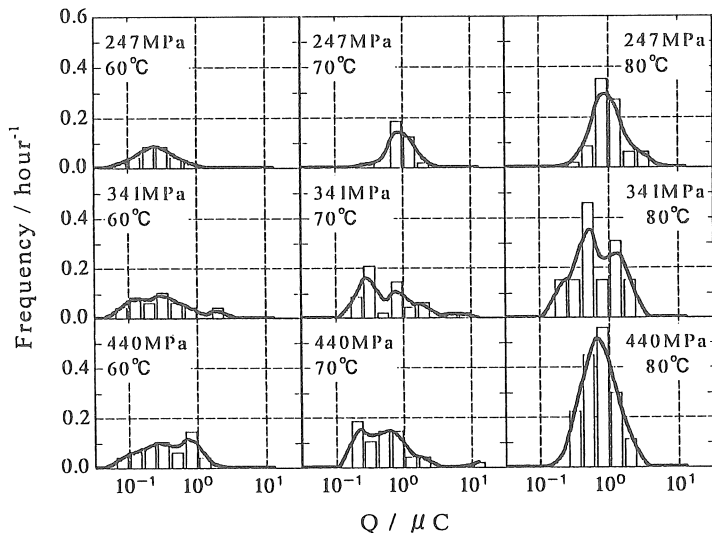
電位ノイズ解析を用いた製塩プラントにおける局部腐食モニタリング

井上博之 (大阪府立大学大学院工学研究科)

製塩プラントは高濃度の塩化物水溶液を扱うことから、局部腐食による構造材料の損傷が大きな問題となっている。特に、応力腐食割れ(SCC)はその浸食速度が大きいことから重大な事故につながり易い。近年、ステンレス鋼の局部腐食損傷の発生臨界条件をモニタリングする手法として電位ノイズ解析が注目されている。本研究は、製塩プラントの SCC モニタリングに電位ノイズ解析を適用する可能性を検討することを目的とした。

鋭敏化した SUS304 鋼の定荷重試験片ならびにUベンド試験片を用いて塩化物水溶液中で SCC 試験をおこない、同時に電位ノイズを測定した。247, 341 あるいは 440MPa の応力を負荷した定荷重試験片を 10mass% の NaCl 水溶液に浸漬させて、液温を 40 から 80℃まで 24 あるいは 48 時間間隔で階段状に上昇させた。また、Uベンド試験片を異なる NaCl 濃度の水溶液に浸漬して、同じく温度を変化させて測定をおこなった。いずれの試験も、進展性の腐食き裂が生成するまで継続して実験をおこなった。進展性の腐食き裂が生成した液温は、それぞれの試験片と環境の組み合わせにおける SCC 発生の臨界温度と考えられる。

測定された電位ノイズのうち、その振幅が 10mV を上回るすべてのノイズについて、対応する局部アノード電流の電気量を計算した。次に、各実験条件毎に、電気量の対数値を横軸として対応する電位ノイズの発生頻度を整理した。定荷重試験片における結果を下図に示す。この条件下では、液温を 80℃まで上昇させた際に、341MPa ならびに 440MPa の応力を負荷した試験片において進展性の腐食き裂が生成した。これら臨界条件における発生頻度分布のピーク値は、より液温の低い条件でのピーク値よりも明らかに高い。この結果は、上記の方法で測定した電位ノイズを解析することにより、現在の環境条件が SCC 発生の臨界条件に達しているか否かをモニタリングできることを示唆している。Uベンド試験片を用いた実験においても同様な解析結果が得られた。



1

助成番号 0201

電位ノイズ解析を用いた製塩プラントにおける局部腐食モニタリング

井上博之（大阪府立大学大学院工学研究科）

1. 研究目的

製塩プラントでは、プロセス流体として、腐食性の高い、高濃度の塩化物水溶液が扱われる。このため、同プラントの配管や反応容器には、ステンレス鋼などの耐食性金属材料が多用されている。しかしながら耐食性金属材料は、全面腐食に対しては優れた耐性を有する反面、高濃度の塩化物水溶液中では、容易に孔食や応力腐食割れなどの局部腐食を発生するという致命的欠点がある。局部腐食の発生は、流体中の塩化物イオン濃度のほか、流体の温度や酸化剤濃度、流速など多くの因子によって支配されている。したがって、局部腐食の発生を、その誘導期間において検出できるセンサーがあれば、センサーでのモニタリング結果を参照しながら上記の環境因子を制御することにより、製塩プラントの構造材の局部腐食損傷を事前に回避できる可能性がある。特に、応力腐食割れ(SCC)の腐食き裂は、各種の局部腐食損傷の中でも材料内部への浸食速度（進展速度）が大きい。このため、SCCの発生を誘導期間において検出できるセンサーの開発が切望されている。

局部腐食の誘導期に発生する非進展性の腐食損傷は、その生成から再不働態化に至る期間の局部電流により、腐食電位を過渡的に変化させる。この腐食電位の過渡変化を電位ノイズと呼ぶ。電位ノイズを測定・解析することにより、SCCの腐食き裂の発生を、その誘導期や進展の極初期において検出できる可能性がある。

本研究では、製塩プラントの構造材料のSCCモニタリングへ、電位ノイズの測定ならびに解析（電位ノイズ法）を適用するための基礎的検討をおこなった。鋭敏化したSUS304鋼のUバンド試験片ならびに定荷重試験片の電位ノイズを、異なる液温の高濃度塩化物水溶液中において測定した。これらの試験片ならびに条件下で測定した電位ノイズから、個々のノイズ成分に対応する局部アノード電流の電気量を計算した。ついで、実験条件ごとに電気量に対する発生頻度の分布を求め、それが、進展性の腐食き裂が発生する臨界条件前後でどのように変化するかを検討した。

2. 研究方法

2.1. 理論

材料表面に発生した食孔は、そのすべてが定常進展して孔食を引き起こすのではなく、生成開始からの一定時間内に、ある臨界サイズに達しなかったものは、再不働態化して非進展性となる¹⁾。SCCの腐食き裂についても、同じく定常進展が可能な臨界サイズが存在すると考えられている。しかし、SCCでは、単一の微小き裂が、直接、定常進展可能な腐食き裂に成長するのではなく、複数の非進展性の微小き裂が互いに合体して臨界サイズ以上の腐食き裂に転じる^{2,3)}。

測定した電位ノイズから、対応する局部アノード電流を推定できる場合、アノード電流の積分値（電気量）は、対応する局部腐食損傷のサイズに等しい。孔食では、材料と環境の組み合わせで決まる、定常進展可能な臨界半径 r^* が存在するとされている^{4,5)}。したがって r^* が既知な条件下であれば、連続測定した電位ノイズから推定した電気量 q の極大値が、半径 r^* の食孔の形成に必要な電気量 q^* に接近すると、同条件下で孔食が発生する危険性が高いと判断できる。しかしSCCについては、微小き裂が互いに合体する過程が含まれることから、単に、推定した電気量の最大値を評価するだけでは不十分であると考えられる。つまり、ある単一の電気量 q^* で、定常進展可能なき裂が形成される臨界条件を定義することはできない場合が多いと考えられる。そこで、筆者らは、あるサイズ以上の全微小き裂について、その局部アノード電流の電気量を求め、その発生頻度分布から臨界条件を推定することを着想した（Fig. 1）。つまり、き裂サイズ（電気量）の極大値ではなく、比較的サイズの大きいき裂の発生頻度に着目して評価をおこなった。具体的には、電気量の対数を横軸とする発生頻度のヒストグラムを作成し、そのピーク高さから臨界条件を定義することを試みた。検出した各き裂の電気量は電位ノイズの波形より、類似の環境で求めた電気二重層容量ならびに分極曲線から計算した（2.2.3節）。

2.2. 実験方法

2.2.1. 試験片

定荷重試験片ならびにUバンド試験片の材料には、それぞれ異なる入手先から得た、SUS304 ステンレス鋼を使用した。両試験片の材料組成ならびに形状を、それぞれ Table 1, 2 ならびに Fig. 2, 3 に示す。定荷重試験片には、厚さ 2mm の平板材料を、平行部が 4×20mm の引張試験片に機械加工したものをを用いた。平行部をエメリ紙で 2000 番まで研磨仕上げした後、1100℃×10 分間の溶体化熱処理ならびに 650℃×24 時間の鋭敏化熱処理を施した。ついで、リン酸＋クロム酸水溶液中で電解研磨をおこない、熱処理時に試験片表面に生成した酸化スケールを除去した。そのあと、平行部の中心に 50mm² の暴露部を残して、他の部分をシリコンゴム系のシール剤（信越化学工業製 KE-45）で被覆した。Uバンド試験片の材料は、ミルアニールされた状態で受け入れ、定荷重試験片と同じく、650℃×24 時間の鋭敏化熱処理を加えてた。受け入れ状態での材料のEPR値は、55.63 あるいは 60.04%（それぞれ、同一材で2回測定した際の値）であった。また、鋭敏化熱処理後の値は、4.22 ならびに 3.49%であった。熱処理された材料は、Fig. 3 の(A)の形状に加工してから、その中央部を 800 番まで研磨

仕上げした。仕上げた試験片を、治具を用いて、同図(b)の形に組み上げた。そのあと、Fig. 3 の(C)に示したとおり、U字曲げ部の外面の 300mm²を残し、他の外面部分ならびに全ての内面と側面をシリコンゴム系のシール剤で被覆した。

定荷重試験片への荷重の付加は、バネ式定荷重試験器(東伸工業製 CRT-S10 型)を用いておこなった。荷重値は、試験片平行部の応力値が、247MPa、341MPa、ならびに 440MPa となるよう設定した。材料の室温での 0.2%耐力は、受け入れ状態で 284MPa であった(材料に添付されていたデータシートによる)。試験液の温度が 80℃以下であることから、耐力の温度変化は無視できる。したがって、247MPa は 0.2%耐力以下の、341 ならびに 440MPa は、同じく耐力以上の応力条件と推察される。

2.2.2. 試験液

定荷重試験の試験液には 10mass%の NaCl 溶液を用いた。測定中、プログラム温度調節器を用いて試験液の温度を、40 から 80℃まで 24 あるいは 48h 間隔で段階状に変化させた。一方、Uベンド試験片を用いた測定では、0.35 ならびに 3.5, 5.0, 10mass%NaCl 水溶液を試験液として用いた。定荷重試験と同じく、50 から 80℃まで 48h 間隔で温度を変化させた。定荷重試験片、Uベンド試験片のいずれを用いた測定でも、試験液の温度を一定の値に保持する際には、±0.5℃の精度で温度制御をおこなった。また試験液の温度を変化させる際は、5℃/hr の速度で液温を上昇させた。また溶液の気液面は、冷却管を通じて大気に開放した。

2.2.3. 測定ならびに解析方法

電位ノイズは、銀・塩化銀電極に対する試験極の自然電位を 0.5 秒間隔で連続測定することによって得た。電位の測定にはアドバンテスト製 R6871E 型デジタルマルチメータ(入力抵抗: 10GΩ以上)を使用した。測定データは、GP-IB バスを通じてパーソナルコンピュータに転送し、内蔵のハードディスクに保存した。

自然状態で測定された電位ノイズに対応する局部アノード電流は、以下の計算式を用いて計算した⁹⁾。

$$i_{1a}(t) = C_{dl} \cdot - \frac{\Delta E}{\Delta t} + 10 \frac{E_{base} - E(t) - a}{b}$$

ここで、 $i_{1a}(t)$ は局部アノード電流、 C_{dl} は界面容量、 $E(t)$ は時刻 t における電位(mV)、 E_{base} はノイズが発生する直前のベース電位を、それぞれ意味する。また、 a は単位電流密度の局部アノード電流が生じた時の腐食電位の変化を、 b は同じく電位変化に対する局部アノード電流のターフェル傾きを示す。定数 C_{dl} ならびに a , b の値は、80℃, 3.5mass% NaCl 溶液中の鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼における検討結果⁹⁾から得た、 $C_{dl}=17 \mu F/cm^2$, $a=237mV$, $b=98 mV/dec.$ を使用した。

3. 研究結果ならびに考察

3.1 定荷重試験片を用いた測定

試験液の温度を 40℃から 80℃まで変化させ、応力を付加した試験片の腐食電位を

連続測定した。腐食電位の重畳成分（電位ノイズ）を測定すると同時に、各応力水準で腐食き裂が定常的に進展する臨界の温度条件を求めた。臨界条件に関する結果を Table 3 に示す。40, 50℃では 24 時間、60, 70, 80℃では 48 時間、試験液をそれぞれの温度に保持したあと 10℃づつ上昇させた。定常進展き裂の生成の有無は、腐食電位の変化より判定した。いずれの試験片の実験でも、腐食電位が数秒間で 100mV 以上卑側へ低下し、かつ 1 時間以上再不働態化しない場合は、局部アノード電流が定常的に流れている維持されている（き裂が定常進展している）と判断した。また、測定は定常進展き裂が生成した時点で中止した。

Table 3 に示したとおり、0.2%耐力以下の応力である 247MPa を付加した試験片では、80℃まで温度を上昇させても定常進展き裂は発生しなかった。しかし、応力値がより高い 341Mpa ならびに 440Mpa 付加下では、いずれも液温を 80℃に保持している期間中に定常進展き裂が発生した。つまり、本実験で臨界の温度条件が確認できたのは、0.2%耐力以上の応力が付加された試験片のみであり、その条件はいずれの場合も 80℃であった。

次に、Table 3 に結果を示した定荷重試験において測定した、各液温での電位ノイズから、Fig. 1 に示した方法によって対応するアノード電気量の発生頻度を求めた。各応力水準での結果を Fig. 4 に示す。60℃以上で測定された、振幅 10mV 以上の全電位ノイズについて、対応する局部アノード電流を計算し、その積分値を求めた。341MPa, 444MPa とともに、定常進展き裂が形成された 80℃と、形成されなかった 70℃以下とでは、分布のピーク強度が大きく異なっている。しかしながら 80℃においても定常進展き裂が形成されなかった 247MPa での結果でも、同様の傾向が見られる。異なる応力下における結果を、液温毎に比較すると、高応力下では進展き裂が生じた 80℃では、247, 341, 444Mpa と応力レベルの増加に従いピーク強度も高くなっている。

3.2 Uベンド試験片を用いた測定

前節の定荷重試験片を用いた実験と同じく、液温を変化させて電位ノイズの測定をおこない、同時に腐食き裂が定常的に進展する臨界の温度条件を求めた。ただし、本節の測定では、付加応力の水準ではなく試験液の塩化物イオン濃度を変化させた。また、温度範囲は 50℃から 80℃とし、各温度での保持時間はいずれも 48 時間とした。臨界条件に関する結果を Table 4 に示す。NaCl の濃度が 5.0mass% の場合は 70℃で、10mass% では 60℃で定常進展き裂が発生した。より塩化物イオン濃度が低い、3.5mass% ならびに 0.35% の条件下では、80℃においても定常進展き裂の発生はなかった。

次に、Table 4 に結果を示した Uベンド試験片での試験において測定した、各液温での電位ノイズから、Fig. 1 に示した方法によって対応するアノード電気量の発生頻度を求めた。各試験溶液中での結果を Fig. 5 に示す。60℃以上の液温で測定された、振幅が 1mV 以上の全電位ノイズについて、対応する局部アノード電流を計算した。Fig. 5 に示したとおり、液温が上昇するほど、また塩化物イオンが高くなるほど、ピーク強度は大きくなる傾向が見られる。特に、定常進展き裂が形成された、5mass% NaCl, 液温 70℃ならびに、同じく 10mass%, 60℃での強度は、定常進展き裂が形成されなかった他の条件下での強度よりも明らかに大きい。また、Fig. 5 において、5mass%

NaCl, 60°Cでの分布と 5mass%, 70°Cならびに 10mass%, 60°Cでの分布を比較すると、全電気量範囲において後者(5.0%, 70°Cならびに 10%, 60°C)の方がピーク強度が高い。Table 4 に示したとおり、前者の条件下では定常進展き裂は形成されないのに対し、液温を 70°Cに上昇させた場合や、同じ液温 60°Cであってもより塩化物濃度の高い後者の条件下では、定常進展き裂が形成されている。

3.3 試験片の種類による結果の違いならびに今後の課題

定荷重試験片を用いた結果(Fig. 4)とUベンド試験片によるそれ(Fig. 5)とを比較すると、SCC 発生の臨界条件前後での推定電気量の分布の変化は、前者の方が顕著である。したがって、本実験結果の範囲内では、電位ノイズ法による SCC モニタリングのプロブ電極には、定荷重試験片の方がより適していると考えられる。Fig. 4 の 80°Cでの各応力水準における結果を比較すると、応力が高くなるにしがたい分布のピーク強度が増加している。Uベンド試験片は、その外面に限ったとしても、無負荷から最大引張強度近傍に至る広範囲の表面応力を、単一の試験片上に有している。このため、Uベンド試験片を用いた結果は定荷重試験片を使った結果と比較し、電気量の分布がブロードで、かつ臨界温度前後の条件におけるピーク強度の違いが小さくなったと推測される。

Fig.4ならびに Fig.5の電気量は、2.2.3.節で述べたとおり、80°Cの 3.5mass% NaCl 溶液中で測定した、二重層容量ならびにターフェル傾きを用いて計算した。同一種類の試験片を用いた測定であり、塩化物イオン濃度も比較的近いことから、同じ電気化学パラメータを適用できると判断した。しかしながら、このような近似により、異なる液温や塩化物イオン濃度での結果に、どの程度の誤差が生じるのかは、今後検討する必要がある。また、Fig.4 と Fig.5 の横軸を比較すると、Uベンド試験片を用いた測定で得られた電気量の分布の平均値は、定荷重試験片でのそれに比べて 2～4 倍程度大きい。電気量の計算をおこなう際、試験液の伝導度が十分に大きいと考え、局部アノード電流の対反応となる二重層容量の放電ならびに溶存酸素の還元反応の電流密度は、暴露部のいずれの個所においても等しいと仮定した。Uベンド試験片での測定結果の方が、電気量の平均値が大きい理由については、同試験片の方が定荷重試験片より、残留ひずみや平面応力の最大値が大きいことによると考えられる。しかしながら、Uベンド試験片の暴露部の面積が定荷重試験片でのそれに比べ 6 倍大きいことから、局部アノード反応の対反応の電流密度が、局部アノード近傍を極大とした一定の分布を有している可能性も否定できない。この点については、今後の検討課題としたい。

4. 結言

製塩プラントでの応力腐食割れモニタリングへ電位ノイズ法を適用するための基礎的検討をおこなうため、高濃度の中性塩化物水溶液中に鋭敏化 304 鋼の定荷重試験片を浸漬させて、腐食電位ならびにその振動成分(電位ノイズ)を測定し、各ノイズ信号に対応するアノード電気量を計算した。実験条件毎に、電気量の対数値を横軸として対応する電位ノイズの発生頻度を整理した結果、定常進展き裂が生成する臨界条

件前後において、分布のピーク値が明確に増加することが判明した。同様の測定ならびに解析を、鋭敏化304鋼を材料としたUバンド試験片を用いておこなった結果、定荷重試験片と同じく、臨界条件前後で電気量分布のピーク値に明らかな変化が見られた。しかしながら、臨界条件前後での変化の程度は、定荷重試験片を用いた測定結果の方が顕著であった。試験片の種類によって推定された電気量が異なる理由については、今後の検討が必要と考えられる。

文献

- 1) N.Sato, "Denkyoku-kagaku" Vol.2, p.418, Nittetsu-gijutsu-jyoho-senta (1994)
- 2) G.Nakayama, M.Akashi and A.Ohtomo : *ISIJ International*, **31**, 223 (1991)
- 3) G.Nakayama and M.Akashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 298 (1996)
- 4) Y.Hisamatsu, *Tetsu-to-Hagane*, **63**, 574 (1977)
- 5) T.Okada: *J.Electrochem.Soc.*, 132 537(1985)
- 6) H.Inoue , K.Yamakawa and M.Kinoshita , *Proc.46th Japan Conf.Materials and Environments*, p.337, JSCE (1999)

Table 1 Chemical composition of the SUS304 stainless steel used for the material for the flat-type specimens for constant loading test (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14

Table 2 Chemical composition of the SUS304 stainless steel used for the material for the U-bend specimens (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.05	0.51	1.02	0.024	0.003	8.34	18.4	0.12

Table 3 Critical temperatures at which propagative cracks were initiated during the constant-loading SCC tests. The solution temperature were increased stepwise from 40 to 80°C, every 24 or 48hrs; ○:No propagative cracks ×;SCC

Sol'n temp.	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Max. duration	24hrs	24hrs	48hrs	48hrs	48hrs
247MPa	○	○	○	○	○
341MPa	○	○	○	○	×
440MPa	○	○	○	○	×

Table 4 Critical temperatures at which propagative cracks were initiated in the SCC tests Using U-bend specimens. The solution temperature were increased stepwise from 50 to 80°C, every 48hrs; ○:No propagative cracks ×;SCC

Sol'n temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Max. duration	48hrs	48hrs	48hrs	48hrs
0.35mass%	○	○	○	○
3.5mass%	○	○	○	○
5.0mass%	○	○	×	—
10mass%	○	×	—	—

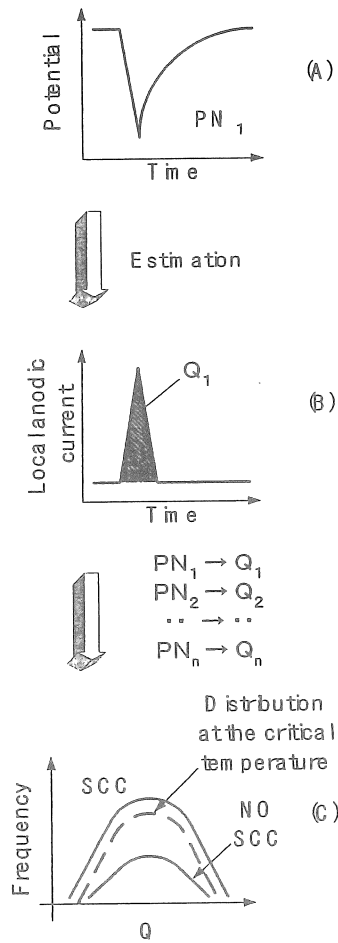


Fig.1 Flow of signal analysis to obtain the distributions of the generation frequency of potential fluctuation as a function of the electricity quantity of corresponding local anodic current.

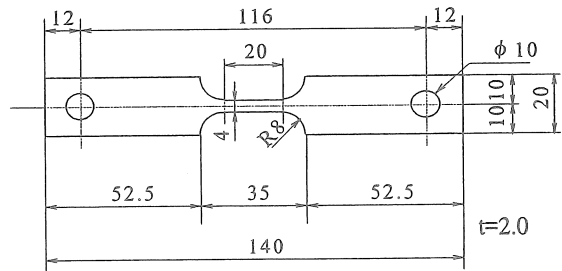


Fig.2 Dimensions of the flat-type specimen for constant loading tests.

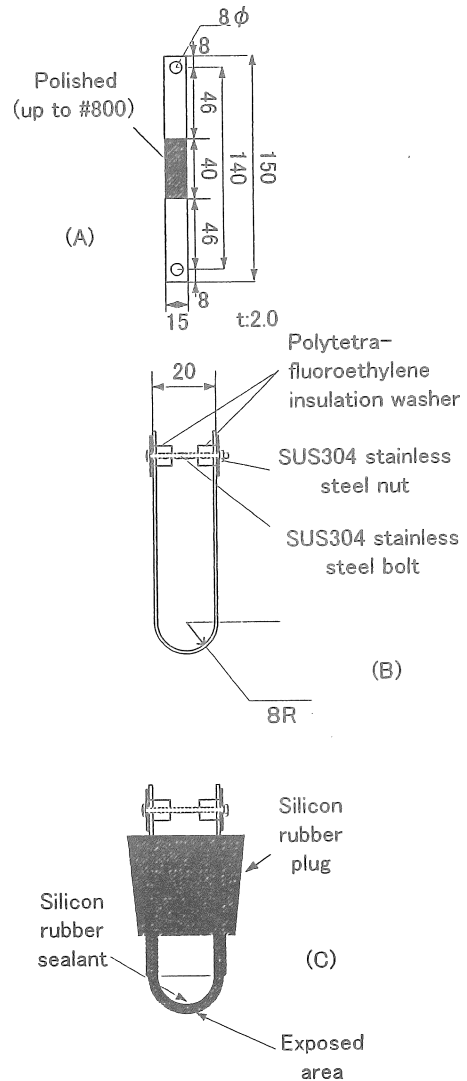


Fig.3 Dimensions of the U-bend specimen.

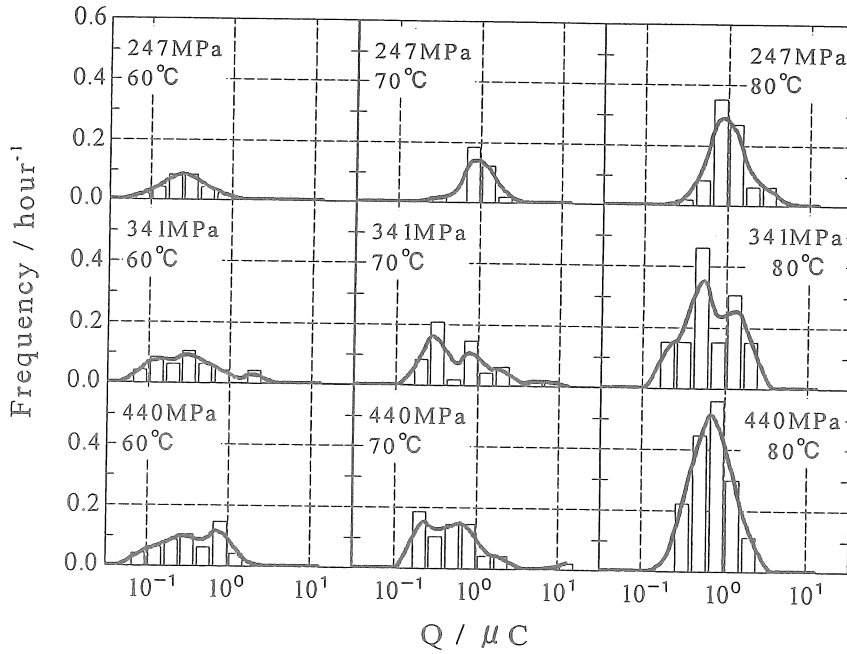


Fig.4 The generation-frequency of potential fluctuation measured in the constant loading tests.

The frequency was shown as a function of the electricity quantity of the corresponding local anodic currents to each potential fluctuation.

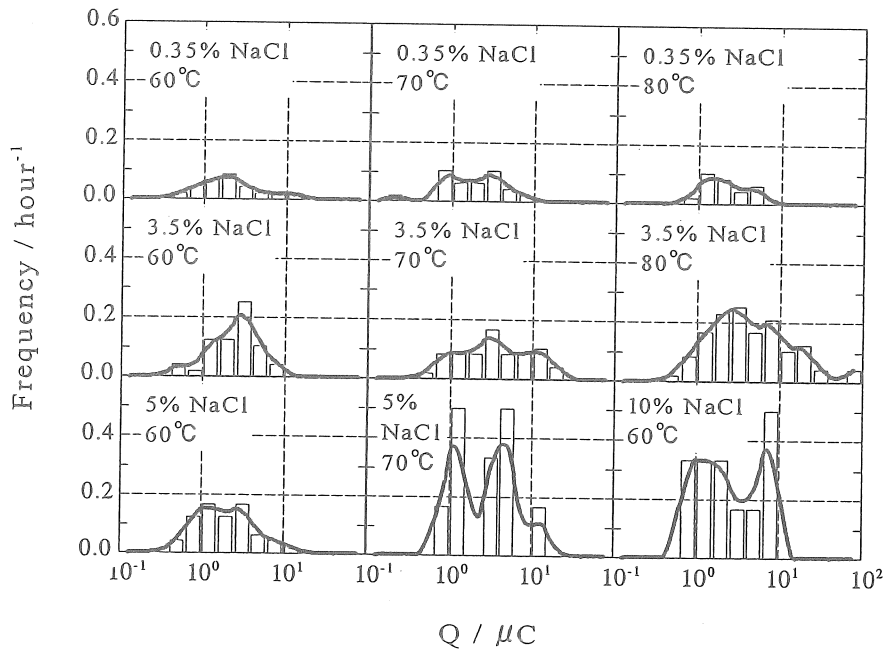


Fig.5 The generation-frequency of potential fluctuation measured in the SCC tests using U-bend specimens. The frequency was shown as a function of the electricity quantity of the corresponding local anodic currents to each potential fluctuation.

Feasibility study on localized corrosion monitoring using potential noise analysis in salt manufacturing plants

Hiroyuki Inoue

College of engineering, Osaka Prefecture University

Recently, the potential noise analysis has been received significant attention as a promising method for monitoring the initiation of localized corrosions in chemical plants. The objective of this study is to investigate the applicability of potential noise analysis to monitoring the initiation of stress corrosion cracking (SCC) in high-concentrated sodium chloride (NaCl) solution, which could be regarded as a simulated process-fluid in salt manufacturing plants. It is considered SCC is one of the most serious localized corrosion for a chemical plant using stainless-steel as its structural material.

A critical temperature above which propagative corrosion cracks appear can be specified in each combination of the kind of material, the level of applied stress, and the concentration of NaCl in the solution. In order to evaluate the applicability of potential noise analysis, it was investigated the analytical results could tell whether the current temperature over or under the critical one.

The potential noises of direct tension and U-bend specimens were analyzed. The direct tension specimens applied the constant stress of 247, 341, or 440MPa were immersed in 10mass% of NaCl solution and its temperature was stepwise increased from 40 to 80°C every 10°C. The U-bend specimens were immersed in NaCl solution in different concentrations and its temperature was also changed stepwise in the same way. The quantity of electricity on the corresponding localized corrosion currents to the measured potential noise was calculated, and then the generation frequency of the potential noises was plotted against the log of the quantity of the electricity. The peak value of the frequency at a critical temperature was clearly higher than that under the critical temperatures. It is considered this result shows the potential noise analysis is a potential method for monitoring the initiation of SCC in high-concentrated chloride solution environments, or process-fluid in salt manufacturing plants.