
助成研究報告書

理工学プロジェクト研究

(2007－2009年度)

製塩環境における腐食の機構解明と評価技術の開発

Elucidation of Corrosion Mechanisms and the Development of Corrosion
Evaluation Techniques in Salt-Production Environments

The Salt Science Research Foundation
Project Research Report

平成23年3月



公益財団法人
ソルト・サイエンス研究財団

プロジェクト研究報告書 目次

理工学分野

07A - 09A 製塩環境における腐食の機構解明と評価技術の開発

1	はじめに 井上 博之 (大阪府立大学)	1
2	オーステナイト合金の応力腐食割れ感受性マップ構築とその機構的理解 (07A1 - 09A1) 渡辺 豊 (東北大学)	3
3	高濃度塩環境における銅合金の流れ誘起腐食 (07A2 - 09A2) 矢吹 彰広 (広島大学)	25
4	製塩プラントにおける腐食管理のための溶存酸素モニタリングに関する研究 (07A3 - 09A3) 八代 仁 (岩手大学)	39
5	電位ノイズ法を用いた濃厚塩化物水溶液中での局部腐食発生の予測技術の開発 (07A4 - 09A4) 井上 博之 (大阪府立大学)	53
6	光ファイバ AE システムを用いた製塩装置の局部腐食モニタリングと診断 (07A5 - 09A5) 長 秀雄 (青山学院大学)	65
7	製塩環境における金属材料腐食挙動の多分割電極法を用いた計測 (07A6 - 09A6) 安住 和久 (北海道大学)	85
8	まとめ 井上 博之 (大阪府立大学)	103

CONTENTS

PROJECT RESEARCHES OF PHYSICAL SCIENCE, ENGINEERING

Elucidation of Corrosion Mechanisms and the Development of Corrosion Evaluation Techniques in Salt-Production Environments

1	Preface	
	Hiroyuki Inoue (Osaka Prefecture University)	1
2	Susceptibility Mapping and Mechanistic Understanding of Stress Corrosion Cracking for Austenitic Alloys (07A1 - 09A1)	
	Yutaka Watanabe (Tohoku University)	3
3	Flow-Induced Corrosion of Copper Alloys in a High Salt Concentration Environment (07A2 - 09A2)	
	Akihiro Yabuki (Hiroshima University)	25
4	Development of Dissolved Oxygen Monitoring System for Corrosion Control of Salt Producing Plants (07A3 - 09A3)	
	Hitoshi Yashiro (Iwate University)	39
5	Development of Prediction Techniques for Localized Corrosion Initiation in Concentrated Chloride Solutions Using Potential Noise Method (07A4 - 09A4)	
	Hiroyuki Inoue (Osaka Prefecture University)	53
6	Monitoring and Diagnosis of Local Corrosion at Salt Product Plants by an Optical Fiber AE System (07A5 - 09A5)	
	Hideo Cho (Aoyama Gakuin University)	65
7	Corrosion Monitoring of Metals Used in Salt Production Line Using Multiple Electrodes System (07A6 - 09A6)	
	Kazuhiisa Azumi (Hokkaido University)	85
8	Conclusion	
	Hiroyuki Inoue (Osaka Prefecture University)	103

はじめに

井上 博之

大阪府立大学大学院工学研究科

本報告書には、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の助成で2007年から2009年の3年に実施した、理工学プロジェクト研究「製塩環境における機構解析と評価技術の開発」の成果がまとめられている。本プロジェクトは、40歳代を中心とした気鋭の腐食研究者6名が、製塩環境での腐食機構の解析や製塩プラントに適用できる腐食評価技術の開発に分担して取り組んだ。ただ、6名の多くが、それまで、製塩とは環境が大きく異なる化学プラントや原子力設備の腐食を主な分野としていた。製塩を専門としていなかった研究者が集まり、他の分野で培った先端的な概念や方法を製塩での腐食課題に適用することは、大きな飛躍が得られる可能性を有する反面、成果の方向が現実の製塩からずれてしまう危険性がある。そのため、研究担当者が、製塩の工程や環境、部材に関する理解を深めることを目的として、2回のプラント見学会ならびに腐食個所と部材に関するアンケート調査、製塩技術者との意見交換会を行った。実施に快諾し協力下さった国内の製塩各社に心より御礼申し上げます。

また、この個性的なプロジェクトが上手く進行するよう、いつも温かい助言を下されたソルト・サイエンス研究財団研究運営審議会の柘植会長ならびに中尾委員、越智委員、豊倉研究顧問に感謝致します。

製塩工程ではプロセス流体として高濃度の塩化物水溶液を扱うことから、装置や配管に、孔食や応力腐食割れ、すき間腐食などの局部腐食が生じやすい。また、スラリーなどによる流れ誘起腐食も頻繁に経験される。これら腐食現象の発生や進展は、製塩工程のプロセス流体(製塩環境)の塩化物濃度や温度、pH、溶存酸素濃度によって支配される。本プロジェクトは、製塩装置の腐食の防止や進展速度の軽減、構造部材の寿命予測法の確立を目的とし、(1)製塩環境での局部腐食進展や流れ誘起腐食の機構の解明、(2)腐食現象を支配する環境因子のその場(in-situ)測定法の確立、(3)製塩装置での腐食損傷の発生をその進展の極初期において検出するモニタリング手法の開発をおこなった。

Preface

Hiroyuki Inoue

School of Engineering, Osaka Prefecture University

This report covers the products of 3 years of a research project titled “Elucidation of Corrosion Mechanisms and the Development of Corrosion Evaluation Techniques in Salt-Production Environments”, which was conducted on a grant from the Salt Science Research Foundation (SSRF), from 2007 to 2009. The project was carried out by a group of 6-energetic corrosion scientists; they analyzed the corrosion mechanisms in salt-manufacturing environments and developed the evaluation techniques for salt-manufacturing plants. However, most of the scientists who joined the project had been solely studying on the corrosion in chemical plants or power plants, of which environments are regarded as substantially different from that of the salt-manufacturing plants. For covering up this weakness, twice of technical visits to the salt-manufacturing plants were made in order to deepen the understanding on the processes, the environments and the structural components of the salt-manufacturing. A questionnaire on the location of problem and the structural component, and a meeting for exchanging opinions with salt-manufacturing engineers were carried out, too. I appreciate a cheerful cooperation of domestic salt-manufacturing companies, on behalf of the scientists who involved in this project. I also grateful to kind advices from the member of the SSRF Research Operation Committee: Prof. Emer. Tsuge, Prof. Nakao, Mr. Ochi and Prof. Emer. Toyokura; it was helpful to lead this independent project to the right direction.

The equipments and the piping for salt-manufacturing are regarded as rather sensitive to the kind of localized corrosion such as pitting, stress corrosion cracking and crevice corrosion, because the salt-manufacturing process handles a highly-concentrated chloride solution. The flow assisted corrosion with slurry is also frequently experienced in the process. The initiation and the propagation of these kinds of corrosion are controlled by the degrees of the chloride concentration, pH and the DO concentration of the process fluid (salt-manufacturing environment). The objectives of this project were to search for the ways to prevent or mitigate corrosion in salt-manufacturing plants as well as to establish the method to predict the remaining life of the structural components. To achieve these objectives we conducted the following research topics: (1) the clarification of the propagation mechanism of the localized corrosion as well as the flow-assisted corrosion in salt-manufacturing environment, (2) the establishment of the in-situ measurement techniques for evaluating the environmental factors controlling the corrosion, (3) the development of the monitoring techniques that enable to detect the occurrence of corrosion damages on salt-manufacturing equipments during the very early stage of their propagation.

オーステナイト合金の応力腐食割れ感受性マップ構築とその機構的理解

渡辺 豊

東北大学大学院工学研究科

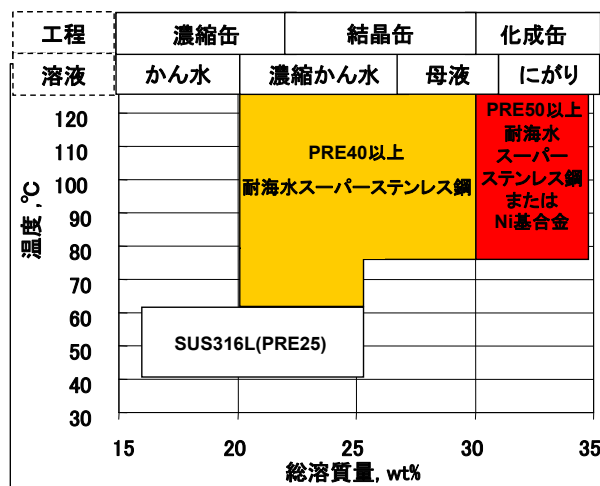
概要 製塩環境における応力腐食割れ等の局部腐食は、一旦発生するとその進展速度が高いことから、進展性の損傷が生じる臨界条件を把握した上で、材料選択・配置および操作条件を最適化することによって損傷を発生させないことが、プラント設備の健全性を維持する上で肝要である。本研究は、製塩環境において応力腐食割れ等の局部腐食を生じさせることなく各種オーステナイト系耐食合金を使用するため、応力腐食割れ発生の臨界条件を明示した『応力腐食割れ感受性マップ』を構築するとともに、その科学的合理性を担保するための機構的理解を得ることを目的とした。

SUS316L、YUS270、NAS254N、NAS354N、C-22 について、溶液は濃縮かん水～にがり、温度は 60～110℃の範囲で定ひずみ SCC 試験を実施した。それにより製塩環境中におけるオーステナイト系耐食合金の SCC 感受性マップを構築し、実機での経験を総合して材料選択指針を作成した。

各合金の製塩環境での適用性は

- ・ SUS316L は濃縮缶への適用が可能だと判断された。
- ・ 結晶缶以降の環境では、少なくとも PRE40 以上の耐海水スーパーステンレス鋼の適用が推奨された。
- ・ 局部腐食を生じさせずに化成缶を使用するには PRE50 以上の耐海水スーパーステンレス鋼か Ni 基合金の適用が推奨された。

(Pitting Resistance Equivalent: $PRE = Cr + 3.3Mo + 20N$)



Material selection guideline in salt production plant

1. 研究目的

製塩環境における応力腐食割れ等の局部腐食は、一旦発生するとその進展速度が高いことから、進展性の損傷が生じる臨界条件を把握した上で、材料選択・配置および操作条件を最適化することによって損傷を発生させないことが、プラント設備の健全性を維持する上で肝要である。本研究は、製塩環境において応力腐食割れ等の局部腐食を生じさせることなく各種オーステナイト系耐食合金を使用するため、応力腐食割れ発生の臨界条件を明示した『応力腐食割れ感受性マップ』を構築するとともに、その科学的合理性を担保するための機構的理解を得ること

を目的とした。

2. 実験方法

2.1 定ひずみ応力腐食割れ試験による割れ発生条件のマッピング

2.1.1 試験方法

マップ構築にあたっては、広い塩化物濃度・温度の組み合わせ条件下における応力腐食割れ(以下 SCC: Stress Corrosion Cracking)の感受性データを得る必要がある。SCC 感受性評価は定ひずみ SCC 試験により行った。また、実機における電位モニタリングや電気防食を行う際

の参考とするため、試験片の電位を制御した定ひずみ SCC 試験も行うこととした。加えて、冷間加工や溶存酸素の影響についても考慮して試験を行うこととした。

2. 1. 2 供試材

供試材は SUS316L、YUS270、NAS254N、NAS354N 及び C-22 の 5 合金種を用いた。それらは全て製塩プラントで実際に使用されているオーステナイト系耐食合金^{*14}で、SUS316L は汎用低炭素ステンレス鋼、YUS270、NAS254N 及び NAS354N は耐海水スーパーステンレス鋼、C-22 は Ni 基合金とカテゴリー分けできる。各材料の組成を Table. 1 に示す。合金の組成から経験的に耐孔食性の目安が計算できる。その計算式は孔食指数 (PI: Pitting index または PRE: Pitting Resistance Equivalent) と呼ばれ、研究者によって成分とその係数の扱いには諸説あるが、今回は

$$PRE = Cr + 3.3Mo + 20N \quad (1)^{*5}$$

を採用することにした。供試材の孔食指数を Fig. 1 に示す。組成が近い YUS270 と NAS254N は PRE も近い値になっており、類似の耐孔食性を発揮すると予想できる。Fig. 2 に藤原^{*5}の作成した孔食指数 (PRE) - SCC 発生 MgCl₂ 溶液臨界濃度図を示す。横軸は、各合金が 142°C 溶液による定ひずみ SCC 試験で SCC を生じなかった MgCl₂ 溶液臨界濃度を表す。製塩環境では最大 35 wt% 程度の塩化物濃度を扱う^{*1}。横軸が 35 wt% 以下の領域で PRE の値と SCC 発生 MgCl₂ 溶液臨界濃度はよく対応しており、製塩環境の溶液の範囲では、耐孔食性が耐 SCC 性に直接繋がることと理解できる。各供試材の PRE より、製塩環境での耐 SCC 性を予想すると、SUS316L は低濃度塩化物環境での適用に限られると予想できる。YUS270、

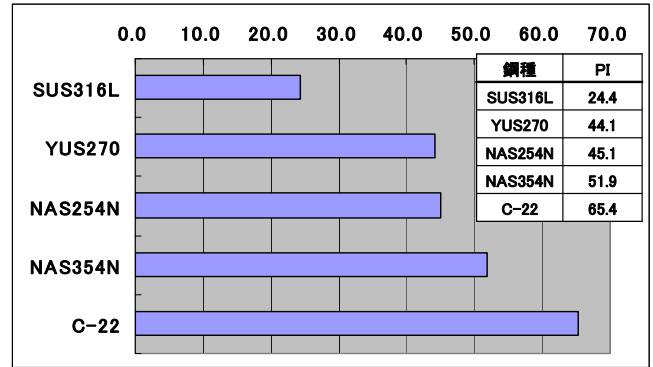


Fig. 1. PRE of tested materials

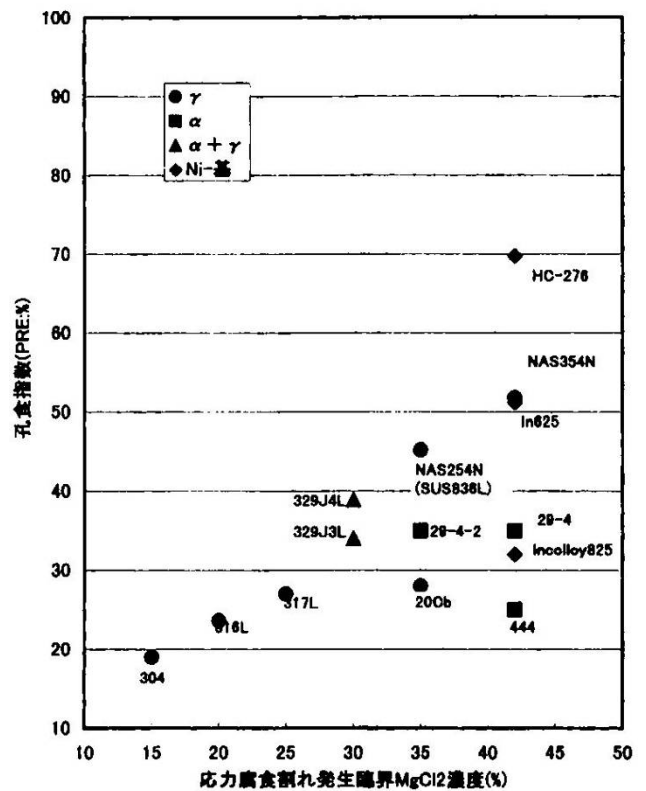


Fig. 2. PRE and critical SCC generation MgCl₂ density

Table 1. Tested materials compositions

成分[wt%]	Fe	Cr	Ni	Mo	S	P	Mn	Si	C	N	Cu	Co	V	W
SUS316L	66.4	17.53	12.19	2.07	0.005	0.031	1.05	0.71	0.015	-	-	-	-	-
YUS270	53.22	19.97	18.86	6.14	0.001	0.023	0.48	0.48	0.012	0.194	0.62	-	-	-
NAS254N	46.18	23.46	24.53	5.28	-	0.022	0.21	0.1	0.013	0.21	-	-	-	-
NAS354N	34.14	23.15	34.73	7.45	-	0.017	0.13	0.17	0.008	0.21	-	-	-	-
C-22	4.1	21.5	57.41	13.3	<0.01	0.01	0.22	0.02	0.003	-	-	0.5	0.04	2.9

NAS254N は最も厳しい環境での適用に不安がある。NAS354NとC-22は十分な耐SCC性を発揮すると期待できる。

冷間加工の影響を評価するため、各合金は圧下率40%の冷間圧延を加えた材料と、圧延なし(0%)の材料を調達した。また、NAS254Nについては炭素鋼SS400との爆着クラッド材も調達した。SS400との爆着クラッド材は実機でも用いられている材料である^{*1-3}。供試材と冷間圧延圧下率についてのまとめをTable 2に示す。表中には、ビッカース硬さを測定した結果も併せて記入した。ビッカース硬さの測定は、供試材表面の加工硬化層を電解研磨により除去した上で、測定5回の平均値を採用した。各40%圧延材は無圧延材と比較して硬さが2倍程度に上昇していた。クラッド材は、バルク材と比較して硬度は変化していなかった。

2. 1. 3 試験片

試験片は、先述の5合金種をJIS G 0576を参考に板厚1mm、曲率半径8mmのUバンド試験片に加工した。試験片寸法をFig. 3に示す。なお、NAS254N-SS400クラッド材のみ、板厚1.4mm、曲率半径11mmの同様の試験片に加工し、NAS254Nが外側、SS400が内側で、クラッド界面が板厚の中心にくるようにした。締付ボルト・ナットと試験片はテフロン製カラーで絶縁した。試験直前にボルト間平行板距離が10mmになるまで締め付けた。クラッド材は同様に14mmになるようにした。計算上、曲げ部のひずみはソリッド材・クラッド材共に約7%であった。冷間圧延材の圧延方向は、試験片の曲げ引張の方向に直行するようにした。圧延方向と試験片採取方向の関係をFig. 4に示す。

準安定オーステナイト系合金は、強加工を受けることで応力誘起マルテンサイトを形成することがある。その点を確認するためフェライトスコープを用いて試験片の磁性を測定した。測定対象は①Uバンド試験片の凸部の頂点、②試験片締付ボルトより外側の端、③加工前の板材、である。測定箇所をFig. 5に示す。SUS316L以外の材料の磁性は全てフェライトスコープの検出限界を下回っていた。SUS316Lの測定結果をTable 3に示す。曲げを受けた①と曲げを受けていない②を比較しても、曲げ加工による磁性の上昇は0.1%程度と、ごく僅かであった。また、冷間圧延の磁性への影響も見られなかった。以上より、全ての試

Table 2. Cold work and hardness of tested materials

鋼種	冷間圧延圧下率	硬さ[Hv]
SUS316L	0	151.1
	40	313.0
YUS270	0	195.0
	40	352.9
NAS254N	0	186.3
	40	363.4
NAS254N クラッド	—	179.2
NAS354N	0	192.5
	40	374.5
C-22	0	202.0
	40	409.5

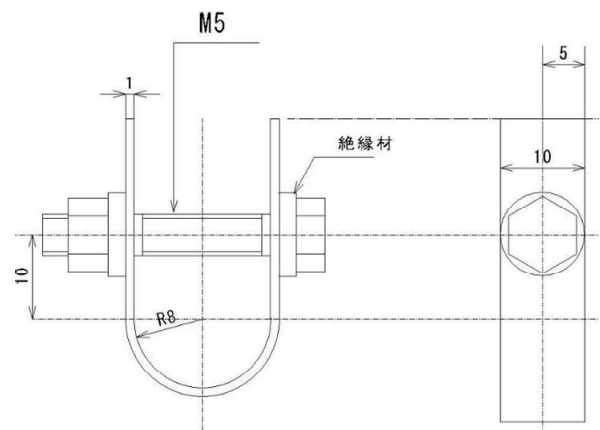


Fig. 3. Test piece dimension (JIS G 0576)

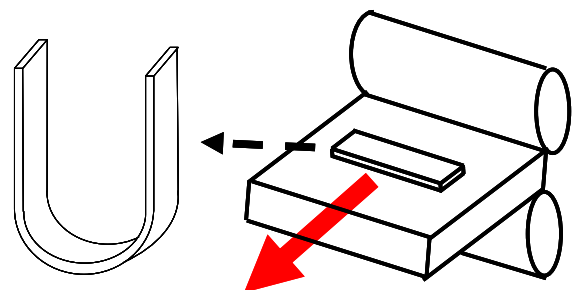


Fig. 4. Relationships between rolled direction and test piece

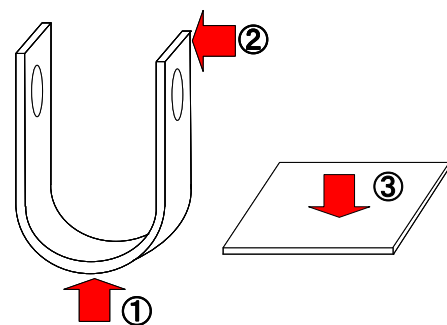


Fig. 5. Measured points with ferrite meter

試験片で応力誘起マルテンサイトの形成は無かったと推測できる。

試験片の電位制御を行う際には、ビニール被覆銅線を試験片端に半田付けし、U ベンドの曲げ部以外、具体的には試験片両端から 25 mm までの部分を全てシールした。これは、半田付け部の腐食と、ボルト穴付近の隙間腐食の発生を避けるためである。試験片をシールした領域について Fig. 6 に示す。また、クラッド材は炭素鋼が露出しないようにシールした。

2. 1. 4 試験溶液

製塩プラントにおける製塩プロセスと溶液の対応を Table 4 に示す。また、溶液の塩化物イオン濃度と温度の範囲を Fig. 7 に示す。本研究はプロジェクト研究「製塩環境における腐食の機構解明と評価技術の開発」の一テーマであるため、試験溶液には同プロジェクト内での標準的な共通試験環境として設定されたものを用いた。Table 5 に共通試験環境の溶液組成を示す。試験溶液は超純水と特級試薬を用いて作成した。実機を想定した共通試験環境で温度は範囲で示されているが、本研究では温度域を 60、80、95、110℃の4つに分け、温度固定で試験を行うことにした。

かん水、母液、にがりの pH 測定結果を Fig. 8 に示す。測定は窒素を吹込み、脱気した上で行った。測定には pH 電極を用い、高温での測定には電極の温度補正機能を利用した。Table 4 の 4 種の塩化物のうち、MgCl₂ が弱酸性を示すことから、MgCl₂ の割合が多い溶液ほど低い pH を示す。また、全ての溶液において温度が上がるにつれて pH が低下している。

2. 1. 5 試験雰囲気

試験中の雰囲気は、純酸素を吹込んだ。また、溶存酸素の影響を評価するため、にがり溶液の一部では純窒素吹込みの試験も行った。測定を行っていないため本研究で使用した溶液の溶存酸素濃度は不明である。

製塩プラント実機の蒸発缶内部における雰囲気は、蒸発を促すために負圧をかけられており、酸素の溶解度が

Table 3. Measured results of SUS316L with ferrite meter

SUS316L		
	測定箇所	測定値[%]
無圧延材	試験片頂①	0.36
	試験片端②	0.25
	板材③	0.19
40% 圧延材	試験片頂①	0.32
	試験片端②	0.22
	板材③	0.25

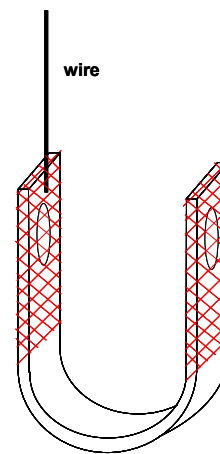


Fig. 6. Sealed area on test piece that potential controlled (meshed area sealed)

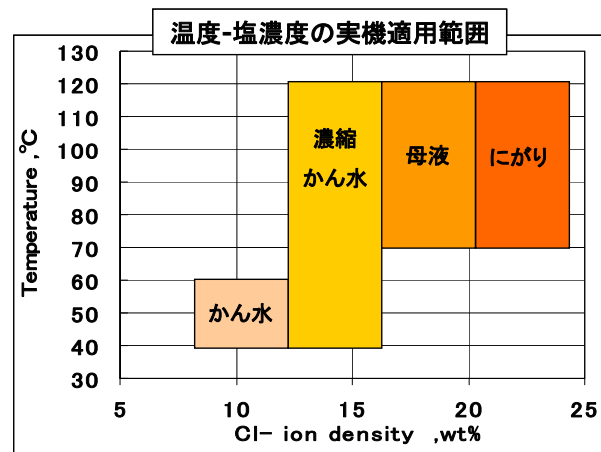


Fig. 7. Application temperature of salt production solutions

Table 4. Salt production process and solutions

缶名	濃縮缶		低濃度結晶缶	高濃度結晶缶	化成缶
溶液名	かん水	濃縮かん水	母液		にがり

Table 5. Mock salt production solutions

溶液名／溶質, wt%	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	Total	Total Cl
かん水	16	0.37	0.78	0.62	17.77	10.82
濃縮かん水	24	0.57	1.2	0.93	26.7	16.26
母液	14	3	8	5	30	18.74
にがり	5	5	15	9	34	21.68

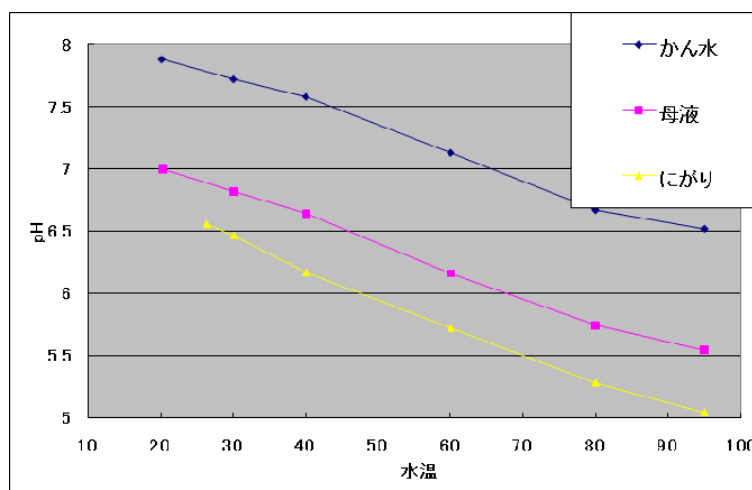


Fig. 8. pH of salt production solutions

常圧下よりも低くなっているものと思われる^{*3}。ただし、実際に実機内部の環境で溶存酸素の測定を行ったことを確認できる報告は見られない。また、腐食貫通などにより外気を吸気してしまうケース^{*2}が報告されており、そもそも真空式の製塩プラントでは洩れ込みが起り易いとしている主張^{*6}もある。そこで、試験結果をより保守的なものとするため、本研究では酸素を吹込むことにした。

2. 1. 6 試験装置

試験装置の模式図を Fig. 9 に示す。容量 2 リットルの丸底セパラブルフラスコに試験液約 1.8 リットルを投入し、マントルヒータで加熱した。温度は熱電対と温度調節機とリレーを用いて ± 1°C 以内に制御した。フラスコは出口を除いて密閉した上で、出口付近はコンデンサーで冷却し、試験溶液の蒸発による濃縮を抑えた。それでも長時間の試験では水位を減じるので、試験液作成直後の水位をフラスコに標線として記入しておき、標線より水位が減った場合には超純水を足して水位を維持するようにした。試験中に吹込むガスは、ガスボンベからレギュレータを介して吹き込んだ。

試験片やセンサー類は、セパラブルフラスコの蓋に設

置した穴あきシリコンゴム栓を通して、内部に吊り下げた。試験片は全体を溶液中に浸漬した。複数の試験片を同時に投入する場合はチタン製ホルダーに固定し、試験片同士接触することがないようにした。ホルダーへの固定は U ベンド試験片の締め付けボルトを利用した。なお、前述のようにボルトと試験片は絶縁されている。

電位測定に用いる参照電極には東亜ディーケーケー製ダブルジャンクション銀／塩化銀電極 HS-305D を用い、電極内部液には飽和 KCl 水溶液を充填した。電極は試験器から液橋を介した室温の容器に設置した。Table 5 の溶液には室温では溶けきらないものもあるため、電極を設置した室温の容器では析出がみられる。ただし、その容器は試験器本体に比べて小さいことから、試験への影響はないものとみなした。

ポテンショスタットには北斗電工製 HA-151A、HA-151、HA-1010mM1A のいずれかを用いた。デジタルロガーには GRAPHTEC 製 GL200 または GL200A を用い、測定した電位・電流値はサンプリングレート 500 ms で記録した。

電位制御に用いる対極にはφ6 の純チタン製ロッドを用いた。ロッドは制御する試験片 1 つにつき 1 本を試験器に

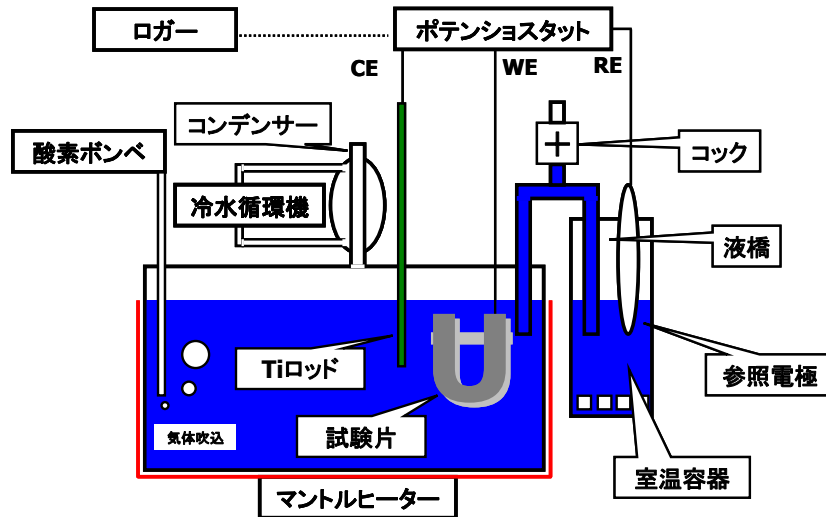


Fig. 9. Test set up for constant strain SCC test

設置し、ロッドの試験液への浸漬面積は28.5 cm²であった。試験片の浸漬面積は、Fig. 6 の電位制御を行う場合の試験片が5.3 cm²、電位制御を行わない試験片が15.3 cm²となっていた。

なお、Fig. 9 は電位を制御した試験を行う場合のセットアップなので、電位制御を行わない場合はポテンシostatや対極などは使用しない。

2. 1. 7 SCC 感受性評価方法

自然浸漬電位下の定ひずみ SCC 試験では、試験片を試験器内に投入し、500 h 後に取り出した。定電位制御の定ひずみ SCC 試験では、試験片を試験器内に投入直後から一定電位に保持し、72 h 後に取り出した。定電位制御の試験片は、損傷が見られない場合に限って洗浄後に再利用した。それぞれの試験時間は、過去に塩化物環境で定ひずみ、定電位 SCC 試験法を用いた研究^{*7-12}を参考に決定した。

定電位制御の試験中は、電流値を頻繁にチェックするようにした。試験開始後 6 時間以内は 30 分に 1 回以上、それ以降は 6 時間に 1 回以上はチェックし、全面腐食などによって試験片の電流値が過大になった場合は、不働態域まで電位を操作して溶解をストップさせ、取り出しまで維持するようにした。これは、試験片の過剰な溶解により試験液を汚染し、容器内の他の試験片へ影響を与えることがないようにするためである。試験後には、各試験片を光学顕微鏡や電子顕微鏡で表面観察し、局部腐食や SCC の有無を記録し条件毎にマッピングした。

2. 2 金属イオン発色反応を利用した SCC・局部腐食誘導期～発生期の直接観察

2. 2. 1 観察原理

金属イオン発色反応を利用した SCC・局部腐食誘導期～発生期の直接観察手法について述べる。この手法は合金の SCC、あるいは局部腐食の誘導期～発生期において、極めて局所的・過渡的な溶解により生成する金属カチオン(今回は Fe²⁺ が対象)を発色反応によって視覚化し、着色位置によって SCC 萌芽の発生位置を、着色コントラストと領域面積によって反応規模を定量評価するものである。その機構の概念図を Fig. 10 に示す^{*13}。

この方法は助成研究者によって開発されたもので、着色反応を利用したことにより、従来観察が困難であった萌芽形成をも捉えることが可能となった。この SCC 発生過程の実時間観察において、電気化学ノイズ・モニタリングを併用することとした。

2. 2. 2 電気化学ノイズの観測原理

電気化学ノイズの原理について述べる。電気化学的過渡信号の原理^{*14}を Fig. 11 に示す。SCC 発生過程は局所的な皮膜破壊と溶解、皮膜再生のプロセスからなる。一方、SCC 進展過程はこのプロセスを繰り返すことで進行する。この発生過程で皮膜破壊されてから皮膜再生が完了するまでの間に正の電荷を持つ金属イオンが溶液中に溶出する一方で、負の電荷をもつ電子が金属中に放出される。このとき溶液と金属の間には電荷の遣り取りから電流が流れることになり電位も変化する。この電流や電位の振動は

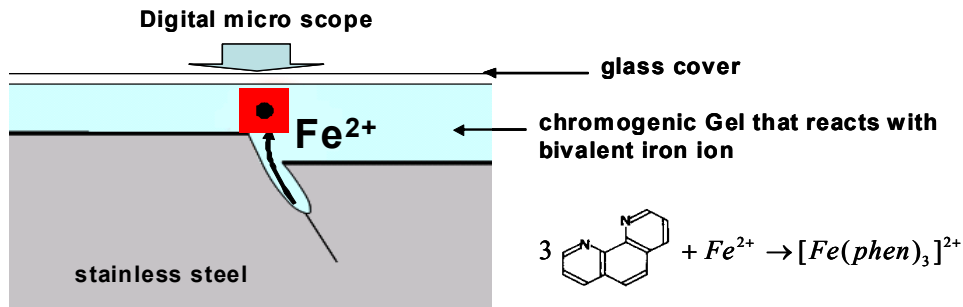


Fig. 10. Visualization of SCC initiation based on the APC mechanism

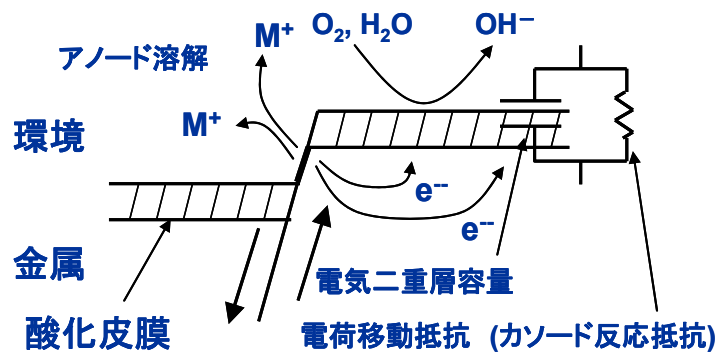


Fig. 11. Mechanism of electrochemical noise

金属と溶液の間で連続的な計測を実施すればリアルタイムで観測することができる。また、電位や電流は定量的なパラメータとして得られるので数値的な解析も可能となる。このリアルタイム性と定量性は正確な損傷評価、SCC 発生進展メカニズム解析に有用であるので、SCC 試験と併せて電気化学ノイズ測定を行う事で機構理解へと繋げる。

2. 2. 3 観察手法

SCC 発生過程の基礎的理解を得ることを目的として、鋭敏化ステンレス鋼を用いた SSRT 試験を行うこととした。室温の 0.01 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液 + 1.5 wt% 塩化 1,10-フェナントロリン水溶液に増粘材としてゼラチン 5 wt% を加えたものを試験に用いることとした。供試材には鋭敏化処理を施した SUS316 を用い、平板試験片に加工し、SSRT 試験(ひずみ速度 1.33×10^{-6} (/sec))に供した。溶液内に擬似的な照合電極として先端部以外をテフロン被覆した $\phi 0.5$ mm の Ti ワイヤを挿入し、試験片-Ti ワイヤ間の電位差を、ナノボルトメーターを用いてモニターした。試験モジュールの様子と概略図を Fig. 12 に示す。試験中は常時、デジタルマイクロスコープで試験片

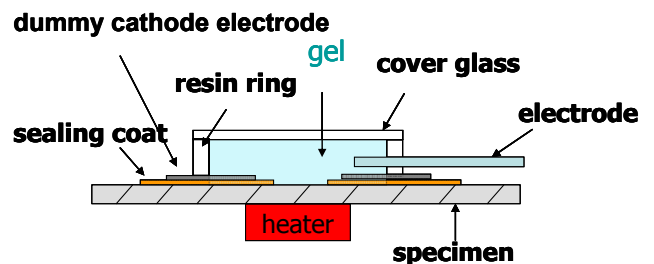
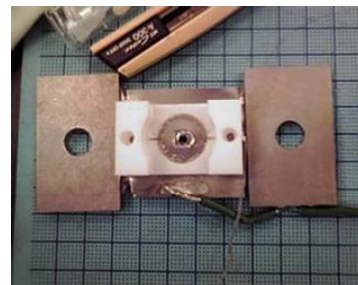


Fig. 12. Test module of visualization SCC tests with electrochemical monitoring

ゲージ部表面を 0.67 FPS で動画撮影すると同時に荷重、および電位ノイズをデジタルロガーを用いて記録した。

3. 試験結果と考察

3.1 定ひずみ SCC 試験結果

3.1.1 自然浸漬の定ひずみ SCC 試験結果

自然浸漬の定ひずみ SCC 試験の結果、SUS316L と YUS270 には SCC を生じたものがあり、NAS254N、NAS354N 及び C-22 には SCC を生じたものはなかった。また、一部の試験片はボルト穴のカラーとの接触部で隙間腐食を生じていた。例を Fig. 13 に示す。

試験結果を温度(°C)と塩化物イオン濃度(wt%)で纏めたものを SCC 感受性マップとし、後に合金種ごとに示す。各図左側が冷間圧延 0%、右側が 40% の結果である。図中、SCCを生じたものを×、SCCを生じず口径 20 μm 以上の孔食を生じたものを△、カラー接触部に隙間腐食を生じたものを□、特異な線状の腐食(詳細は後述)を生じたものを L、損傷を受けなかったものを○の記号で表してある。SCC 有無の境界(SCC 発生臨界条件ライン)には無圧延材には点線を、圧延材には実線を記入し、SCC を生じた領域は色分けした。孔食発生の基準である口径 20μm

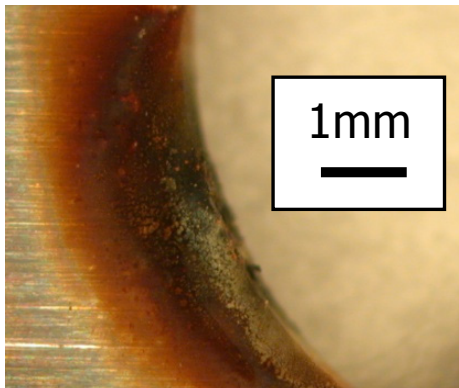


Fig. 13. Crevice corrosion at bolt hole

以上というサイズは、光学顕微鏡で明確に判別できる限界である。純窒素を吹き込んだ結果がある場合は丸括弧を、クラッド材の結果がある場合は角括弧をつけて右側に併記した。

3.1.1.1 SUS316L の SCC 感受性マップ

SUS316L の SCC 感受性マップを Fig. 14 に示す。SUS316L に生じた SCC の例を Fig. 15 に示す。SCCを生じた試験片の中には破断に至ったものもあった。圧延 0% 材の SCC 発生臨界ラインは、温度に関わらず母液とにがりの境界に位置した。圧延 40% 材の SCC 発生臨界条件ラインは、母液では 80°Cと 95°Cの間にあり、にがりでは 60°Cと80°Cの間にあった。圧延材では溶液中の塩化物濃度が低下するほど、SCC 発生臨界条件は高温側にシフトした。

3.1.1.1.1 冷間圧延の影響

40% 冷間圧延材だけが、母液以下の濃度で SCC を生じた。0% 圧延材で母液以下の濃度で SCC を生じたものはなかった。SUS316L は冷間圧延により SCC 感受性が高まった。冷間圧延が SCC 感受性に影響を与える理由とし

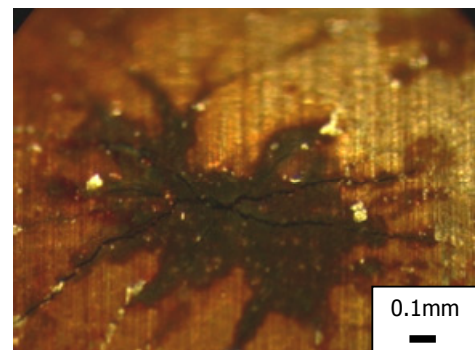


Fig. 15. SCC on SUS316L

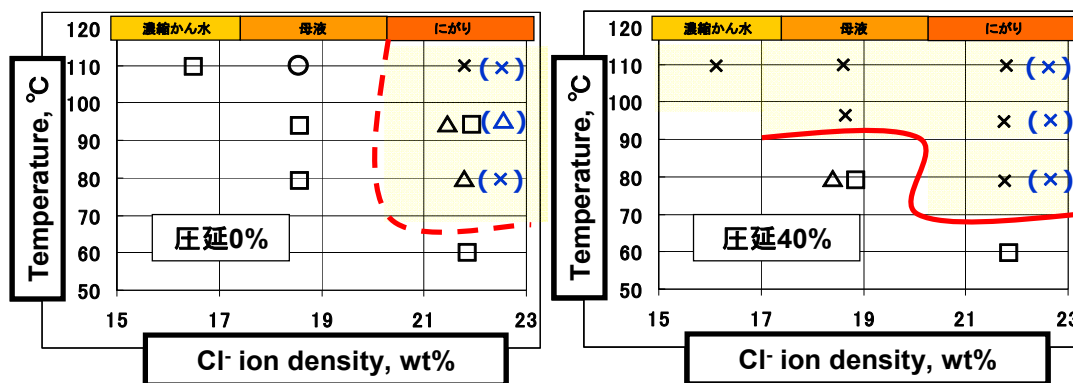


Fig. 14. SCC test results of SUS316L bubbled O₂ and (N₂)

て考えられるのは、加工硬化である。冷間圧延を受けて加工硬化した材料と、そうでない材料に同量のひずみを与えた場合、冷間圧延を受けた材料の方が加わる応力は大きくなる。その結果、SCC が発生・成長する力学条件を満たし易かったものと思われる。

3. 1. 1. 1. 2 溶存酸素の影響

窒素吹込と酸素吹込では、窒素吹込の方がSCCを生じたケースが1つ多かった。これは6条件中、わずか1条件における違いであり、影響が明らかであったとは言い難い。にがり溶液中の酸素・窒素吹込の違いによるSCC感受性への影響は見られなかったといえる。溶存酸素が塩化物SCCに関して与える影響は、試験片電位を貴にするだけであることが確認されている^{*15}。しかし、今回試験した80℃以上のにがり溶液のような高温・高塩化物濃度溶液中では、酸素の溶解度は低くなる。したがって、酸素ガスを吹込むか、それとも窒素ガスを吹込むかの差異による試験片電位差が小さかったため、SCC試験結果に影響が見られなかったものと考えられる。

3. 1. 1. 1. 3 SCC 進展経路

SCCにより破断に至った試験片(CW40・にがり・95℃・酸素吹込)破面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をFig. 16に示す。SCC進展経路は結晶粒内であった(TGSCC)。塩化物SCCの進展経路は、鋭敏化を受けた場合や、応力が極端に大きい場合を除いてTGSCCであることが知られている^{*16*17}ので、妥当な結果であるといえる。

3. 1. 1. 1. 4 SCC 基点となった孔食

SCCは口径10～数100μm程度の孔食を基点として発生していた。孔食がSCC基点となる理由には、孔食が切り欠きとなり応力集中が起こること、孔食内部で塩化物イオ

ンの濃縮と水素の発生によるpHの低下が生じ局所的に厳しい腐食性環境になることの2つが考えられる^{*9}。

SCC基点となった孔食の口径は試験環境によって異なり、最小のものは口径10μm、最大のものは口径300μm程度であった。最小口径と最大口径の代表例のSEM写真をFig. 17に示す。SCCの基点となった孔食の口径は高塩化物濃度・高温ほど小さく、低塩化物濃度・低温度ほど大きかった。特に口径100μm以下の孔食を基点とするSCCは、95℃以上のにがり溶液でのみ見られ、10μm以下の孔食を基点とするSCCは110℃のにがり溶液のみで見られた。圧延の有無によって孔食サイズに差異は見られなかった。

3. 1. 1. 1. 5 製塩環境の過去の経験との比較と製塩環境への適用性

長岡ら^{*18}は製塩プラントにおけるSUS316L製伝熱管の適用性について検証し、濃縮缶または低濃度結晶缶への適用が妥当で、高濃度結晶缶以降ではSCC発生のリスクがあるとしている。製塩プラントの蒸発缶は、Table 4に示したように、かん水を煮詰めていく順番に濃縮缶、結晶缶、化成缶というように役割分担がなされており、結晶缶の内部液は濃縮かん水から母液に相当する。Fig. 14の結果は無圧延材では長岡らの結果を支持するが、40%圧延材では長岡らが適用を妥当とした範囲にもリスクが及ぶ。母液以下の濃度の溶液中では冷間圧延の有無がSCCの有無と一致した。強加工を受けたSUS316Lは低濃度結晶缶相当でも適用には慎重にならなければならないことが明らかになった。実機におけるSUS316LのSCC損傷例及び試験結果について纏め^{*1*2*19}、Fig. 14の結果と重ねたものをFig. 18に示す。なお、参照した元文献の都合か

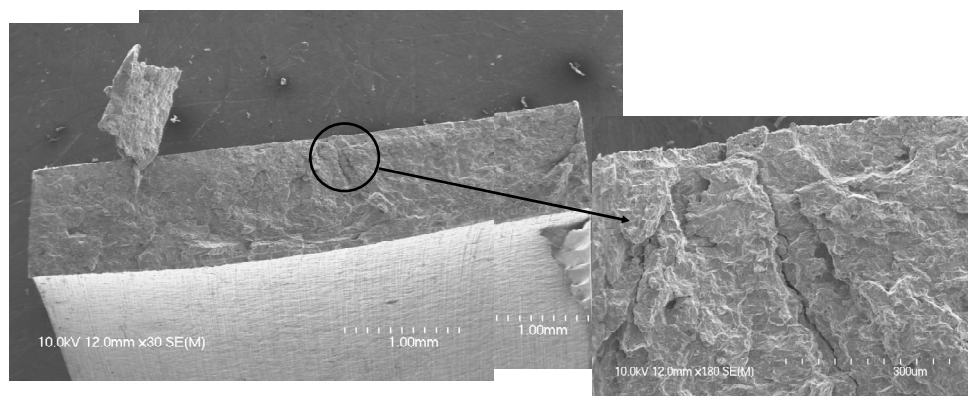


Fig. 16. Fracture of SUS316L (CW40, bittern, 95℃, O₂ bubbled)

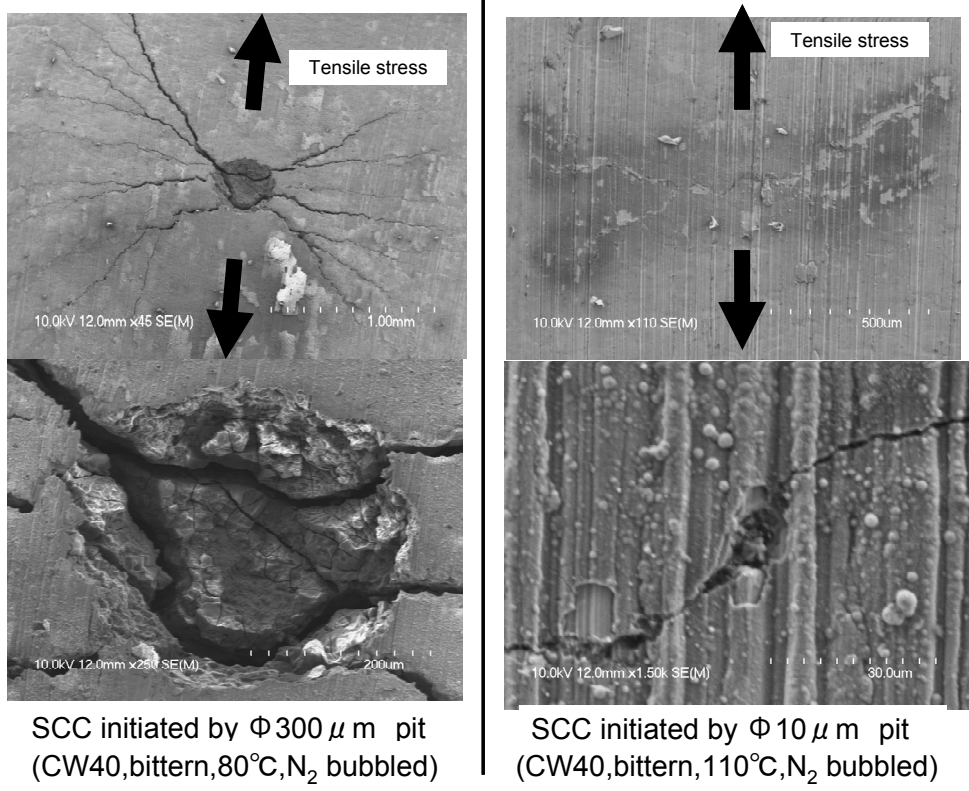


Fig. 17. SEM images of SCC initiated by pits on SUS316L

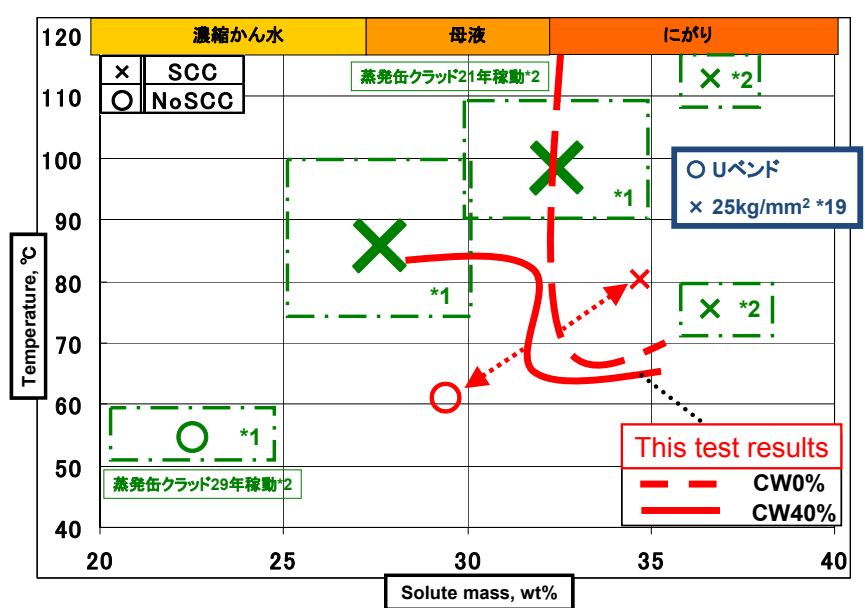


Fig. 18. Plant experiences and test results of SCC on SUS316L

ら、Fig. 18の横軸は総溶質量(wt%)になっている。図中、*1は伝熱管の結果である。Fig. 18中、試験結果と実機経験はよく対応しているといえる。ただし、伝熱管は蒸発缶と比べて温度の使用条件が厳しいことに留意する必要がある。

る。事故例^{*1*2}とFig. 14の結果から母液以上の濃度域でのSUS316LのSCC発生リスクは明らかである。ただし、力学条件によってはSCCを生じなかった例^{*19}もある。一方、25 wt% - 60°C以下の領域ではSCCを生じず長期間使用

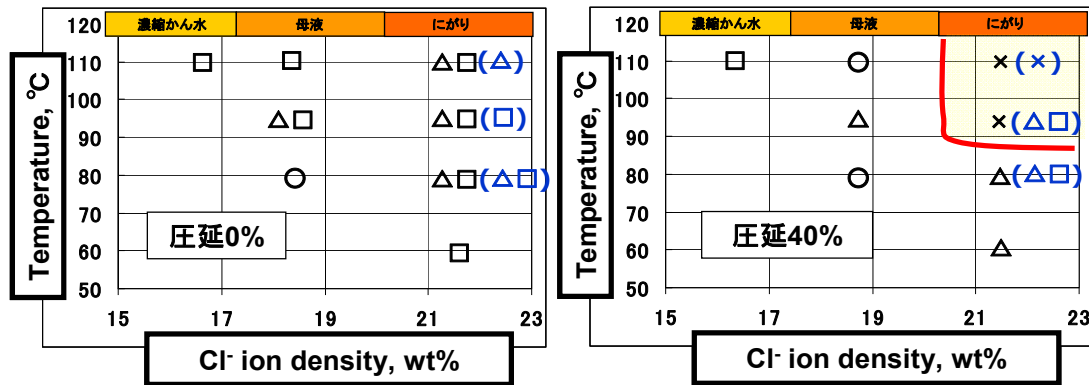


Fig. 19. SCC test results of YUS270 bubbled O₂ and (N₂)

できた実績がある。

以上より、SUS316L を製塩環境に用いる場合、加工度に注意し、低温・低濃度領域(濃縮缶)に限定して適用すべきだといえる。

3. 1. 1. 2 YUS270 の SCC 感受性マップ

YUS270 の SCC 感受性マップを Fig. 19 に示す。YUS270 に生じた SCC の例を Fig. 20 に示す。SCC を生じた試験片に破断に至ったものはなかった。圧延 0% 材はいずれの条件下においても SCC を生じなかった。圧延 40% 材の SCC 発生臨界条件ラインは母液とにがりの境界に位置し、95℃以上でのみ SCC が見られた。

3. 1. 1. 2. 1 冷間圧延の影響

冷間圧延材でのみ、にがり溶液中で SCC を生じた。YUS270 も SUS316L と同じく冷間圧延により SCC 感受性が高まった。

3. 1. 1. 2. 2 溶存酸素の影響

窒素吹込と酸素吹込では、酸素吹込の方が SCC を生じたケースが1つ多かった。これは 6 条件中、わずか 1 条件における違いであり影響が明らかであったとは言い難い。

3. 1. 1. 2. 3 SCC 基点の特徴

YUS270 に生じた SCC と孔食について、SUS316L では見られなかった特徴として、生じた場所が全て試験片の Fig. 21 に斜線で示した面に限定されていた。Fig. 20 もその内の1つである。Fig. 21 に斜線で示した面の中でも SCC を受けたのは曲げ部のみで、それ以外の部分では孔食のみを生じた。孔食の口径は 50~100 μm 程度のものが多かった。

曲げ部に生じた SCC は全て孔食を基点にして発生していた。Fig. 21 に斜線で示した面の露出が YUS270 の孔食

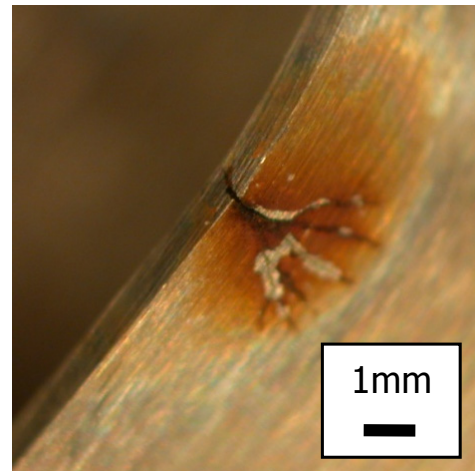


Fig. 20. SCC on YUS270

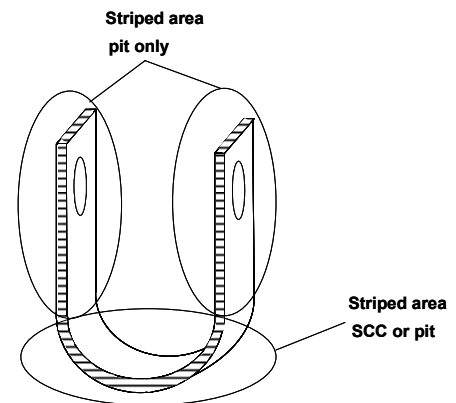


Fig. 21. Attacked area on YUS270

及び SCC 感受性を高めていると考えられた。Fig. 21 に斜線で示した面をダイヤモンドペーストで琢磨したところ、板厚の中央付近に、一粒が数 μm 程度で、端から端まで層状に連なった組織が見えた。その組織を SEM(+EDX)を

用いて観察・分析した。SEM 写真を Fig. 22 に、EDX 分析結果を Fig. 23 に示す。組織直上で Mo 及び Cr の濃化と、Fe 及び Ni の減少が見られる。Mo 及び Cr の濃化という特徴より、偏析物は σ 相だと思われる。YUS270 は高 Mo であることから σ 相などの金属間化合物が生成しやすく、熱間加工した場合は溶体化処理が必要だとされている^{*20}。供試材を受け入れ後に熱処理はしていないため、観察された σ 相は製造時に残ったものと思われる。YUS270 を用いる際は熱履歴を把握し、必要であれば溶体化処理を行うことで本来の耐食性が発揮されるだろう。

3. 1. 1. 2. 4 製塩環境への適用性

σ 相を生じた部位のみが損傷を受けていたことから、Fig. 19 では YUS270 本来の耐食性を評価できていなかったと思われる。本来の耐食性を確認するため、YUS270 圧延 40% 試験片の σ 相析出面をシーラントでカバーし、にが

り・80℃・酸素吹込で同様の試験を行ったところ、SCC や孔食は見られなかった。YUS270 は本来の耐食性を発揮できるのであれば、少なくとも結晶缶には適用できるものと思われる。

3. 1. 1. 3 NAS254N の SCC 感受性マップ

NAS254N の SCC 感受性マップを Fig. 24 に示す。NAS254N に SCC を生じた試験片は無かった。ただし、にがり条件では孔食を生じた試験片があった。孔食を生じていた箇所は、YUS270 の場合と同様に Fig. 21 に斜線で示した面に限られ、口径は 20~30 μm 程度だった。

NAS254N では圧延材・110℃・にがり条件の場合に限り、他の材料で観察された SCC き裂とは形状が明確に異なる線状の局部腐食が見られた。その線状の局部腐食の光学顕微鏡写真及び SEM 写真を Fig. 25 に示す。

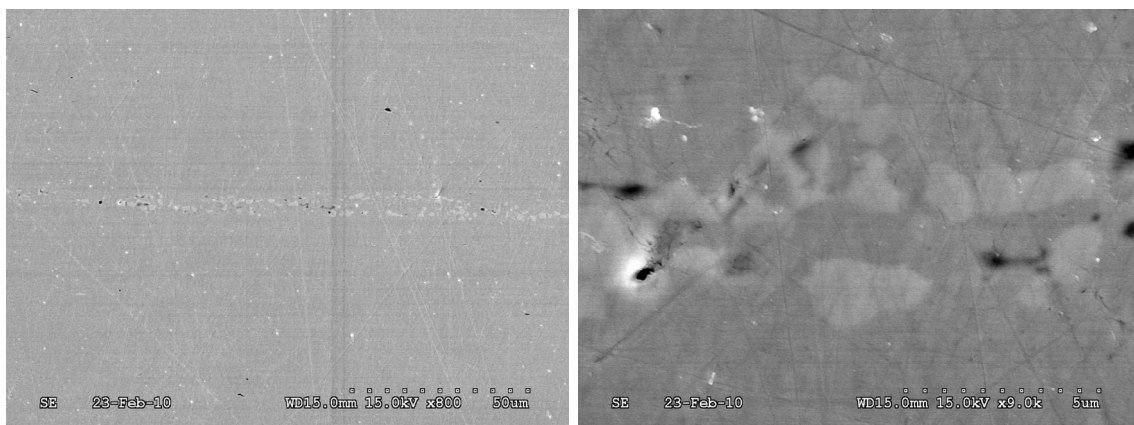


Fig. 22. Micro structure on YUS270 that indicated Fig. 21

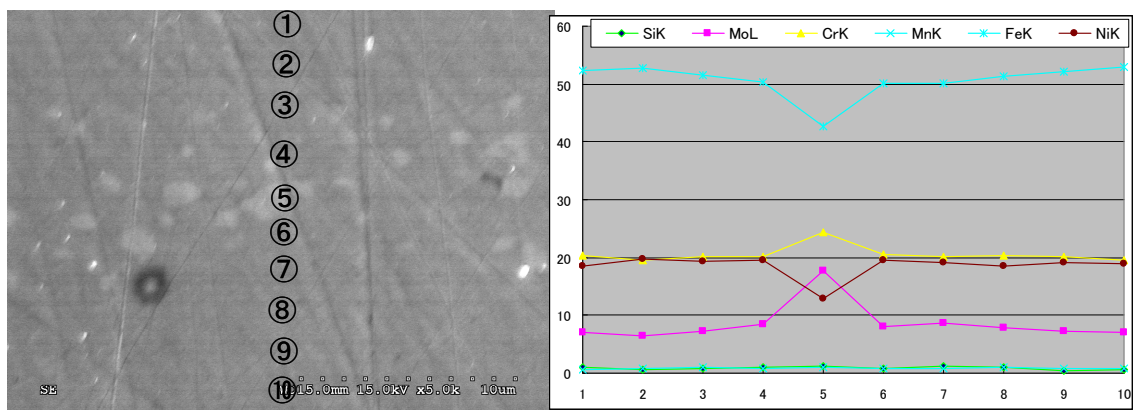


Fig. 23. EDX result of micro structure on YUS270

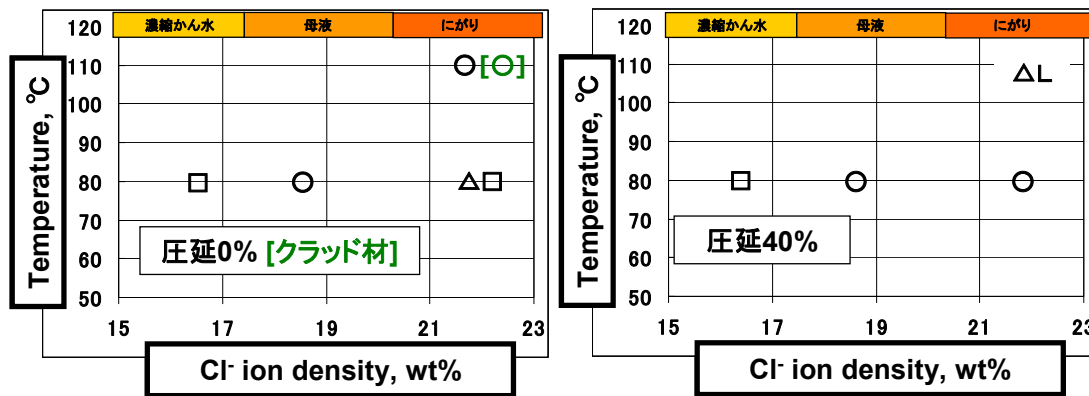


Fig. 24. SCC test results of NAS254N with [Clad]

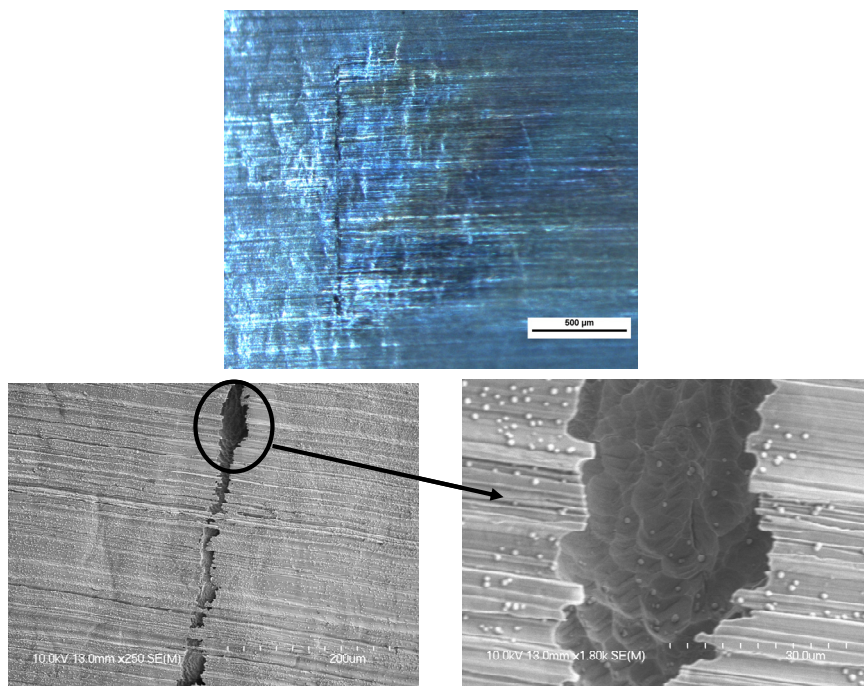


Fig. 25. Local corrosion on NAS254N CW40

NAS254N + SS400 クラッド材は SCC 感受性を示さなかった。同条件の NAS254N ソリッド材も SCC 感受性を示さなかったため、クラッド材とソリッド材で SCC 感受性に差は認められなかった。ただし、試験前にクラッド材に施した炭素鋼側のシールが不完全であったので、炭素鋼側が腐食を受けていた。炭素鋼が腐食された影響でクラッド材の NAS254N 側が防食を受けた可能性がある。

NAS254N はあらゆる条件で SCC を生じなかったものの、にがり環境では局部腐食を生じた。化成缶に適用するには耐食性に不安があるといえる。母液環境では孔食を生じなかったため、結晶缶では孔食も生じずに使用可

能だと思われる。

3. 1. 1. 4 NAS354N の SCC 感受性マップ

NAS354N の SCC 感受性マップを Fig. 26 に示す。NAS354N は全ての条件で SCC も孔食も見られなかった。

NAS354N は製塩プラントのあらゆる環境で適用可能と判断された。

3. 1. 1. 5 C-22 の SCC 感受性マップ

C-22 の SCC 感受性マップを Fig. 27 に示す。C-22 は全ての条件で SCC も孔食も見られなかった。

C-22 は製塩プラントのあらゆる環境で適用可能と判断された。

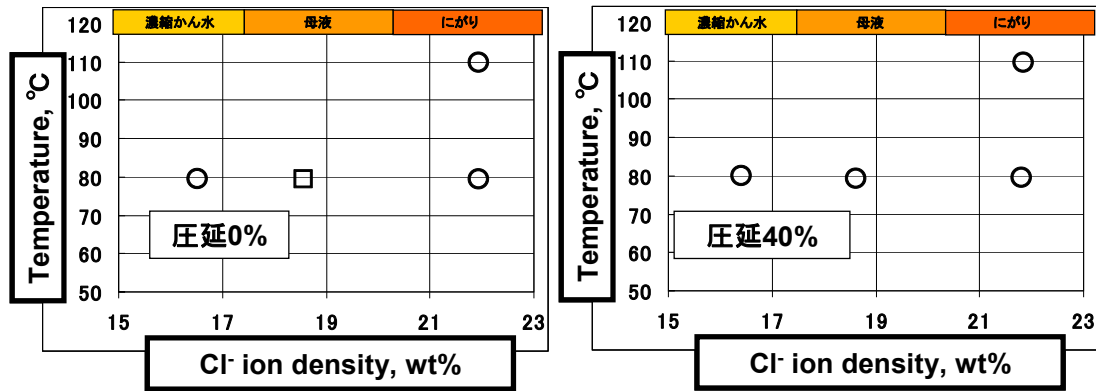


Fig. 26. SCC test results of NAS354N

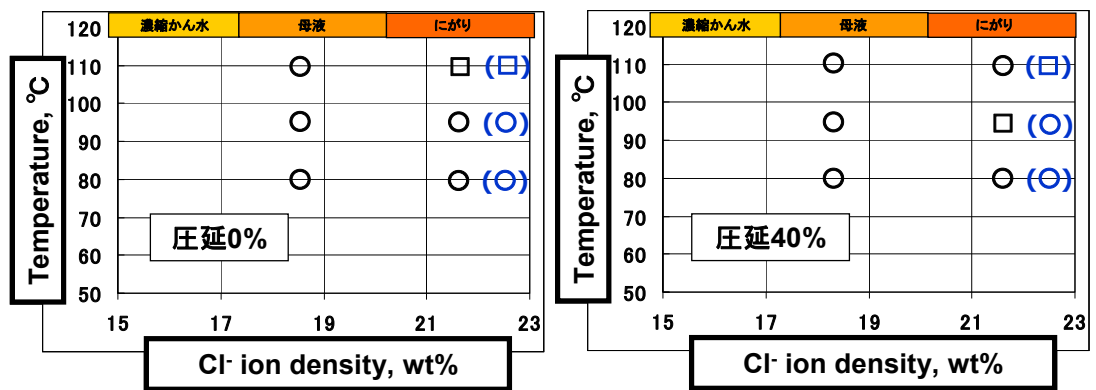


Fig. 27. SCC test results of C-22 bubbled O₂ and (N₂)

3. 1. 1. 6 製塩環境における材料選択指針

Fig. 28 に製塩環境における材料選択指針を示す。40～60℃のかん水環境(濃縮缶)には SUS316L(PRE25)を用いることが可能である。それよりも高濃度・高温の領域(結晶缶, 化成缶)には PRE40 以上の耐海水スーパーステンレス鋼の適用が推奨される。局部腐食を生じさせずに化成缶を使用するには、PRE50 以上の耐海水スーパーステンレス鋼か Ni 基合金の適用が推奨された。

3. 1. 2 定電位制御の定ひずみ SCC 試験結果と考察

定電位制御の定ひずみ SCC 試験を SUS316L と YUS270 について実施した。自然浸漬電位下における SCC 試験結果を受け、SUS316L は SCC 発生臨界条件近傍だった 80℃母液で試験した。YUS270 は本来の耐食性を評価するため、σ 相析出面を露出しないようにシールした上で、製塩環境で最も厳しい 110℃にがりて試験した。共に雰囲気は酸素吹込みで試験した。

試験結果を Fig. 29 に示す。試験片材の平板の状態での

自然浸漬電位測定結果も併せて記入した。定電位制御を行った範囲では SCC を生じた試験片は見られなかった。

Table 6 に自然浸漬電位測定結果を示す。SUS316L 平板は自然浸漬電位測定条件下で孔食を生じてしまうため、本来の意味での自然浸漬電位は不明だった。投入直後の電位を記録した。YUS270 平板は局部腐食が起こらず自然浸漬電位を測定できた。その電位は投入直後の卑な状態から徐々に貴になり -60 mV で安定したが、電位には常に卑方向のノイズが重畳していた。

SUS316L は -290 mV vs Ag/AgCl (以下、電位は全て vs Ag/AgCl で表す) 定電位で孔食を生じた結果があったが、-290 mV よりも貴な -240 mV 定電位では孔食を生じなかったことから、-290 mV で生じた孔食は成長性のもではなく、損傷に繋がるものではないと考えられる。

Fig. 30 に小若ら^{*8}の作成した 80℃ MgCl₂ 溶液中-245 MPa 定荷重における SUS316 の SCC 感受性電位域マツ

プを示す(図中の電位は飽和カロメル電極:SCE 基準)。電位が卑な方から順に防食電位域、孔食もしくは SCC 感受性電位域、全面腐食電位域が並んでいる。この傾向から、Fig. 29 に孔食もしくは SCC 感受性電位域が存在するとしたら、SUS316L は -200~-230 mV、YUS270 は -150~-230 mV の範囲に存在すると予想できる。予想される孔

食もしくは SCC 感受性電位域を Fig. 29 に書き込んだ。

SUS316L は平板の投入直後の電位 -200 mV と U ベンド試験片における孔食もしくは SCC 感受性電位域 -200~-230 mV がほぼ一致した。これは自然浸漬の定ひずみ SCC 試験結果の母液 80°C で孔食を生じたことと対応している。

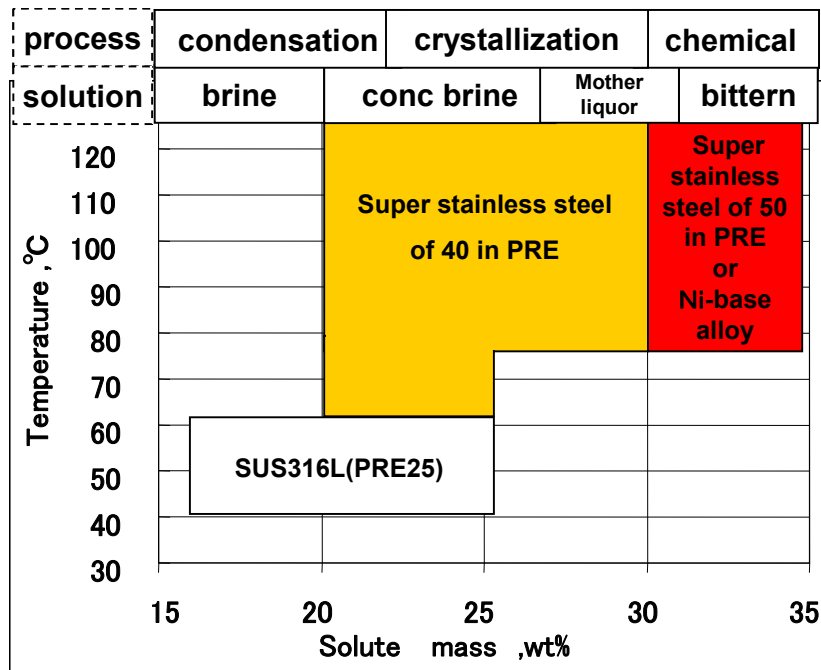


Fig. 28. Material selection guideline in salt production plant

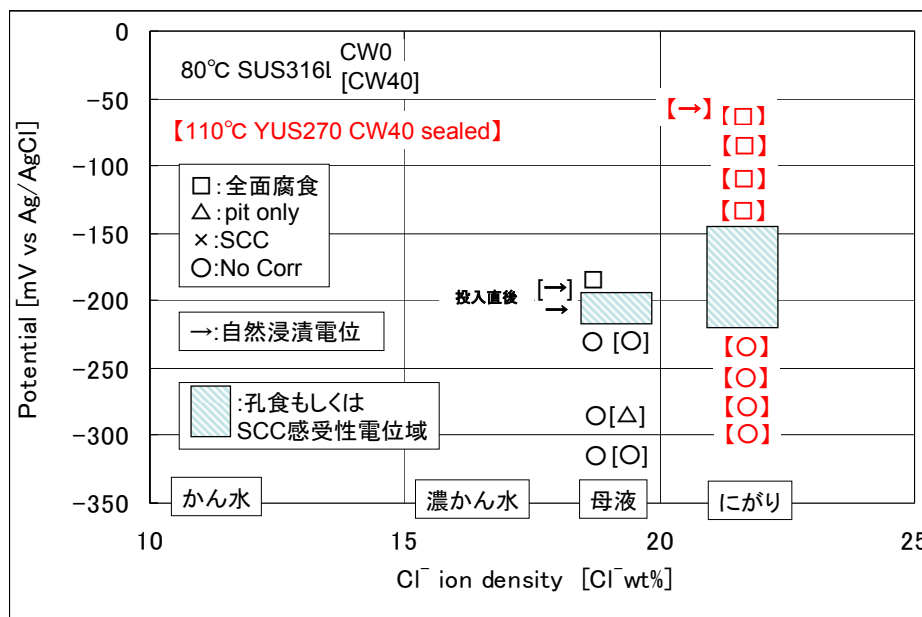


Fig. 29. Results of potentiostatic SCC tests

Table 6. Corrosion potentials of tested materials

鋼種-投入直後電位 mV vs Ag/AgCl

溶液	温度	SUS316L	SUS316LCW40	YUS270CW40 Fig.20面シール
にがり	110			-500
母液	80	-200	-190	

鋼種-安定電位 mV vs Ag/AgCl

溶液	温度	SUS316L	SUS316LCW40	YUS270CW40 Fig.20面シール
にがり	110			-60
母液	80	-300	-290	

測定後の状態

溶液	温度	SUS316L	SUS316LCW	YUS270CW40 Fig.20面シール
にがり	110			腐食なし
母液	80	孔食	孔食	

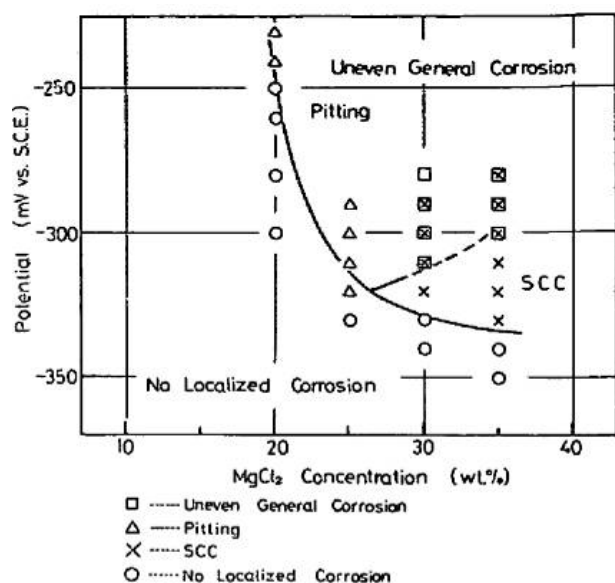


Fig. 30. SCC susceptibility map of SUS316 as functions of MgCl₂ cocentration and potential in 80°C MgCl₂ aerated solution

3. 2 金属イオン発色反応を利用した SCC・局部腐食誘導期～発生期の直接観察結果

計 4 回の SSRT 試験を行った。合計約 90 回の発色事象が計 50 箇所認められた。得られた電位ノイズ波形および応力波形の一例を Fig. 31 に示す。卑方向の電位ノイズがアノード事象である。ところで、井上ら^{*21}は準安定局

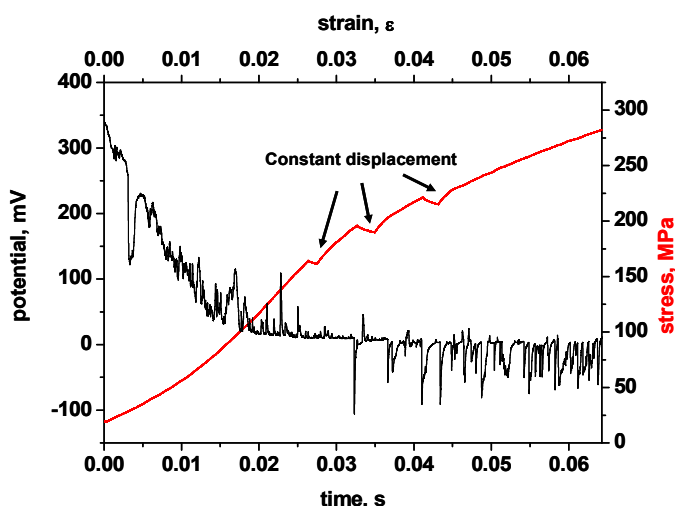


Fig. 31. Potential and stress during SSRT

部腐食の生成により試験片上で局部アノード電流 I_1 が生じたとき、観測される腐食電位振動と電流との関係は下式で良く近似されることを示している。

$$I_1(t) = I_p \left\{ -\exp(-2.303\Delta E(t)/b_c) \right\} - C_d(dE(t)/dt)$$

ただし、

I_p ; 不動態保持電流

ΔE ; 定常状態の腐食電位 (E_0) に対する電位の変動成分 ($\Delta E = E(t) - E_0$)、電位ノイズ

b_c ;カソード分極曲線により決定されるターフェル勾配
 C_d ;電気二重層容量

上式に基づいて、電位ノイズからローカル・アノード電流密度波形を算出した。得られた画像データと EN 波形を比較すると、発色事象と EN の発生時刻は一対一に対応していた。その一例を Fig. 32 および Fig. 33 に示す。両者とも EN が起こる前は画像データに明確な変化が認められないのに対し、EN 発生時と対応した画像データには赤色の発色事象が確認された。それぞれのローカル・アノード電流波形を拡大したものを Fig. 34 および Fig. 35 に示す。Fig. 34 ではローカル・アノード電流発生時刻から 10 秒程度で電流値がピークに達した後、速やかに(30 秒程度)ゼロに収束している。画像データも 10 秒程度で発色規模が最大となった後、30 秒程度かけて徐々に発色が収まり、EN 波形と画像データの特徴は対応していた。Fig. 35 ではローカル・アノード電流発生時刻から 10 秒程度で電流値がピークに達した後、数十秒の時間が経過しても電流はゼロに収束せず、一定のローカル・アノード電流が流れ続けていることが分かる。画像データも 10 秒程度で発色規模が最大となった後、70 秒以上経過しても発色し続け、EN 波形の特徴と画像データの特徴は対応していた。

Fig. 36 にローカル・アノード電流を積分した溶解電荷とき裂長さの分布を示す。電荷とき裂長さはほぼ一対一に対応していた。溶解電荷の平均値は約 50 μC であり、これが全て鉄→鉄(II)の溶解に消費されたとすると、その体積は $2 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ で、重量は $1.4 \times 10^{-8} \text{g}$ であった。ここに述べたように、得られた電位波形から算出したローカル・アノード電流波形と画像データはローカル・アノード事象の特徴を良く捉えており、SCC 視覚化情報・腐食電位同時観測手法は、SCC 発生過程の観測手法として有効であると判断された。

次に、発色が確認された箇所を SEM(+EDX)を用いて観察・分析した。粒内・粒界を問わずローカル・アノード事象の痕跡が認められ、多くの場合、Si、Mg 又は Al を主成分とする介在物が存在していた (Fig. 37)。粒内における発色はほぼ 1 回のみであったのに対し、粒界では同一箇所でも複数回もしくは規模の大きな発色が認められ、Fig. 37 の様に微視き裂形成まで至った。

Fig. 38 に個々のローカル・アノード事象の痕跡においての Si の濃度の最大値の分布を示す。母材の Si、Mg および Al の合計濃度は EDX 分析により 0.5~1.2 wt% であったので、2 wt% 以上の Si、Mg および Al が含まれていた場合に『有意の濃縮』と判断するとすれば、約 95% のローカル・アノード発生箇所 Si、Mg および Al の有意の濃縮が認められたことになる。これらの元素の濃縮は酸化物系介在物の存在を意味し、すなわち、SCC 萌芽の形成は介在物が起点となっていることが分かる。SCC 発生の起点となり得る介在物として SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnS 、 MnO および MgO などが考えられる^{*22}。特に MnS 系介在物についての知見は多く発表され^{*23*24*25}、中性塩化物中のステンレス鋼と MnS はマイクロセルを形成し、 MnS が優先的に溶解するなど、SCC の起点となり得る腐食ピットを形成する可能性が示唆されている。介在物が SCC 起点の要因となる理由として上記で述べた電気化学的要因と機械的要因が考えられる。 SiO_2 、 Al_2O_3 および MgO などの酸化物はステンレス鋼に比べ硬く^{*26}、応力集中を起こす可能性がある。多くのき裂内部にこれら酸化物の存在が認められたことから、応力集中により皮膜破壊が生じ、SCC 発生の起点となっている可能性が考えられる。製塩模擬環境中での SCC 発生においても食孔が起点となる場合が重要であり、上記の観察結果と同様に SCC 萌芽形成において酸化物系介在物が重要な役割を果たしているものと推察される。

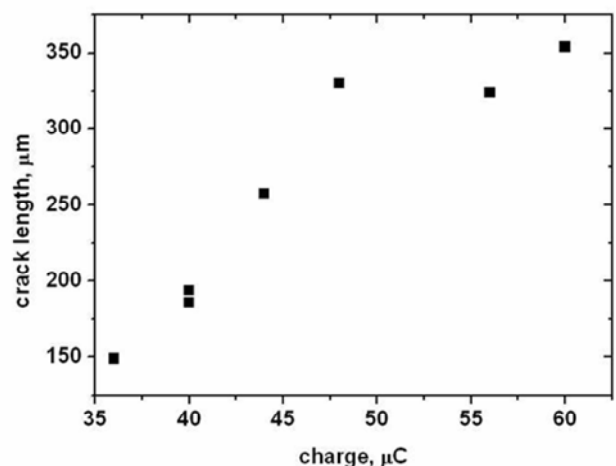
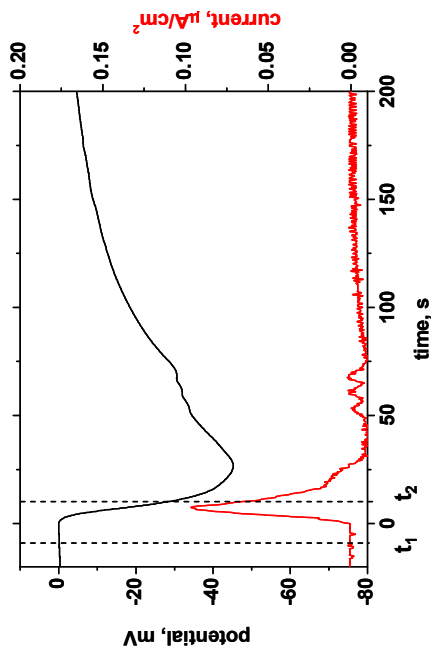
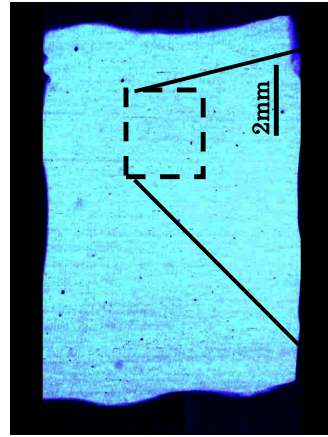


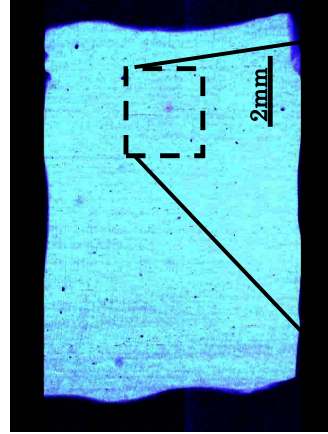
Fig. 36. Correlation between crack length and anodic charge



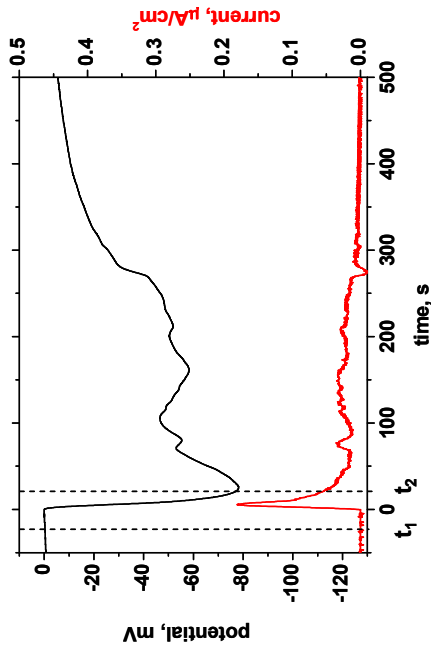
(a)電位スパイク及びローカル・アノード電流波形



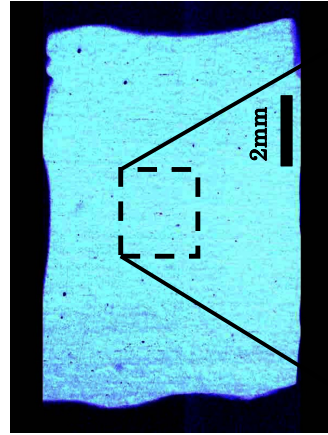
(b)時刻 t_1 での画像データ



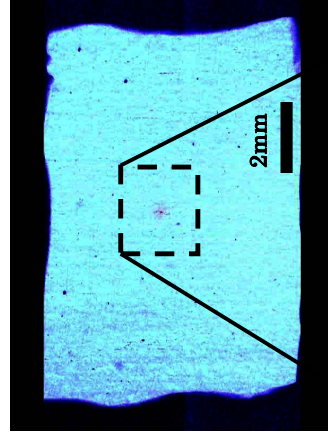
(c)時刻 t_2 での画像データ



(a)電位スパイク及びローカル・アノード電流波形



(b)時刻 t_1 での画像データ



(c)時刻 t_2 での画像データ

Fig. 32. Local anodic event, Type I

Fig. 33. Local anodic event, Type II

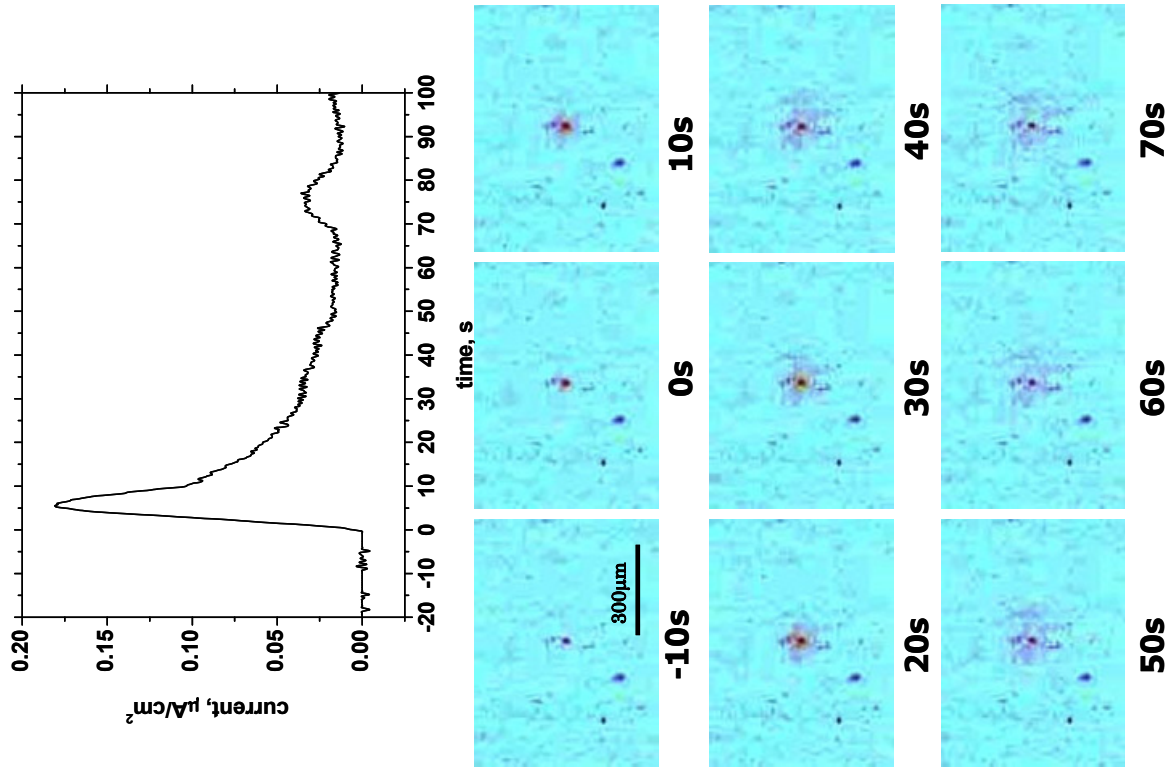


Fig. 34. Visualized anodic event and the corresponding transient current, Type I

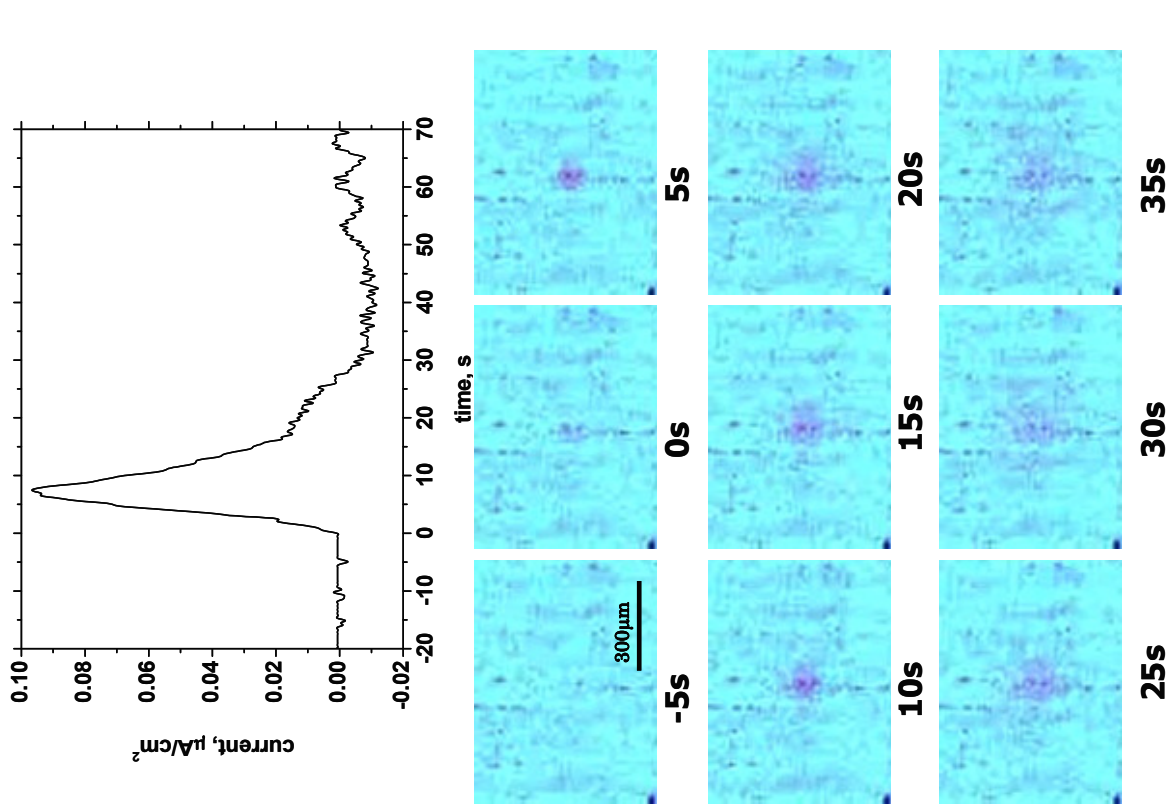


Fig. 35. Visualized anodic event and the corresponding transient current, Type II

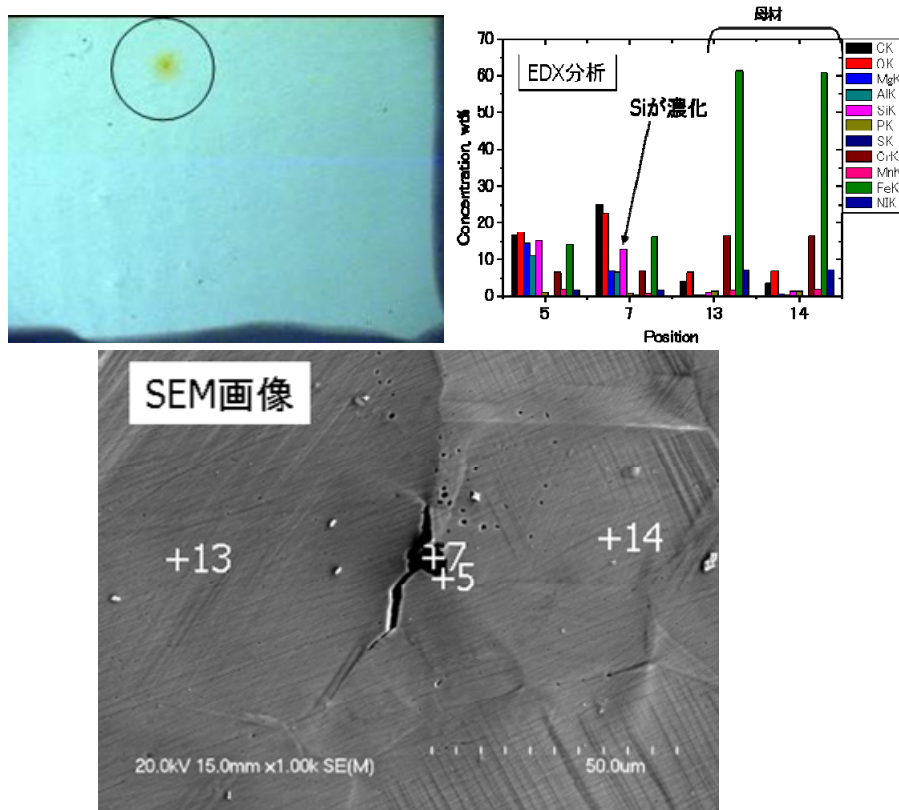


Fig. 37. SEM image and EDX of colored point in grain boundary

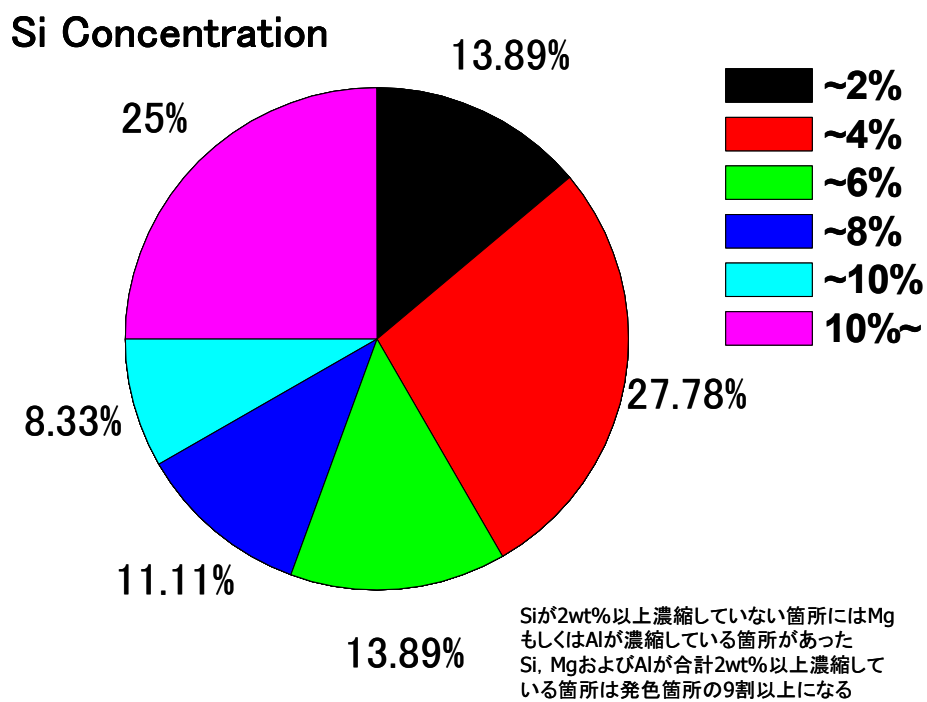


Fig. 38. Si concentration at colored point

4. 結 論

SUS316L、YUS270、NAS254N、NAS354N 及び C-22 について、溶液は濃縮かん水、母液、にがり、温度は 60～110°Cの範囲で定ひずみ SCC 試験を実施した。それにより以下の知見を得た。

製塩環境における材料選択

- ・製塩環境中におけるオーステナイト系耐食合金の SCC 感受性マップを構築した。
- ・試験結果と実機での経験を元に材料選択指針を作成した。

各合金の製塩環境での適用性

- ・SUS316L は濃縮缶以下への適用が可能だと判断された。
- ・結晶缶以上の環境では少なくとも PRE40 以上の耐海水スーパーステンレス鋼の適用が推奨された。
- ・局部腐食を生じさせず化成缶を使用したいのであれば PRE50 以上の耐海水スーパーステンレス鋼か Ni 基合金の適用が推奨された。

SCC 感受性に関する知見

- ・定ひずみ SCC 試験では冷間圧延が応力を増加させ、SCC 感受性を高めた。
- ・酸素の溶解度が少ないため、にがり溶液中では溶存酸素が SCC 感受性に影響を与えなかった。

金属イオン発色反応を利用した SCC・局部腐食誘導期～発生期の直接観察を行い、以下の知見を得た。

- ・SCC 萌芽形成により生じた電位ノイズから算出した溶解電荷と、き裂長さの対応を確認した。電気化学ノイズ・モニタリングが SCC 発生過程の観測手法として有効であると判断された。
- ・SCC 萌芽形成において酸化物系介在物が重要な役割を果たしているものと推察された。

参考文献

- *1 藤田, 日本海水学会誌, 42, p33, (1988)
- *2 山田, 日高, 金子, 福元, 日本海水学会誌, 61, p141, (2007)
- *3 藤田, 日本海水学会誌, 48, p257, (1994)
- *4 川端, 日本海水学会誌, 61, p149, (2007)
- *5 藤原, 日本海水学会誌, 52, p375, (1999)
- *6 長谷川, 海水総合研究所研究報告, 4, p47, (2002)
- *7 松島, 石原, 日本金属学会誌, 38, p421, (1974)
- *8 小若, 鉄と鋼, 62, p390, (1976)
- *9 辻川, 篠原, 久松, 防食技術, 29, p513, (1980)
- *10 腐食坊食協会第2専門委員会 ステンレス鋼の応力腐食割れ-電位-PH図作成分科会, 防食技術, 30, p234, (1981)
- *11 篠原, 辻川, 久松, 防食技術, 34, p283, (1985)
- *12 梁, 篠原, 辻川, 防食技術, 39, p309, (1990)
- *13 大竹, 平成 20 年度 東北大学工学研究科技術社会システム専攻修士論文『視覚化手法による応力腐食割れ発生過程の解析』
- *14 大竹, 平成 18 年度 東北大学工学部機械知能工学科卒業論文『応力腐食割れ発生過程の電気化学的計測手法に関する研究』
- *15 柴田, 春名, 鉄と鋼, 78, p312, (1992)
- *16 小若, 金属の腐食損傷と防食技術, アグネ承風社, (2007)
- *17 A. John Sedriks, CORROSION OF STAINLESS STEEL, wilky science, (1996)
- *18 長岡, 日本海水学会誌, 27, p272, (1974)
- *19 篠原, 防食技術, 29, p497, (1980)
- *20 末次, 鈴木, 田所, 井上, 松橋, 材料と環境, 57, p322, (2008)
- *21 井上博之, 材料と環境, 52, p444, (2003)
- *22 川上潔, 鉄と鋼, 93, p743, (2007)
- *23 江原靖弘, 鉄と鋼, 93, p206, (2007)
- *24 江原靖弘, 鉄と鋼, 93, p475, (2007)
- *25 天野和雄, 日本機械学会論文集(A編), 64, p1831, (1998)
- *26 井ノ口貴之, 電気製鋼, 78, p361, (2007)

Susceptibility Mapping and Mechanistic Understanding of Stress Corrosion Cracking for Austenitic Alloys

Yutaka Watanabe

Graduate School of Engineering, Tohoku University

Summary

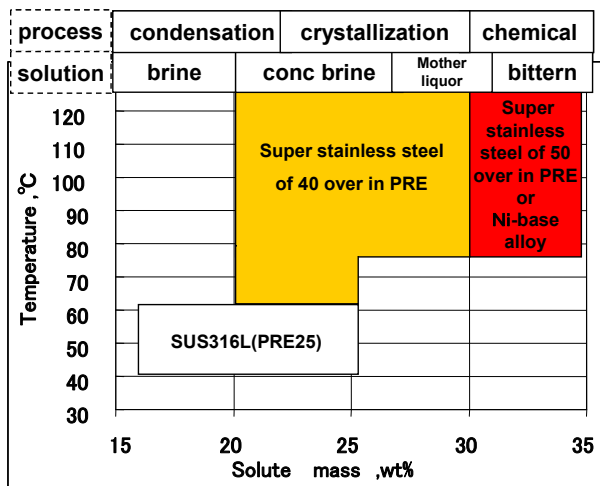
To manage stress corrosion cracking (SCC) of structural materials in salt production plants, avoiding initiation of SCC by selections of suitable alloys and optimized operating conditions are important, since propagation rate of SCC is very high, once the cracking started. Hence, this study aims to construct “SCC susceptibility maps”, which indicates the critical conditions of SCC for austenitic alloys to occur in the environments of salt production plants.

Constant strain SCC tests has been done for five kinds of austenitic alloys, SUS316L, YUS270, NAS254N, NAS354N, and C-22. The testing conditions were in conc brine, mother liquor, bittern and the temperatures were 60 - 110°C. SCC susceptibility maps of the alloys in the salt production environments have been constructed based on the tests. Material selection guideline has been determined based on both the test results and reported SCC experiences in actual plants.

Applicabilities of the alloys in the salt production environments are following;

- It is reasonable to apply SUS316L to condensation process.
- It is necessary to apply at least super stainless steels of 40 over in PRE to crystallization process and later.
- If it is necessary to avoid all local corrosion in chemical process, super stainless steels of 50 over in PRE or Ni-base alloys should be applied.

(Pitting Resistance Equivalent: $PRE = Cr + 3.3Mo + 20N$)



Material selection guideline in salt production plant

高濃度塩環境における銅合金の流れ誘起腐食

矢吹 彰広

広島大学大学院工学研究科

概要 製塩装置においては、高濃度の塩化物水溶液を取り扱うため、化学プラントや発電プラントに比べて過酷な腐食環境にあり、装置や配管材料に激しい腐食が生じ問題となる。そのため装置材料には耐食性を有するステンレス鋼や銅合金が用いられるが、伝熱管では壊食などが生じることがあると報告されている。高濃度塩環境における銅合金の腐食については、材料表面に形成される皮膜が溶液温度や溶存酸素によってどのように変化するかを調べるのが重要となってくる。さらに、製塩設備におけるこの種の腐食には、流れが大きく関与しており、流体中のせん断や乱れによって腐食が加速される。さらに、高濃度になると、環境中に塩が析出するため、固体粒子の衝突による皮膜の剥離が生じる。

本研究では、高濃度塩環境における銅合金の流れ誘起腐食試験を行った。流動下の腐食試験にはすき間噴流法試験装置を用い、黄銅(C2801)、快削黄銅(C3604)、ネーバル黄銅(C4641)、2種類の白銅(C7060, C7150)の腐食試験を行った。試験では塩分濃度、液の温度を変化させて試験を行い、それらの影響を調べた。試験液には1~10 wt%食塩水を用い、液の温度を40~100℃まで変化させて試験を行った。腐食試験後にSEM観察を行い、試験片の表面に生成した腐食生成物皮膜の有無や形状を調べた。さらに塩濃度が上昇し、析出した塩粒子が材料表面に衝突したときの浸食挙動を調べるために、スラリー流動試験装置を新たに製作し、試験を行った。試験材料には2種類の白銅を用い、塩粒子濃度を10~60 wt%、液の温度を20~80℃まで変化させて試験を行った。

試験の結果、以下の知見が得られた。流れ誘起腐食試験において液の温度、塩分濃度の影響を調べたところ、黄銅およびネーバル黄銅の浸食深さについては、いずれの場合も試験片の流動の激しい部分が浸食されており、温度の上昇に伴い浸食深さも大きくなった。また、浸食が大きかった部分は光沢を呈していた。白銅については、黄銅およびネーバル黄銅の場合よりも、表面の色は変化したのも浸食は小さくなった。銅合金の耐食性はC7150 > C7060 > C2801 > C4641の順に優れていた。スラリー流動試験では、試験装置の運転条件を決定し、粒子衝突条件を調べ、塩粒子は低角度で衝突することが分かった。塩スラリー中での白銅の浸食については温度、塩濃度、流速が上昇すると、浸食量は大きくなった。塩スラリー中における2種類の白銅(C7060, C7150)の浸食挙動を比較したところ、浸食量はNi含有量に関係なく同程度になった。銅合金の浸食は材料表面に形成される皮膜の特性に関係していることが示唆された。

1. 研究の背景と目的

製塩装置におけるせんごう設備等においては、高濃度の塩化物水溶液を取り扱うため、化学プラントや発電プラントに比べて過酷な腐食環境にあり¹⁾²⁾、装置や配管材料に激しい腐食が生じ問題となる。そのため装置材料には耐食性を有するステンレス鋼や銅合金が用いられるが、伝熱管では壊食などが生じることがあると報告されている³⁾。高濃度塩環境における金属材料の腐食については、

塩分濃度の上昇に伴い溶液の導電率が高くなり腐食が促進されるが、さらに濃度が高くなると溶液中の溶存酸素が少なくなり、反対に腐食速度が低下する場合があるとの報告もある。また、溶液温度の変化によって、銅合金では表面に形成される皮膜の特性が大きく変わる可能性がある。製塩設備におけるこの種の腐食には、流れが大きく関与しており、流体中のせん断や乱れによって腐食が加速される“いわゆるエロージョン-コロージョン”や“流速差

腐食”など流れ誘起腐食によるものが含まれるものと考えられる。銅合金の腐食においては、材料表面に形成される皮膜が腐食速度を決定する主因子であり、塩濃度、温度、溶存酸素によって皮膜の状態、すなわち化学的および機械的な特性がどのように変化するかを調べるのが重要となる。また、液流動下では、材料表面の拡散層厚さが薄くなり酸素拡散速度が上昇するため、溶存酸素濃度の低い環境下でさえ腐食が加速されることや、液流動による力学的作用による皮膜の剥離によって腐食が促進されることが考えられる。さらに、高濃度になると、環境中に塩が析出するため、固体粒子の衝突による皮膜の剥離が生じることも問題となってくる。

本研究では、高濃度塩環境における銅合金の流れ誘起腐食試験を行った。流動下の腐食試験にはすき間噴流法試験装置を高温で使用できるように改良し、さらに溶存酸素濃度を制御できるようにした。試験では塩分濃度、液の温度、溶存酸素を変化させて試験を行い、それらの影響を調べた。材料として5種類の銅合金を用いた。さらに、表面に形成される皮膜の観察を行った。また、塩濃度が上昇した場合、すなわち塩が析出し、それが材料表面に衝突する場合の浸食挙動を調べるために、スラリー流動試験装置を作製し、塩スラリー流動下における銅合金の浸食試験を行い、浸食挙動を評価した。試験では塩スラリー濃度、液の温度、スラリーの流速を変化させて試験を行い、それらの影響を調べた。さらに、表面に形成される皮膜の観察を行った。

2. 研究方法

2.1 流れ誘起腐食試験

流れ誘起腐食試験には、すき間噴流法試験装置を用いた。概略図を Fig. 1 に、試験部の詳細を Fig. 2 に示す。試験部では直径 16 mm の試験片が、0.4 mm のすき間を隔てて孔径 1.6 mm のノズルの対面に静置されており、試験液は試験片表面を放射状に流れる。このとき試験片表面では激しい乱れが生じる。その乱れにより試験片表面の皮膜が破壊され素地金属が露出し、そこに局部腐食が生じ、“いわゆるエロージョン-コロージョン”を再現することができる⁴⁾。本試験では、高温で試験を行うためポリカーボネート製の試験部を新たに作製し、周辺機器を高温用に改良した。さらに溶存酸素の制御を行うため、タンク

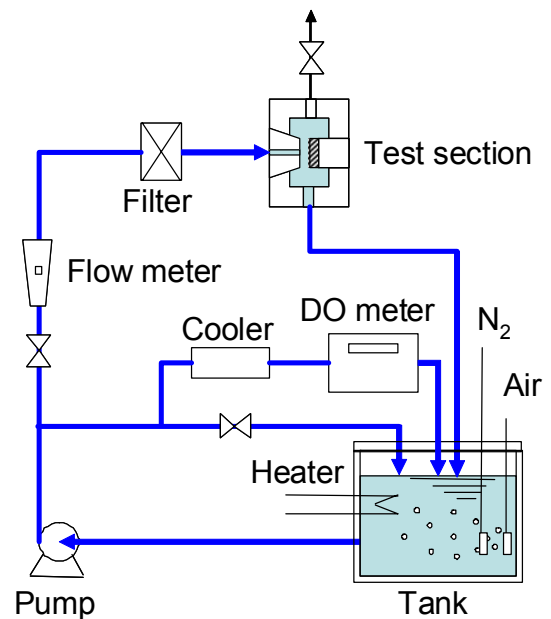


Fig. 1. Set-up of a jet-in-slit corrosion testing apparatus

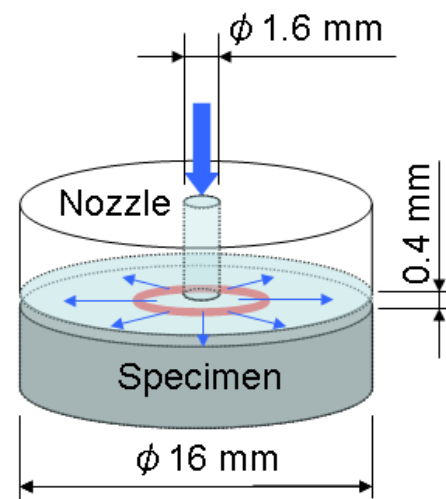


Fig. 2. Test section of a jet-in-slit corrosion testing apparatus

を密閉型に変更し、空気および窒素をパージできるようにした。また、溶存酸素濃度の測定には冷却器および溶存酸素計を液循環ラインに設置した。

試験材料には黄銅 (C2801, 59.9%Cu-40.0%Zn-0.02%Pb-0.01%Fe)、快削黄銅 (C3604, 58.30%Cu-3.10%Pb-0.17%Fe-0.23%Sn-Zn)、ネーバル黄銅 (C4641, 61.5%Cu-37.5%Zn-0.12%Pb-0.01%Fe-0.83%Sn)、2種類の白銅 (C7060; 87.5%Cu-10.2%Ni-1.16%Fe-0.85%Mn, C7150; 69.6%Cu-29.3%Ni-0.57%Fe-0.4%Mn)を用い、直径 ϕ 16

mm の試験片に加工した。試験片はエメリー紙で#2000まで湿式研磨した後に、アセトン中で超音波洗浄を行い、脱脂した。試験液には 1~10 wt% 食塩水を用いた。液の温度を 40~100℃まで変化させて、試験を行った。試験液の流量は 0.4 L/min(ノズル出口での流速は 3.3 m/s となる)、試験時間は 24 h とした。

腐食の評価のため、腐食試験前後の試験片の質量の差から求めた質量減量および腐食試験前後の表面粗さを表面粗さ計(針先端半径 5 μm)で測定し浸食分布を求めた。また、腐食試験後に表面観察およびSEM観察(日本電子製 JSM-6340F)を行い、試験片の表面に生成した腐食生成物皮膜の有無や形状を調べた。

2. 2 スラリー流動試験

析出塩によるスラリー流動試験を行うために、回転円筒電極型スラリー流動試験装置を新規に作製した。概略図を Fig. 3 に示す。試験材料には 2 種類の白銅(C7060, C7150)を高さ 3 mm、外径 18 mm の円筒に加工した。試験片はエメリー紙で#2000まで湿式研磨した後に、イオン交換水中で超音波洗浄を行い、試験に用いた。試験液には、飽和食塩水に塩粒子を添加したもの、飽和食塩水にアルミナ粒子を添加したものおよび飽和食塩水のみを液を用いた。試験液は開始直前まで空気飽和を行った。粒子濃度は 10~60 wt% とした。回転数を 0~3,150 rpm(試験片表面の周速 0~3 m/s に相当)、液温を 20~80℃まで変化させて試験を行った。

材料の耐食性については、試験片の質量損失および電気化学測定を行った。24 h 試験後の質量損失から総浸食量を、電気化学測定から腐食量を求め、これらの比較から、エロージョン量(機械的損傷)とコロージョン量(電気化学的腐食)について考察した。電気化学測定では、試験片をポテンシostatおよび周波数応答解析装置(FRA)に接続し、対極(CE)に白金電極、参照電極(RE)に Ag/AgCl 電極を用い、インピーダンス解析を行った。試験液に浸漬した試験片を回転させ、インピーダンスが一定になったときの値を用いた。低周波数および高周波数におけるインピーダンスの差を腐食抵抗 R とし、その逆数 1/R を求めた。また、試験後の試験片表面の腐食生成物を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。

スラリー流動試験装置における試験片表面への粒子の衝突条件については、試験装置内の粒子によって試験片

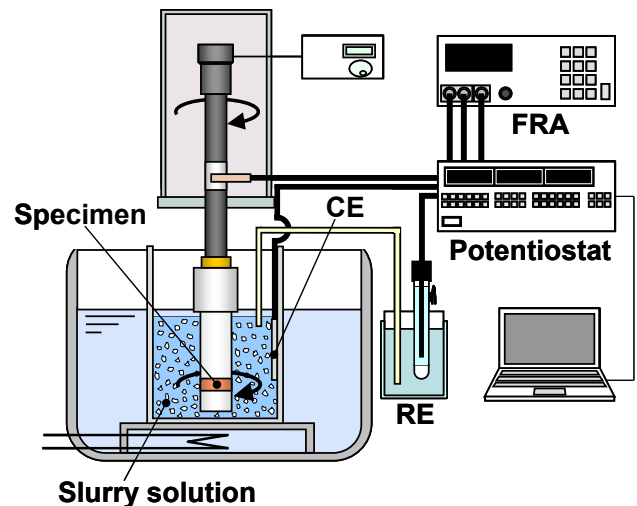


Fig. 3. Set up of a slurry testing apparatus

表面に形成された衝突痕と空気中で粒子を自由落下させた場合に形成される衝突痕とを比較し、衝突角度および衝突速度を推定した。自由落下では試験片の設置角度および落下高さを変えることにより、衝突角度および衝突速度を調整した。

3. 流れ誘起腐食試験の結果と考察

3. 1 流動、塩分濃度、液温度の影響

試験液の温度 80℃で塩分濃度を 1~10 wt%に変化させてネーパル黄銅(C4641)の流動試験を行った。試験液は全て空気飽和させている。試験後の表面状態および断面浸食分布を Fig. 4 に示す。浸食深さについてはいずれの場合も試験片の中心から 1 mm および 2 mm の部分が浸食されており、塩分濃度の上昇に伴い、浸食深さも大きくなった。3 および 10 wt% 食塩水中ではその浸食が大きかった部分が光沢を呈していた。塩分濃度と試験片の中心から 1、2、5 mm の部分の浸食深さの関係を Fig. 5 に示す。参考に液静止下での浸食深さを同図に示す。

塩分濃度が上昇すると試験片の中心から 1~2 mm の浸食深さは増加し、1 mm では浸食深さが直線的に増加した。5 mm の部分では反対に浸食深さはわずかに減少した。液静止下での腐食量と比較すると、試験片の中心から 1~2 mm の浸食深さについては流動によって浸食は10倍以上大きくなり、塩分濃度の増加によってさらに浸食が深くなっている。5 mmの部分については液静止下よりも浸食量は大きく、液流動の影響が現れているが、塩分

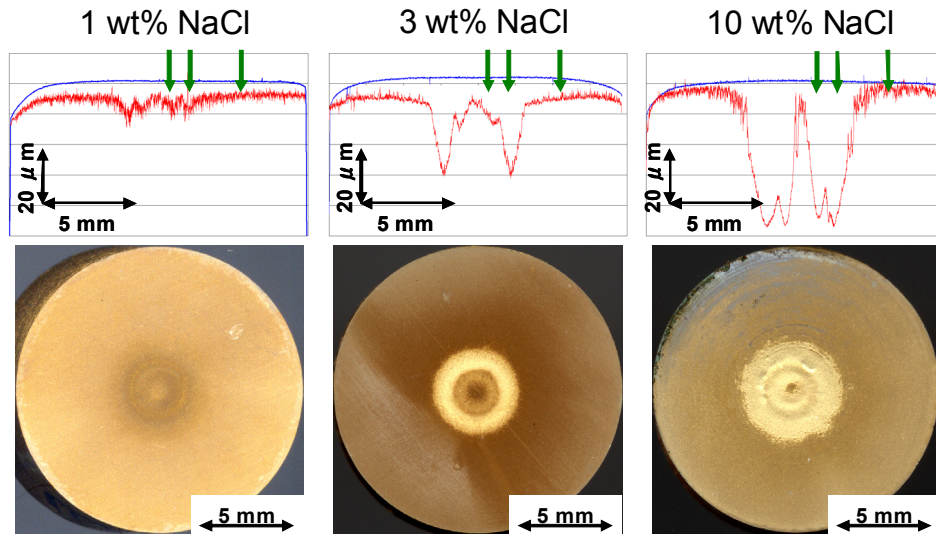


Fig. 4. Cross-sectional profile and surface appearance of specimen (C4641) after a 24 h corrosion test at various salt concentrations of test solution

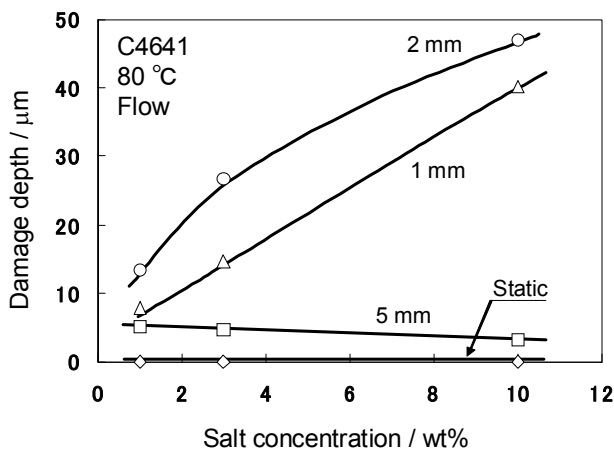


Fig. 5. Damage depth of specimen (C4641) after a 24 h corrosion test in NaCl solution from 1 to 10 wt%

濃度の影響はほとんど現れていない。これは各塩分濃度で材料表面に形成される皮膜の機械的特性が大きく関わっているためと考えられる。

80°C、10 wt% NaCl 水溶液中で流動試験を行った後の試験片の中心から 2 mm および 5 mm の位置での SEM 写真を **Fig. 6** に示す。5 mm の位置では表面に海綿状の皮膜が確認された。2 mm の位置では厚い皮膜は観察されず、表面に粒子状の腐食生成物がところどころにあった。中心から 5 mm では流れが緩やかなため、表面に形成された皮膜は剥離せず、塩分濃度が変化しても浸食深さは

変化しなかったためと考えられる。一方、2 mm の位置では塩分濃度の上昇に伴い皮膜が剥離しさらに塩分の影響を受け、皮膜が薄くなったためと思われる。

3 および 10 wt% 食塩水中の浸食深さ (**Fig. 4**) についてはいずれの場合も試験片の中心から 1 mm および 2 mm の部分が浸食されており、その部分は光沢を呈しており、素地が露出されているように思える。流れ誘起腐食は一般にカソード反応、すなわち酸素の拡散が律速となる反応であり、素地が露出しているとすると、温度が変化しても腐食反応はほぼ一定となると考えられる。ところが、実際には約 2 倍の差が生じている。これより、光沢を呈している部分にも皮膜が生じていると推測される。そこで、ネーバル黄銅の光沢部分の表面観察を FE-SEM を用いて行った。80°C の 3 および 10 wt% 食塩水中で 24 時間試験を行った後の試験片の表面状態を **Fig. 7** に示す。3 wt% 食塩水の場合、表面に 10~30 nm の粒子が、10 wt% 食塩水の場合、50~100 nm の粒子が観察された。これは分析の結果、銅酸化物であることがわかった。すなわち、どちらの場合も表面の素地と思われた部分に酸化物ナノ粒子からなる薄膜が存在することが明らかとなった。

塩分濃度 10 wt% NaCl 水溶液中で試験液の温度を変化させて腐食試験を行った後のネーバル黄銅 (C4641) の浸食分布と試験片表面の写真を **Fig. 8** に示す。液温 40°C における試験では試験片の中心から 1 mm の部分

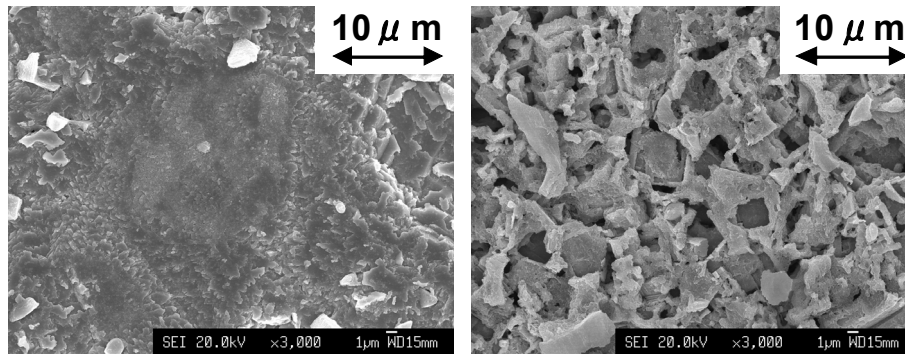


Fig. 6. SEM micrograph at the portion of 2 mm (left) and 5 mm (right) of specimen (C4641) after a 24 h corrosion test in 10 wt% NaCl solution

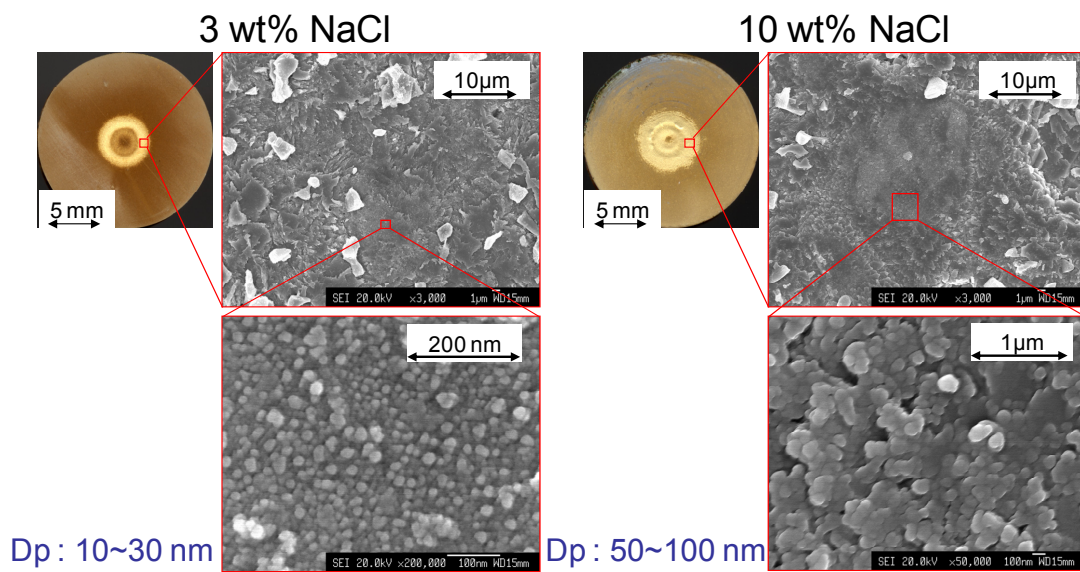


Fig. 7. SEM micrograph of specimen (C4641) after a 24 h test at 3 and 10 wt% NaCl solution at 80°C

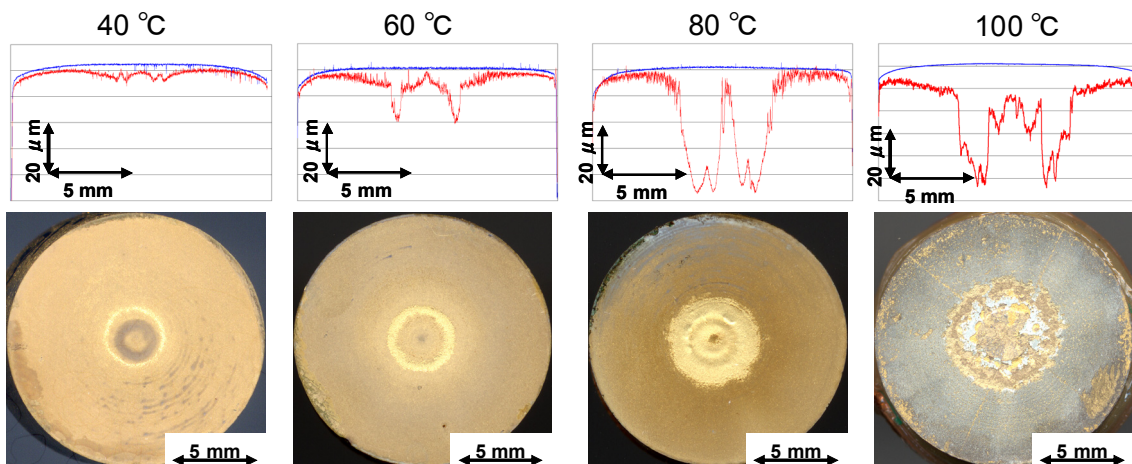


Fig. 8. Damage depth of specimen (C4641) after a 24 h test in NaCl solution at various temperatures

に約10 μm の浸食が生じていた。温度が60℃、80℃と上昇すると、浸食量が増加し、中心から1 および 2 mm の位置の浸食は約 50 μm となった。100℃では最大浸食深さは 80℃の場合とほぼ同じであった。流れの穏やかな外周部においても、温度の上昇に伴い、浸食量は増加した。試験後の表面を観察すると、40～80℃では試験片全体に皮膜が形成されていたが、浸食の激しい中心から1 および 2 mm の部分は金属光沢を呈していた。100℃においては 80℃以下の場合と明らかに異なる皮膜が生じていた。

3.2 材料の影響

ネーバル黄銅(C4641)の場合と同様に他の各種材料に浸食について試験を行った。塩分濃度 3、10 wt% の試験液で温度を 40、60、80℃に変化させて、各種材料の流れ誘起腐食試験を行った。黄銅(C2801)、10%Ni の白銅(C7060)、30%Ni の白銅(C7150)の試験後の表面状態および断面浸食分布を Fig. 9、10、11 に示す。

黄銅浸食深さ(Fig. 9)についてはネーバル黄銅(Fig. 4、8)の場合と同様に試験片の中心から 1 mm および 2 mm

の部分浸食されており、温度の上昇に伴い、浸食深さも大きくなった。塩分濃度が上昇した場合も浸食深さも大きくなったが、温度上昇よりも影響は小さかった。また、浸食が大きかった部分は光沢を呈していた。白銅(Fig. 10、11)については、黄銅およびネーバル黄銅の場合よりも、表面の色は変化したものも浸食は小さくなった。これは合金中に含有された Ni の影響で表面に緻密な皮膜が形成されたためと考えられる。

黄銅(C2801)、ネーバル黄銅(C4641)、10%Ni の白銅(C7060)、30%Ni の白銅(C7150)の各試験条件における質量損失の値を Fig. 12 に示す。

全体的にネーバル黄銅(C4641)の浸食が最も大きくなった。これは合金中のSnの影響であると思われる。白銅(C7150、C7060)については両者とも耐食性に優れていたが、塩分濃度の低い 3 wt% の場合に腐食が生じやすい傾向にあった。これは試験後の表面の状態から表面に形成される皮膜が塩分の影響を受けたためと思われる。総合的に銅合金の耐食性は以下の順に優れていた。

$$C7150 > C7060 > C2801 > C4641$$

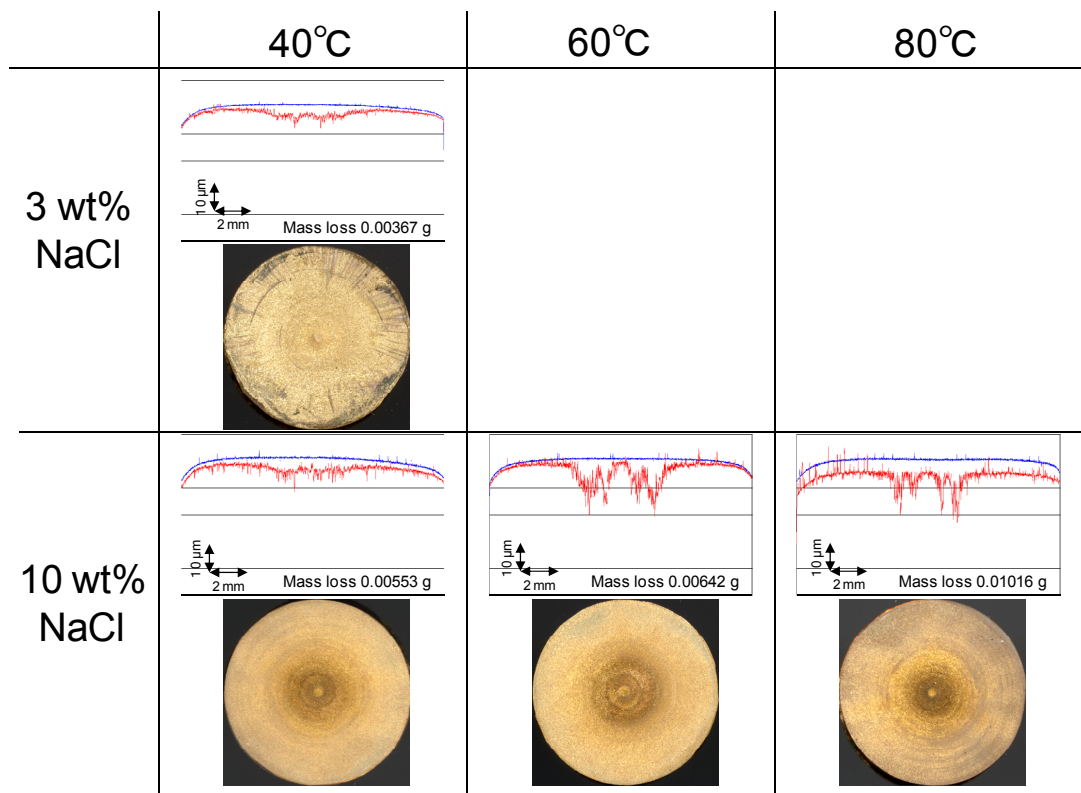


Fig. 9. Cross-sectional profile and photo of specimen (C2801) after a 24 h corrosion test at various salt concentrations of test solution

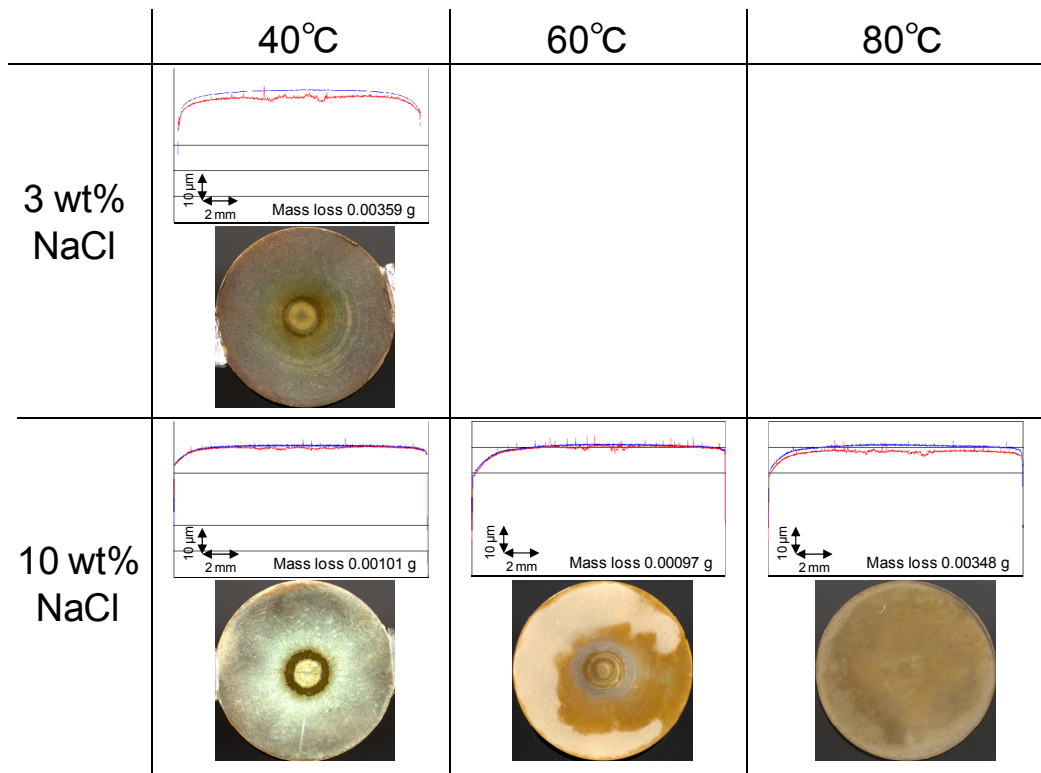


Fig. 10. Cross-sectional profile and photo of specimen (C7060) after a 24 h corrosion test at various salt concentrations of test solution

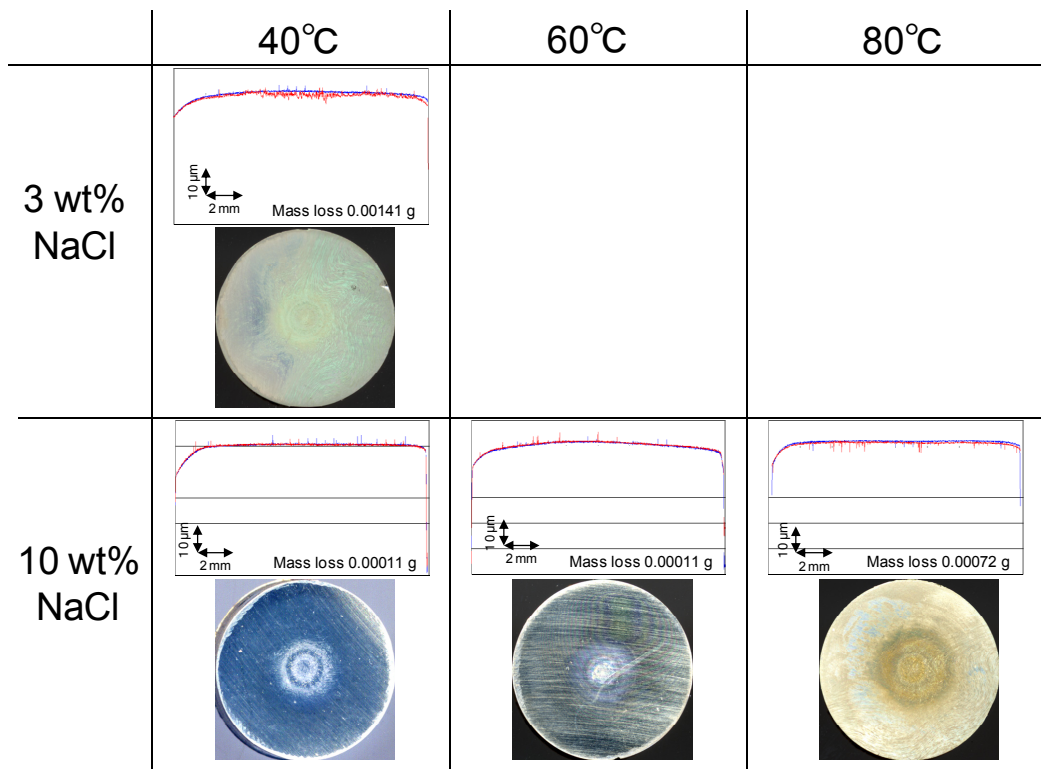


Fig. 11. Cross-sectional profile and photo of specimen (C7150) after a 24 h corrosion test at various salt concentrations of test solution

3.3 溶存酸素の影響

塩分濃度 3 wt%、温度 40°C で溶存酸素濃度を 400 ppb から空気飽和まで変化させた試験液で快削黄銅 (C3604) の流動腐食試験を行った。試験後の浸食分布および表面写真を Fig. 13 に示す。溶存酸素濃度が 500 ppb の場合、試験片の表面は試験前とほぼ同じ状態であり局部浸食は生じなかった。溶存酸素が 4,500 ppb では、中心から 1~2 mm の位置で浸食が生じ、試験片全体は茶色に変色していた。これは溶存酸素の上昇に伴い、表面に皮膜が形成されたことを示している。

溶存酸素濃度に対する快削黄銅の質量減量の関係を Fig. 14 に示す。500 ppb までは質量減量の傾きが急であ

るが、それ以上ではなだらかに上昇していることが分かる。これは 500 ppb 以上で表面に皮膜が形成され、腐食を抑制したためと考えられる。このように酸素の働きとしては腐食を促進する作用および皮膜を形成しそれがイオンの拡散障壁となって腐食を抑制する作用があり、その値に臨界値があるものと考えられる。この臨界値は流動状態によっても変化すると思われる。

4. スラリー流動試験の結果と考察

4.1 運転条件、粒子衝突条件

スラリー流動試験では、まず予備試験より運転条件を決定した。Fig. 15 に塩スラリー中において回転電極を 2,100

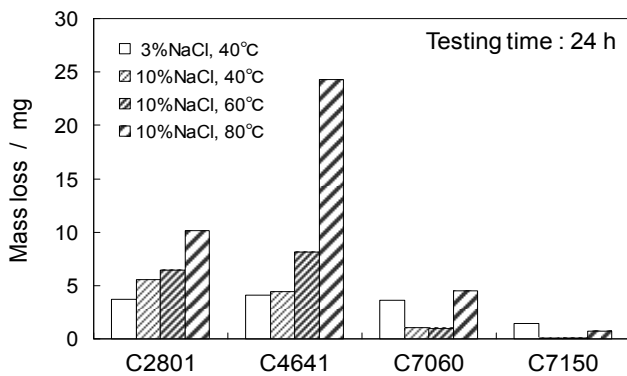


Fig. 12. Mass loss of copper alloys after a 24 h corrosion test at various salt concentrations of test solution and temperature

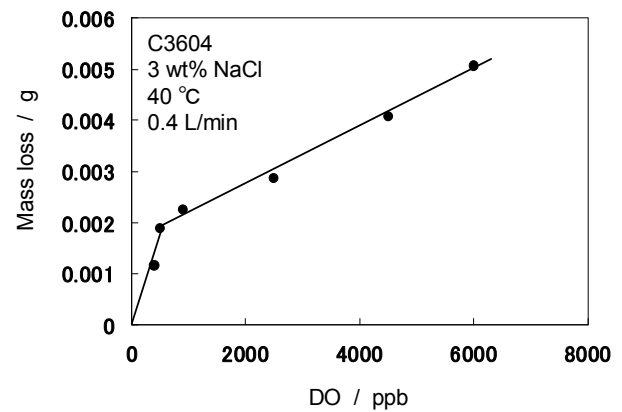


Fig. 14. Mass loss of specimen (C3604) after a 24 h test in NaCl solution with various dissolved oxygen

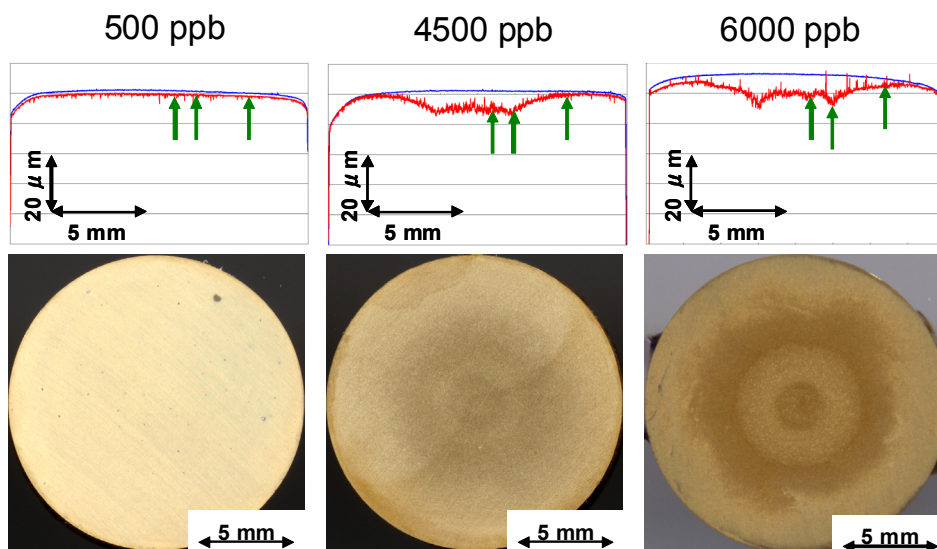


Fig. 13. Damage depth of specimen (C3604) after a 24 h test in NaCl solution with various dissolved oxygen

rpmで回転させたときのスラリーの流動状態を示す。試験片キャップの先端とビーカーの底部のすき間が 30 mm の場合、塩粒子がビーカー底部に滞留したが、すき間を 5 mm に調整した場合、塩粒子をビーカー中ではほぼ均一に流動させることができた。さらにスラリーの濃度を20 wt% から 40 wt% に増加させた場合においても粒子を流動させることができた。この結果より、すき間 5 mm を運転条件として決定した。

スラリー流動試験装置内における塩スラリー中の粒子の衝突角度については粒子が材料表面に衝突した際に出る衝突痕のアスペクト比を測定することによって求めた⁵⁾。衝突速度については衝突痕の投影面積より求めた。後述するように、塩粒子を試験片に衝突させた場合は試

験片表面に衝突痕が形成されなかったため、粒子にはアルミナ粒子を用いた。また、腐食の影響を避けるため、粒子をイオン交換水に混合した後に窒素飽和を行った。試験片は C7060 を用いた。

Fig. 16 にスラリー流動試験装置で試験片上に形成された粒子の衝突痕および自由落下試験で粒子を 5°、10°、15° で試験片上に 2 m/s で衝突させた場合の衝突痕を示す。自由落下させた場合の衝突痕のアスペクト比は衝突角度が低くなるにつれて大きくなり、衝突角度 5° ではほぼ 4 となった。回転円筒型試験装置で試験片上に形成された衝突痕のアスペクト比はほぼ4であることから(Fig. 16 左図)、試験装置内ではアルミナ粒子は約 5° で衝突していることが明らかとなった。粒子の衝突速度については試験

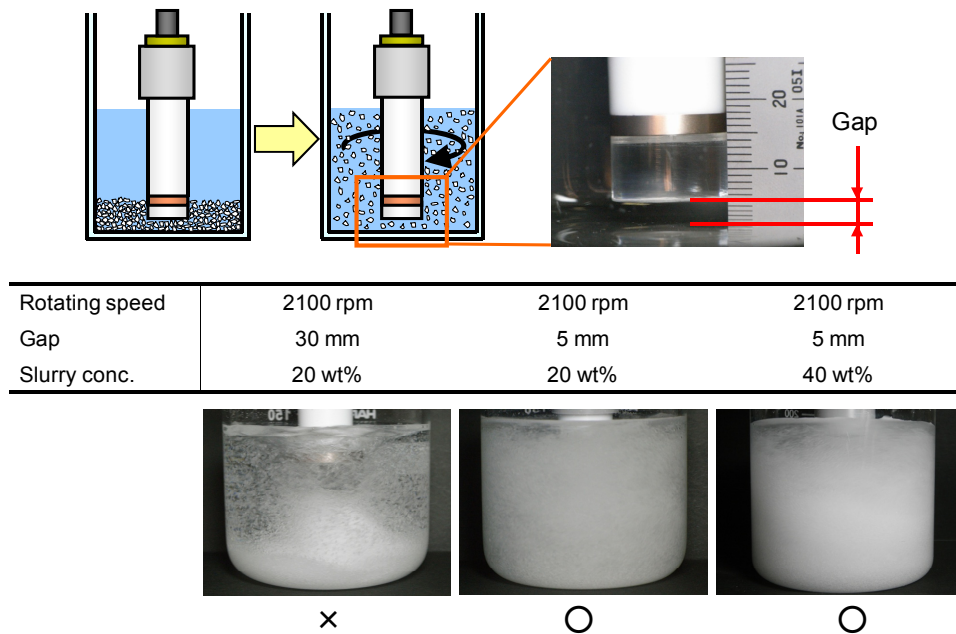


Fig. 15. Flow condition of salt slurry under various conditions

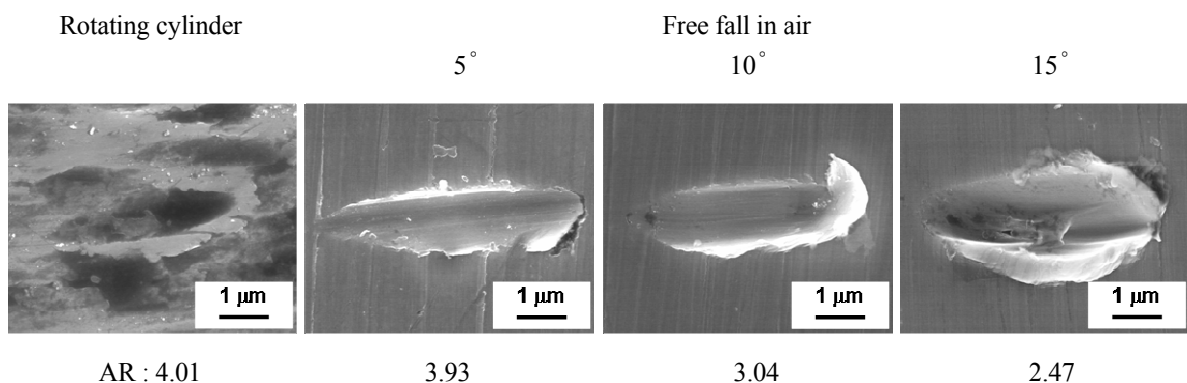


Fig. 16. Average aspect ratio (AR) of impact scar formed on specimen

装置内では回転円筒試験片表面の周速が 2 m/s の場合、粒子は約 1.5 m/s で試験片表面に衝突していることが分かった。試験片表面の周速よりも衝突速度が低くなったのは試験片表面では試験液が供回りするためである。

4.2 塩スラリーによる銅合金の浸食(エロージョンとコロージョンの割合)

塩スラリー流動中での銅合金の浸食におけるエロージョン量(機械的損傷)とコロージョン量(電気化学的腐食)について考察するため、試験片の質量損失および電気化学測定を行った。24 h 試験後の質量損失から総浸食量を、電気化学測定から腐食量を求め、これらを比較した。

Fig. 17 に 60°C の各溶液中で 24 h 試験した後の試験片の質量損失および電気化学測定より求めた腐食抵抗の逆数 1/R を示す。飽和食塩水のみと塩スラリーの場合の試験片の被害の割合はほぼ同じであり、飽和食塩水中での損傷はコロージョン成分のみ(金属素地を削るようなエロージョンは発生しない)とすると、塩スラリーにおいてはコロージョンのみによる浸食が生じていると考えられる。すなわち、塩スラリー中の塩粒子が試験片表面に衝突することにより、腐食が加速されたものと考えられる。一方、飽和食塩水にアルミナ粒子を添加したスラリー溶液中の試験片の質量損失は、1/R から予測される量よりも多くなっており、エロージョン成分が加わっていることが分かった。これより、本研究の目的である塩スラリー中における損傷については塩粒子の衝突によってコロージョンが加速されたもので、塩スラリー溶液中における腐食は1/Rによって評価できると考えられる。

試験後の試験片の表面状態を観察したところ、アルミナスラリーの場合、流れ方向に多くの衝突痕が確認された

(Fig. 18)。塩スラリーの場合、衝突痕は観察されなかったが、腐食生成物と思われる模様が流れと垂直方向に確認された。この結果はアルミナスラリーではエロージョンが生じているが、塩スラリー環境下ではエロージョンは生じていないことを裏付けている。

4.3 液温度、材料の影響

流れ誘起腐食試験で優れた耐食性を示した白銅(C7060, C7150)についてスラリー流動試験を行った。Fig. 19 に飽和食塩水のみ溶液、飽和食塩水に塩粒子を添加したスラリー溶液、飽和食塩水にアルミナ粒子を添加したスラリー溶液において液温を変化させた場合の銅合金C7060の腐食抵抗の逆数 1/R を示す。1/R の値が大きい方が浸食の程度が大きいことを示しており、これはコロージョン(腐食)による被害のみを表している。飽和食塩水の場合、他の溶液と比較すると、腐食量は低くなった。60°C以上では、腐食量は上昇した。塩スラリーの場合、20°Cでは腐食量は飽和食塩水の場合の約3倍であ

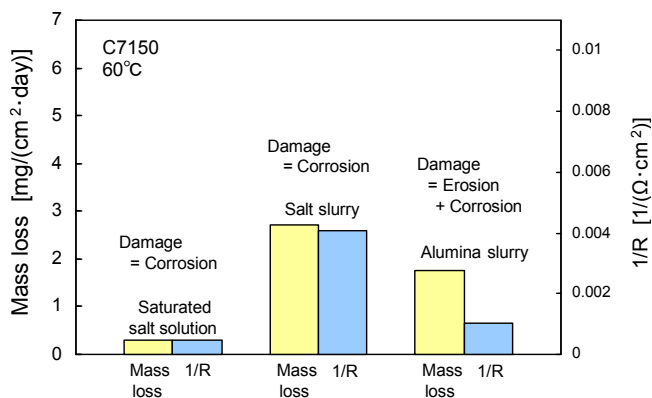


Fig. 17. Mass loss of specimen after a 24 h test and 1/R in various solutions

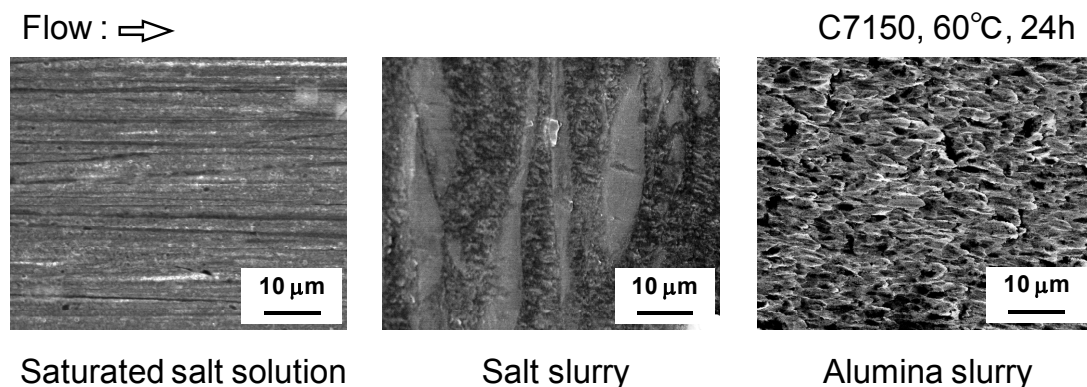


Fig. 18. SEM micrograph of specimen after a 24 h test in various solutions

ったが、温度の上昇とともに増加し 60°C 以上では、飽和食塩水の場合の約 5 倍の腐食量を示した。飽和食塩水にアルミナ粒子を添加したスラリー溶液の場合、20°C では飽和食塩水の場合の約 5 倍の腐食量を示し、60°C 以上では飽和食塩水の場合の約 10 倍の腐食量を示した。アルミナスラリー中での浸食については、これにエロージョン成分が加わったものが全浸食量となるが、本研究では塩粒子スラリーの浸食を対象としているため、これ以上の解析は行わない。

Fig. 20 に飽和食塩水のみ溶液、飽和食塩水に塩粒子を添加したスラリー溶液、飽和食塩水にアルミナ粒子を添加したスラリー溶液において液温を変化させた場合の銅合金 C7150 の腐食抵抗の逆数 $1/R$ を示す。飽和食塩水の場合、他の溶液と比較すると、腐食量は低く、温

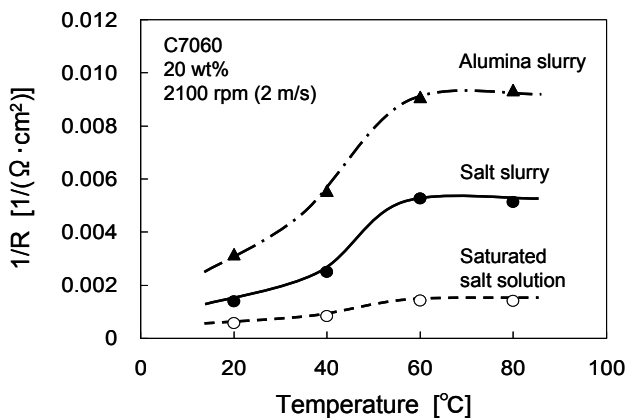


Fig. 19. Relationship between $1/R$ of C7060 and temperature in various solutions

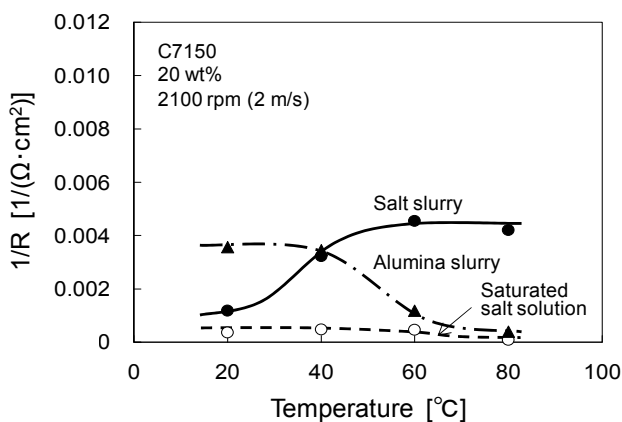


Fig. 20. Relationship between $1/R$ of C7150 and temperature in various solutions

度が上昇してもほぼ一定であった。80°C になると、腐食量は減少し、ほぼ 0 になった。飽和食塩水にアルミナ粒子を添加したスラリー溶液の場合、20°C では飽和食塩水の場合の約 10 倍の腐食量を示したが、60°C 以上では腐食量が減少し、80°C で粒子無添加の場合に近い値となった。塩スラリーの場合、20°C では腐食量は飽和食塩水の場合の約 3 倍であったが、温度の上昇とともに増加し 60°C 以上では、飽和食塩水の場合の約 10 倍の腐食量を示した。塩スラリーとアルミナスラリーの場合、液温に対して反対の挙動を示した。アルミナスラリーではこれにエロージョン成分が加わり、全浸食量は大きくなるが、60°C の場合、Fig. 17 で示したように全浸食量は塩スラリーよりも小さく、アルミナスラリーでは温度の上昇とともに良好な皮膜が形成されていると思われる。塩スラリーにおける C7060 と C7150 の腐食挙動について Fig. 19 と Fig. 20 を比較すると、傾向だけでなく、腐食量もほぼ同じになっており、合金中の Ni の効果が表れていない。これより、塩スラリーが流動する環境で材料表面に形成される皮膜には Ni 成分が含まれていないか、含まれていたとしてもその量は少ないことが示唆された。

4. 4 スラリー濃度の影響

塩スラリー濃度を変化させて C7150 の浸食挙動を調べた。**Fig. 21** に 60°C、試験片表面の速度は 2 m/s におけるスラリー濃度と $1/R$ の関係を示す。スラリー濃度の上昇に伴い浸食はほぼ直線的に増加し、40 wt% 以上で浸食は一定となった。これは 40 wt% までが溶液中の塩粒子の濃度が多くなり、試験片表面に衝突する塩粒子の頻度が同じ

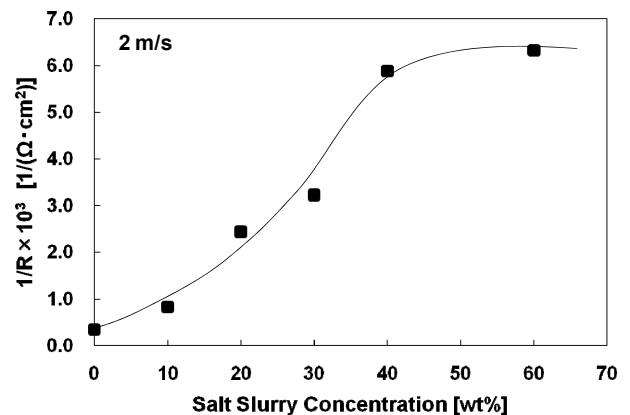


Fig. 21. Relationship between slurry concentration and $1/R$ of C7150

衝突が増加するが、40 wt% 以上では、粒子同士の衝突になったためと考えられる。

4. 5 流速の影響

Fig. 22 に C7150 を60°Cの塩スラリー(40 wt%)および飽和食塩水中で回転させた場合の試験片表面の速度と1/R の関係を示す。飽和食塩水では速度が上昇した場合に、浸食が減少した。塩スラリーでは飽和食塩水の場合とは反対に、速度の上昇に伴い浸食が増加し、浸食量も5倍以上となり、Fig. 20 に示す温度上昇の場合と同様の傾向を示した。これは温度や流速の上昇により、塩粒子が衝突しない環境では良好な皮膜は形成されるのに対し、塩

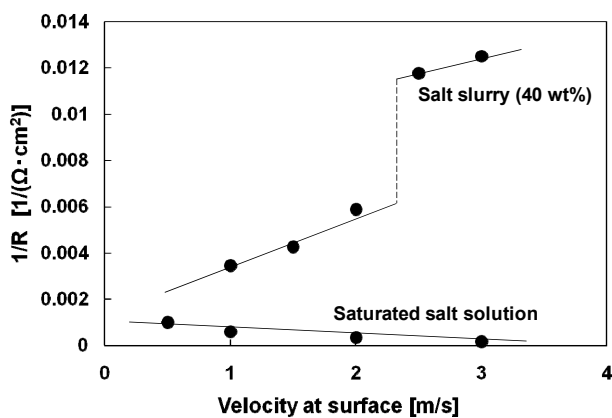


Fig. 22. Relationship between velocity and 1/R of C7150

粒子が衝突する環境では金属が溶出しやすくなる、すなわち薄いあるいは粗な皮膜ができることを示している。塩スラリー環境ではさらに、約 2.2 m/s で腐食が急激に上昇する臨界速度があることが分かった。浸食が急激に上昇した原因を調べるため、速度 2 m/s および 3 m/s で 24 時間試験を行った後の試験片表面のSEM観察を行ったところ、2 m/s ではほぼ全面に腐食生成物皮膜が観察されたが、3 m/sではそれらの皮膜が剥離している部分が観察された(Fig. 23)。また、表面に生成された皮膜はナノサイズの粒子から形成されており、2 m/s で形成された皮膜の粒子は大きく、3 m/s では粒子は小さくなっていった。さらに 3 m/sで皮膜が剥離したと思われる部分の粒子はさらに小さかった。

本研究では銅合金の腐食に対する液流動の影響について焦点をあて、銅合金の流れ誘起腐食試験およびスラリー流動試験を行ってきた。製塩環境における腐食の特徴は溶液の塩濃度が高いこと、塩粒子が材料表面に衝突することであり、それによって、銅合金表面に形成される皮膜の特性が大きく変わり、腐食の程度が決定される。液流動下ではニッケルを含む白銅の耐食性が高いことがわかったが、塩粒子が衝突する環境では白銅でさえ腐食が生じ、ニッケルが多く含まれていても耐食性は変わらないことが分かった。これはニッケル含有量の高い白銅を使用

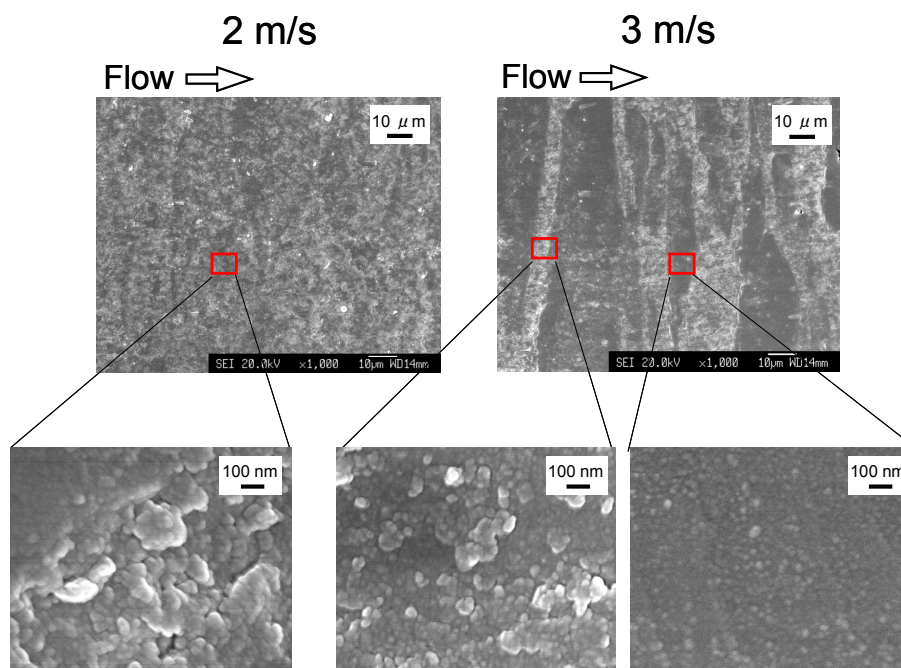


Fig. 23. SEM micrograph of specimen (C7150) after a 24 h test

しても、塩粒子が衝突する箇所では全くその効果がないことを示している。塩濃度、液温度、流速についてはそれらが上昇すると、浸食は大きくなり、予測どおりであった。実際の現場において、これらの運転条件を変更することは困難であることを考えると、材料変更か流路の設計変更が製塩環境に保全を行う上で効果的であると考えられる。

5. 今後の課題

製塩環境における腐食の機構については上記のように各種要因の影響、特に塩粒子が衝突する環境では白銅 C7150 と C7060 の耐食性がほとんど変わらない結果となった。今後の課題として以下のことが考えられる。

(1) 塩スラリー環境におけるチタンの耐食性を把握することにより、チタンの信頼性を確認する。

(2) 塩スラリー環境において白銅表面に形成される皮膜の解析を行う。特にニッケルの役割について解析することが重要である。

(3) 伝熱管に衝突する粒子の衝突角度は低く本研究の試験条件は実機の環境に近いものと考えられるが、さらに詳しく粒子の衝突角度の影響を調べることが重要である。

(4) 塩粒子の衝突による被害を抑えるためには流路変更が有効と考えられる。流路設計においては流動シミュレーションを行うことが重要である。

6. 結言

高濃度塩化物環境における銅合金の 2 種の腐食試験として流れ誘起腐食試験およびスラリー流動試験を行い、以下の知見を得た。

6.1 流れ誘起腐食試験

(1) 高温高濃度塩環境に対応させたすき間噴流法試験装置を作製した。

(2) 液流動によって銅合金の浸食は加速される。

(3) 塩分濃度が上昇すると、流れの激しい部分では浸食量が増加するが、流れの穏やかな部分ではあまり変わらない。

(4) 液温が上昇すると、流れの激しい部分でも穏やかな部分でも浸食量は増加する。

(5) 浸食深さは材料表面に形成される皮膜の機械的特性が大きく関係する。

(6) 皮膜の解析を行った結果、素地と思われた部分に酸化ナノ粒子からなる薄膜が存在することが分った。

(7) 耐食性は以下の順に優れていた。

C7150 > C7060 > C2801 > C4641

(8) 溶存酸素の増加によって、浸食量は増加し、浸食の臨界値が存在する。

6.2 スラリー流動試験結果

(1) スラリー流動試験装置を新規に作製し、運転条件を決定した。

(2) 試験装置内で粒子は低角度で衝突していることが分かった。

(3) 粒子衝突環境下で銅合金に生じるエロージョン(機械的損傷)とコロージョン(電気化学的腐食)について比較検討したところ、塩スラリー環境ではほぼコロージョンのみであることが分かった。

(4) 白銅においては、塩スラリー流動下では浸食が加速され、液温が60℃以上では粒子無添加の場合の約10倍の腐食を示した。

(5) 塩スラリー環境では 2 種の白銅(C7060, C7150)の浸食量はほぼ同じであり、ニッケル添加の効果はない。

(6) 塩スラリー濃度の上昇に伴い浸食量は増加し、40 wt% 以上で一定となった。

(7) 塩スラリー環境下では流速の上昇とともに浸食が増加し、急激に上昇する臨界速度が確認された。これは表面に形成された皮膜の剥離によるものである。

謝辞

本研究は、財団法人ソルト・サイエンス研究財団の研究助成によってなされた。

文献

- (1) 山田文彦 他, 日本海水学会誌, 61(3), 141-148 (2007)
- (2) 川端武夫, 日本海水学会誌, 61(3), 149-154 (2007)
- (3) 榎野秀夫, 日本海水学会誌, 57, 77-83 (2003)
- (4) M. Murakami *et al.*, *Zairyo-to-Kankyo*, 52, 160 (2003)
- (5) 「エロージョン/コロージョンと利用技術」編集委員会, “エロージョン/コロージョンと利用技術”, (株)アイピーシー, p.47 (1987)

Flow-Induced Corrosion of Copper Alloys in a High Salt Concentration Environment

Akihiro Yabuki

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Summary

Salt production plants have severe corrosive conditions with solutions of high salt concentration flow causing intense corrosive damage to equipment and pipes. To avoid the corrosion damage, stainless steels and copper alloys, which generally have anti-corrosion properties, have been used for the component materials of the plants. However, it has been reported that corrosion damage occurs in the heat transfer tubes of heat exchangers. When considering the durability of copper alloys in a high salt concentration environment, it is important to know how the corrosion products film formed on their surface will be affected by temperature and dissolved oxygen in solution. The corrosion in plants largely depends on hydrodynamic conditions in fluid, and is accelerated by the fluid's shear force and turbulence. The corrosion products film would be broken away due to impact of salt particles in a higher salt concentration environment.

In the present study, flow-induced corrosion tests for copper alloys, brass (C2801), free-cutting brass (C3604), naval brass (C4641) and cupronickel (C7060, C7150), were carried out in a high salt concentration environment. A jet-in-slit corrosion testing apparatus was used. The effects of salt concentration and temperature in a test solution were investigated. Flow-induced corrosion tests were conducted in a NaCl solution from 1 to 10 wt% at a temperature of 40 to 100 °C. The surface conditions of the specimens after corrosion test were observed using SEM. A slurry testing apparatus was developed in order to investigate damage behavior of copper alloys in salt slurry solution. The slurry tests of cupronickel (C7060, C7150) were carried out in slurry solution from 10 to 60 wt% at a temperature of 20 to 80 °C.

The following results were obtained. Brass and naval brass were damaged during intense flow in flow-induced corrosion test. When the temperature of the solution increased, the corrosion damage increased. The corrosion damage of cupronickel was quite low compared with damages of brass and naval brass, although the color change of surface was observed. The order of anti-corrosion properties of these copper alloys is C7150 > C7060 > C2801 > C4641. The operating condition of slurry testing apparatus was determined and salt particles were impacted at narrow angle in the apparatus. The damage of cupronickel in salt slurry increased, when the temperature, salt concentration or velocity of the solution increased. Damages of two types of cupronickel (C7060, C7150) in salt slurry was almost the same. It was suggested that the properties of the film formed on the material surface were related to the corrosion damage.

製塩プラントにおける腐食管理のための溶存酸素モニタリングに関する研究

八代 仁, 鈴木 映一, 明 承澤

岩手大学工学部応用化学生命工学科

概要 製塩プラントにおける構造材料の腐食を支配する重要な要因のひとつに溶存酸素が挙げられており、これを管理するため製塩プラント環境に適用可能な溶存酸素濃度分析法の確立が望まれている。本研究では、濃厚塩を扱う製塩プラントの特殊状況を考慮し、1) プラントにおける設置形態をどのようにするか、2) 酸素センサーとしてどの原理を採用するか、3) 絶対酸素濃度に換算する校正をどのように行うか、について製塩プラントに最適な方法を提案することを目的にした。

検討の結果、設置形態はインライン方式ではなく、サンプリングによる分析方式を採用した。プラントから採取された溶液は定量ポンプを用いて直接回転電極に送られるか、一旦サンプリングバックに採取される。サンプリングされた試料の一部は亜硫酸ナトリウムの添加によって脱酸素され、ゼロ点校正に用いられる。もうひとつの対照試料として空気飽和試料溶液を用意する。

試料溶液中の溶存酸素は白金回転電極を用いるサイクリックボルタンメトリーによって、酸素還元拡散限界電流を測定することで評価される。白金電極は周期的に酸化することで高い活性が維持される。酸素還元拡散限界電流は溶存酸素濃度と、回転数の平方根に比例して増加する。一方塩濃度が高くなるほど、溶液粘度が増加し、酸素の拡散係数が低下するため、拡散限界電流は低下する。1 ppm 以上の Cu^{2+} は、Pt 上に還元析出することにより、酸素還元反応を拡散律速から電荷移動律速へと変化させた。引き続きアノード分極すると、析出した銅は -0.3 V (SSC) で溶出し、明瞭なピークが得られたことから、 Cu^{2+} の存材を知ることが可能である。1 ppm 以上の Fe^{2+} は、酸素還元に伴う Pt 表面のアルカリ化によって Fe(OH)_2 となって析出すると考えられ、酸素の還元を著しく妨害した。5 ppm までの Ni^{2+} の存在は、Pt 電極上における酸素還元にはほとんど影響を示さなかった。これらの妨害イオンが存在する場合は、カチオン交換樹脂による前処理が必要となる。蛍光式酸素計は応答が遅いものの、金属イオンの妨害を受けないので、補助的にフローセルラインに設置することができる。

試料溶液の絶対酸素濃度は、空気飽和試料の酸素濃度を Winkler 法によって別に評価することで決定できる。標準添加法も有効と考えられるので、新しい校正法の確立が期待される。

1. 研究目的

製塩プラントにおける構造材料の腐食¹⁴⁾を支配する要因のひとつとして溶存酸素が挙げられているが、高温濃厚塩化物水溶液中におけるその正確な定量法が確立されていないため、プラントにおける酸素濃度管理は実現していない。製塩プラントにおける腐食管理を積極的に進めるためには溶存酸素濃度の管理が必要と考え、その方法を確立することを本プロジェクト課題として提案した。

製塩プラントの現場において溶存酸素濃度管理が実現しない理由として、既存の溶存酸素計適用の限界が挙げられる。既存の溶存酸素計にはいくつかの種類があるが、典型的な酸素センサーでは、酸素透過隔膜を隔てた電解液(通常 KOH 溶液)中に電極が設置され、例えば鉛アノードと白金カソード間のガルバニ電流を測定するような構造になっている。しかし、このような電極を直接製塩プラント溶液内に挿入することは、隔膜の劣化や閉塞、内部液と

の浸透圧などの問題により困難である。近年開発された蛍光式酸素計は、内部液を使用しない点でガルバニ式より優れているが、蛍光物質を固定する酸素透過性膜の耐熱性に依存して、使用温度範囲は限られている。また隔膜式酸素センサーを用いた場合、得られる出力は隔膜を透過した酸素の分圧に応答する値なので、被測定液中の絶対酸素濃度を求めるためには、被測定液における蒸気圧と酸素の Henry 定数を温度の関数として別に知っておく必要がある。しかし高温高濃度の塩溶液中における蒸気圧や酸素の Henry 定数は十分データベース化されていない。酸素透過膜を使用しない酸素の定量法としては、古くから水銀電極を使用するポーラログラフィーが知られていた。しかし、水銀を使用するため今日では使われなくなり、かわって回転電極法が主流となっている。あるいは、酸素の拡散限界電流密度を高くするために、微小電極を用いる方法も注目されている。以上のように様々な酸素定量法が存在するなかで、製塩プラントにおいて溶存酸素モニタリングを成功させるためには、製塩プラントに最も適した方法を選択することが必要である。またいずれの方法を採用するにしても、市販の装置では濃厚塩溶液中における酸素濃度とセンサー出力との校正は標準化されていないことから、現場で校正することが不可欠となる。したがって、その場で簡単かつ正確に校正する方法を提案することも重要な開発ポイントとなる。

そこで本研究では、1) プラントにおける設置形態をどの

ようにするか、2) 酸素センサーとしてどの原理を採用するか、3) 絶対酸素濃度に換算する校正をどのように行うか、について、製塩プラントに最適な方法を提案することを目的にした。

2. 溶存酸素濃度評価システムの概要

本プロジェクト開始以来、種々の酸素センシング方法を検討した。それらを踏まえ、最終的に本研究で提案する溶存酸素評価システムの概要を Fig. 1 に示す。本評価システムは製塩プラントのシステム内に直接挿入されるのではなく、適当なプラントの既存バルブからサンプリングされた溶液の溶存酸素を評価することを念頭にしている。開発当初はプラント内に組み込むインライン型センシングシステムを目指した⁵⁾が、むしろ設置やメンテナンスにコストがかかる可能性があること、プラントには溶液をサンプリングできるバルブが多数あってサンプリングが比較的容易であること、サンプリングした方がひとつの分析装置で多くのサイトを分析対象とできること、サンプリング溶液に対する分析のほうが精度を高くできる可能性が高いことなどの理由によってこのような方法を優先開発するに至った。プラントの適当なバルブからサンプリングされた溶液は、分析の間直接センサー部に流し続けてもいいし、一旦サンプリングすることもできる。現場に装置を置くのが困難であれば、少し大型のサンプリングバッグに溶液を採取し、実験室で分析できる。カチオン交換樹脂は、後述のように溶

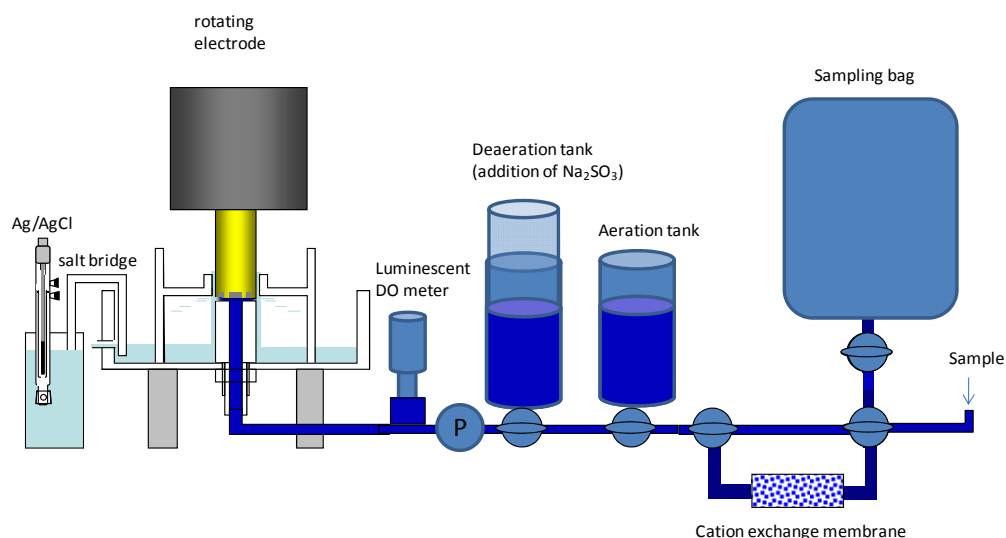


Fig. 1. Schematic of the oxygen analysis system

液中に銅や鉄などの不純物イオンが含まれる場合、これらの影響を回避するために必要である。陽イオン交換樹脂は、サンプリングされる溶液のうち、金属不純物以外の陽イオンの分析値に合わせた合成溶液で予め再生したものを使用する。サンプリング溶液は定量ポンプによってセンサー部に送られる。これだけでも酸素濃度の相対的な変動はモニター可能であるが、溶存酸素濃度の絶対値を求めるためには、まず溶存酸素を含まない溶液によるゼロ点校正が必要である。溶存酸素フリーの溶液を調製する最も簡便な方法は、亜硫酸ナトリウムのような脱酸素剤を加える方法である⁹⁾が、アルゴンや窒素通気による方法でもよい。一方、サンプリングした溶液を空気にさらすことにより、空気飽和溶液を調製する。空気飽和時の溶存酸素濃度は溶液温度によって変化するので、温度を測定(できれば制御)しておく必要がある。脱酸素した溶液と空気飽和の溶液に対してセンサー信号を校正した後、試料溶液からの信号を測定することによって、サンプリング溶液の空気飽和度(飽和温度基準)を知ることができる。実用的な溶存酸素管理にはこのような相対値でも十分かもしれないが、絶対濃度を決定するためには、サンプリング溶液中における空気飽和状態での溶存酸素濃度を Winkler 法などによって測定する必要がある。しかし Winkler 法は煩雑であることから、校正を標準添加法でできれば簡便であり、この方法の可能性については後述する。センサー部として、ここでは回転白金電極を採用した。回転電極を用いる利点は、1) 隔膜を使用しないので析出塩による目詰まりが起らない、2) 酸素還元拡散限界電流は溶存酸素濃度に比例する、3) 酸素還元拡散限界電流は回転速度の平方根に比例することから、回転速度を高くすることで大きな電流が得られやすい(感度を高くできる)、4) 酸素以外に不純物金属イオンも同時に評価できる可能性がある(後述)、などが挙げられる。一方、回転電極の欠点としては、1) 装置が比較的高価、2) 白金電極

に析出物が生じる場合がある、3) 不純物イオンの影響を受ける可能性がある、などがある。2) および 3) については実験的に考察する。不純物イオンの影響は、陽イオン交換樹脂によって除去できるものの、その煩雑さの欠点を補う意味で、本研究では市販の蛍光式酸素センサーを併用した。蛍光式酸素センサーは高温にしなければ濃厚塩水溶液でも応答することが認められた。ただし製塩プラントで問題となるような濃厚溶液に対する塩濃度補正はプログラム化されていないので、蛍光光度と溶存酸素濃度の関係はその場で校正する必要がある。蛍光式酸素センサーの良い点は、1) 溶存酸素と平衡にある気相中の酸素分圧に応答するので、濃厚塩水溶液において溶存酸素濃度が小さくなくても信号は小さくならない、2) 溶液中の不純物イオン濃度の影響を受けない、3) ガルバニ式と異なって内部液がないため、浸透圧の問題がない、ことが挙げられる。これらは回転電極の欠点を補うのに好都合である。反対に欠点は 1) 高温に耐えられない、2) 応答速度が遅い、3) 酸素透過膜が目詰まりして酸素拡散が遅くなる恐れがある、などである。

3. 研究の方法

3.1 試験溶液

実験は **Table 1** に示す組成の模擬製塩プラント水溶液中で行った。この溶液に対し予め Ar または空気を通じた。一部の試験では酸素を除くために亜硫酸ナトリウムを約 0.5% 添加した。また、模擬溶液に不純物として CuCl_2 、 FeCl_2 、 NiCl_2 を所定濃度添加してそれらの影響を調べた。

3.2 試験セル

Fig. 2 に示すような内容積 300 cm^3 のパイレックス製五口フラスコを試験セルとして使用した。酸素の還元挙動に及ぼす不純物の影響を調べる実験では、フラスコ内に試験溶液 200 cm^3 を入れ、空気あるいは Ar ガスを流通させ

Table 1. Chemical composition of the test solution (mass %)

	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl
Synthetic brine	16	0.37	0.78	0.62
Synthetic concentrated brine	24	0.57	1.2	0.93
Synthetic mother liquid	14	3.0	8.0	5.0

た状態で、溶液中に挿入した白金回転ディスク電極(ϕ 5 mm)を作用極としてサイクリックボルタモグラムを測定し、酸素還元に対する拡散限界電流密度を評価した。参照電極には Ag/AgCl/KCl(sat.)を使用した。フローセルの場合は Fig. 1 に示す装置を用い、 $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で溶液を流しながら分析した。

3.3 サイクリックボルタンメトリー

白金回転ディスク電極(ϕ 5 mm)を作用極として、2,000 rpm で酸素の還元電流を計測した。自然電位から -0.7 V (vs. Ag/AgCl) まで分極したのち、アノード方向に 1.1 V まで分極し、以後これを繰り返した。対極には白金対極、参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。電位走査速度はすべて 10 mV s^{-1} とした。

3.4 Winkler 法による酸素の定量

酸素瓶に試料を入れ、 $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MnSO}_4$ 溶液 1 cm^3 、アルカリ性 $0.9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KI}$ 溶液 1 cm^3 を酸素瓶の底に注入して静かに栓をした。十分混合後、沈殿を沈降させ、 $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1 cm^3 を加え、再び密栓して沈殿を溶解させ、ヨウ素を遊離させた。コンカルビーカーにヨウ素が遊離した溶液を移し、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液で滴定した。

3.5 蛍光式酸素計

オートマチックシステムリサーチ社製蛍光式酸素計 FO-960 を使用した。公称酸素分圧測定精度は $\pm 0.5\%$ 以内である。本装置は蛍光強度を温度と塩濃度で補正して、酸素分圧、あるいは溶存酸素濃度として表示することができるが、本研究では蛍光光度を直読し、無酸素状態と空気飽和状態での蛍光強度の差を各種溶液中で評価

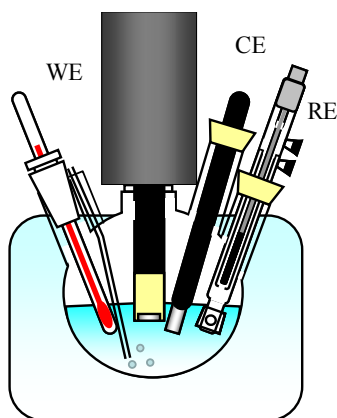


Fig. 2. Schematic of a batch cell for voltammetry using a rotating electrode

した。

4. 研究結果および考察

4.1 Winkler 法による酸素の定量

はじめに Table 1 に示した模擬かん水および濃縮模擬かん水の空気飽和状態における溶存酸素濃度を温度の関数として Winkler 法を用いて定量した。その結果を Fig. 3 に示す。模擬かん水中における溶存酸素濃度は純水中の $1/3$ 以下であり、濃縮かん水中ではさらに小さくなった。このように空気飽和溶液の酸素濃度を測定しておくことで、Fig. 1 の方法で空気飽和率を評価すれば、試料溶液の絶対酸素濃度を求めることができる。

4.2 回転電極による酸素還元電流の計測

4.2.1 サイクリックボルタンメトリー

回転電極による酸素還元反応の概要を把握するために、まず適当な電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行った。空気飽和の模擬濃縮かん水中における回転白金電極のサイクリックボルタンメトリーの一例を Fig. 4 に示す。空気飽和の模擬濃縮かん水中では 0.2 V (Ag/AgCl) 以下で酸素還元に伴うカソード電流が観察され、 -0.2 V 以下で限界電流を示した。酸素還元は一段階で起こっており、4 電子反応が生じていると考えられる。



Fig. 4(a) では電位走査を $-0.7 \sim 0.35 \text{ V}$ の範囲、Fig. 4(b) では $-0.7 \sim 1.0 \text{ V}$ の範囲で行った。

操作範囲を $-0.7 \sim 0.35 \text{ V}$ とした場合、繰り返し分極に

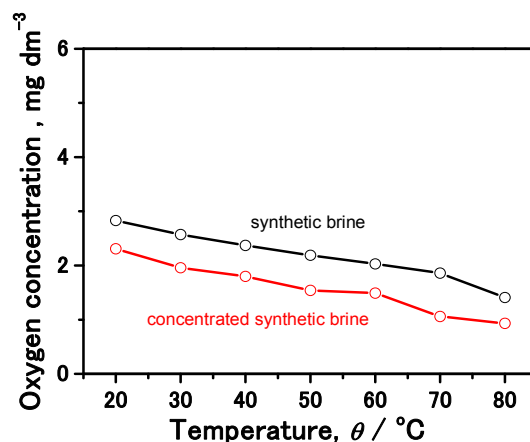


Fig. 3. Concentration of dissolved oxygen in aerated synthetic brines as a function of temperature

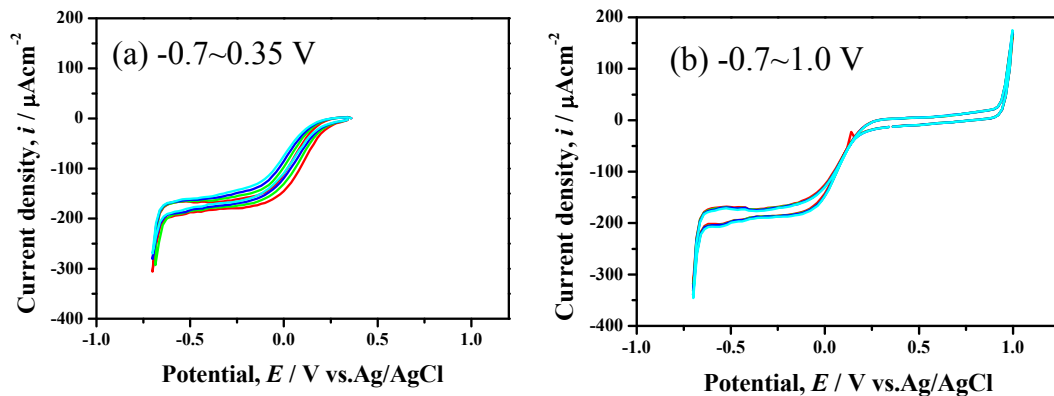


Fig. 4. Effect of potential sweep range on the reproducibility of oxygen reduction current density on a rotating Pt electrode in the concentrated brine solution at 40°C (2,000 rpm)

対して酸素還元電流は安定せず、徐々に小さくなる傾向を示した。これに対して、走査範囲を -0.7~1.0 V とすると、酸素還元の拡散限界電流は Fig. 4 (a) の場合より大きくなり、繰り返し分極した場合にも非常に高い再現性を示した。Fig. 4 (b) では 1 V の少し手前から塩素発生に伴うアノード電流が観察される。この電位では白金も多少酸化されており、カソード方向への分極時には金属に還元されている可能性がある。このように白金を一旦かなり貴な電位までアノード分極することで、酸素還元に対する活性が高くなる。したがって本研究では、酸素還元の限界電流密度を評価するために、白金電極を一旦塩素発生電位域までアノード分極する方法を採用することとした。

4. 2. 2 拡散限界電流密度と酸素濃度の関係

Fig. 5 に 40°C の模擬かん水中において、種々の回転速度で測定した白金回転電極のサイクリックボルタンメトリーを示す。Ar 通気下では回転数が高い場合でも -0.75 V までほとんどカソード電流は観察されず、それ以下の電位で水素発生に伴う電流が流れた。一方空気飽和の模擬かん水中では -0.2 V 以下で酸素還元に対する拡散限界電流を示した。この限界電流密度は回転数が大きいくほど増加した。回転電極における拡散限界電流密度は、次式によって表される。

$$i_L = 0.62nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 n は電子数、 F はファラデー定数、 C は酸素濃度、 D は酸素の拡散係数、 ν は動粘度係数、 ω は角速度である。Fig. 5 には Fig. 4 の -0.25 V におけるカソード電流密

度の値 i_L を角速度 ω (rad s^{-1}) の平方根に対してプロットした (Levich プロット) 結果を示す。このプロットがよい直線性を示したことから、この電位における酸素の還元電流が拡散支配であることが確認された。酸素還元の限界電流密度 i_L は回転数 (の平方根) が大きいほど増大するが、以後の実験では主として 2,000 rpm を採用した。Fig. 6 には気相中の酸素分率と拡散限界電流密度 i_L の関係を示す。気相中の酸素分率と溶存酸素濃度は比例するので、 i_L は溶存酸素濃度と比例関係にあるといえる。

Fig. 8 には 40°C の模擬濃縮かん水中において、種々の回転速度で測定した白金電極のサイクリックボルタンメトリーを示す。模擬かん水中の場合と同様、酸素を含む場合に -0.25 V 以下で酸素の拡散限界電流が観測された。Fig. 6 および 7 にそれぞれ Levich プロットおよび気相中の酸素分率と拡散限界電流密度の関係を示した。Fig. 6 および 7 から明らかのように、例えば空気飽和の溶液中における i_L は、模擬かん水中よりも模擬濃縮かん水中で小さくなっている。これは模擬濃縮かん水中における溶存酸素濃度が、模擬かん水中より小さいためと考えられる。

4. 2. 3 不純物金属イオンの影響

(1) Cu^{2+} の影響

製塩プラント内の溶液中には構造材料の腐食によって溶出した金属イオンが微量ながら含まれる可能性がある⁷⁾。伝熱管として銅系の材料が用いられていることから、まず Cu^{2+} の影響について検討した。Fig. 9 は模擬かん水中における Pt 回転電極によるサイクリック分極曲線に対する Cu^{2+} 濃度の影響を示している。Fig. 9(a) はアルゴン通気し

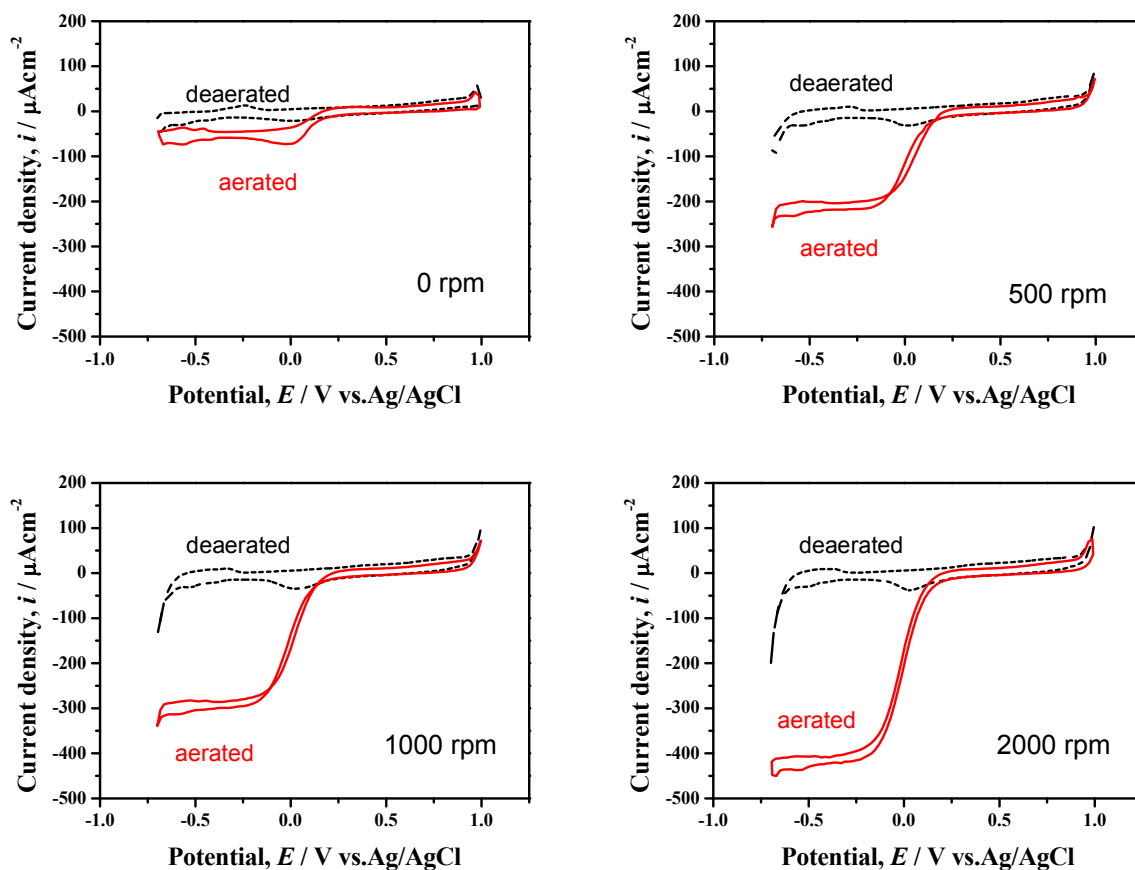


Fig. 5. Effect of rotating speed on the oxygen reduction current on a rotating Pt electrode in a synthetic brine solution at 40°C

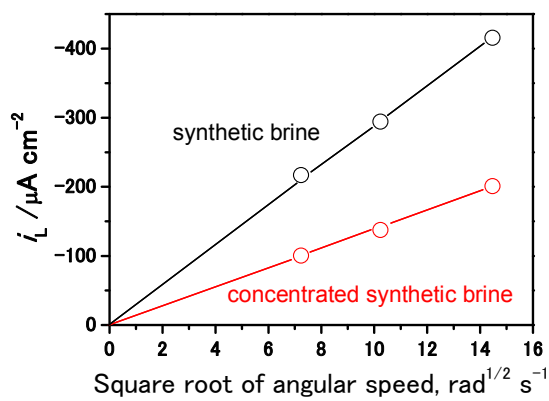


Fig. 6. Levich plots of i_L at -0.25 V for aerated solutions at 40°C

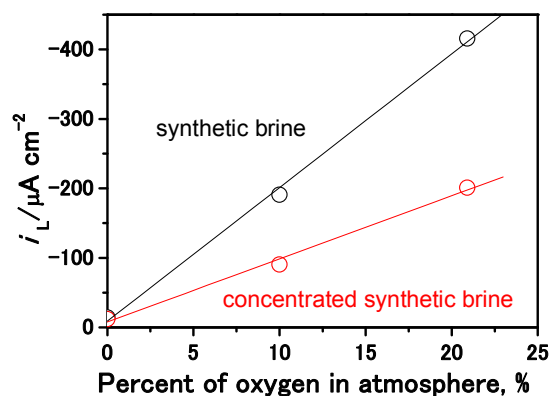


Fig. 7. The relation between i_L at -0.25 V and oxygen concentration in the atmosphere with which brine solutions was saturated

た溶液、Fig. 9(b)は空気飽和溶液中における結果をそれぞれ示している。Cu²⁺濃度が0.1 ppm以下ではサイクリック分極挙動にほとんど影響はみられないが、1.0 ppm存在

すると、水素発生の過電圧が大きくなっていることがわかる。これはカソード分極時に溶液中から銅が析出し、白金表面が銅で覆われたことによると考えられる。

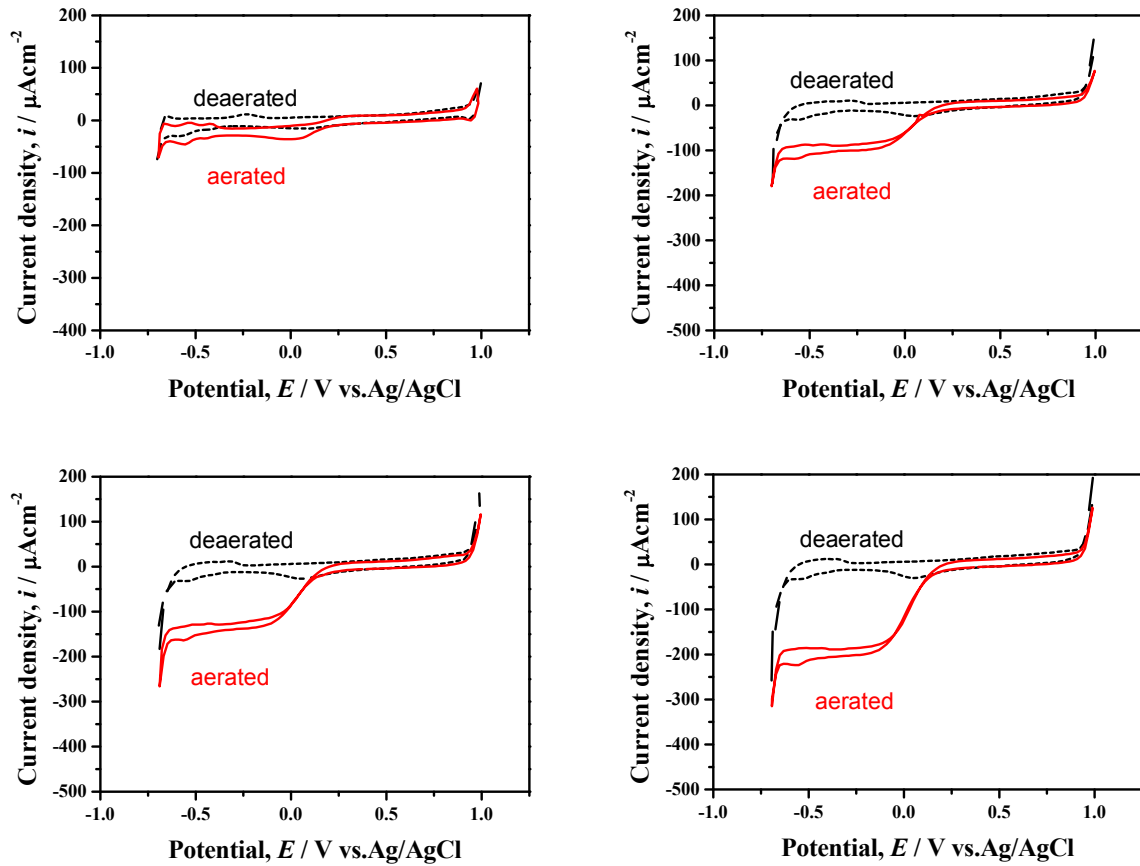


Fig. 8. Effect of rotating speed on the oxygen reduction current on a rotating Pt electrode in a synthetic concentrated brine solution at 40°C

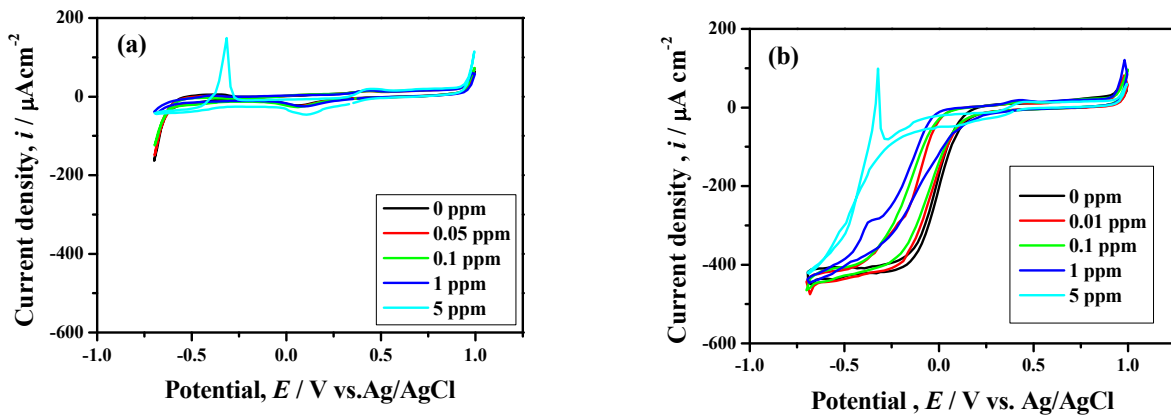


Fig. 9. Effect of Cu^{2+} on the cyclic polarization behavior of rotating (2,000 rpm) Pt electrode in the (a) deaerated and (b) aerated synthetic brine at 40 °C



またカソード分極後にアノード分極すると -0.3 V 付近に明瞭なアノードピークが認められた。これは (1) 式の逆反

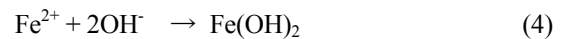
応で、白金上に析出した Cu がアノード分極時に酸化されて再溶解（いわゆるアノードストリッピング）するためである。 Cu^{2+} はステンレス鋼の応力腐食割れを加速させる可能性が指摘されている⁸⁾。吸収式冷凍機においても、伝熱管か

ら溶出した Cu^{2+} が炭素鋼の電位を貴化させ、腐食を促進することが指摘されている⁹⁾。このため、酸素とともに銅イオンをモニタリングすることも重要な意味をもつ。Fig. 9 の結果は、数 ppm レベルの銅イオンが存在する場合、-0.3 V 付近の特徴的なアノードストリッピングのピークによってその存在を知ることが可能であることを意味している。一方、空気飽和の水溶液の場合、 Cu^{2+} 濃度が 0.1 ppm 以下では酸素還元拡散限界電流密度にほとんど変化がみられないことから、酸素の定量にほとんど支障が生じないといえるが、1 ppm 以上存在すると -0.25 ~ -0.5 V におけるカソード電流密度が明らかに減少している。このことは酸素の定量にとって好ましくないが、障害の原因が Cu^{2+} であることは、アノード電流ピークの存在で知ることが可能である。なお回転速度を低下させることによって Cu が析出しても拡散支配の条件とすることは可能であるが、拡散限界電流密度が低下するため測定精度の低下は避けられない。

(2) Fe^{2+} の影響

Fig. 10 は、40°C の模擬かん水中における白金回転電極のサイクリックボルタモグラムに対する Fe^{2+} の影響を示している。Ar 雰囲気でのサイクリックボルタモグラムには、特に特徴的なピークが見あたらないが、水素発生と塩素発生はともに抑制されている。空気飽和の場合、0.2 V 以下で酸素還元に伴うカソード電流が観察されるが、その電流密度は Fe^{2+} の存在によって大きく変化している。 Fe^{2+} 5 ppm の場合は、電位走査範囲を少し広げて分極してみたが、 Cu^{2+} のときのようにアノード分極時における電流ピー

クは認められなかった。Fig. 11 にはサイクリック分極後の白金電極の表面の様子を示す。Pt ディスク上には鉄の水酸化物と考えられる析出物が付着していた。実験はカソード方向への分極から開始しており、最初から酸素還元のカソード電流が抑制されていることから、これらの水酸化物は、白金電極上における酸素の還元に伴う電極表面のアルカリ化によって析出したものと考えられる。



アノード分極時には $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が酸化されて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に転化する可能性も考えられるが、Fig. 9 に明確なアノードピークは存在していない。

以上の結果から、溶液中に Fe^{2+} が存在すると、Pt 電極上に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が析出し、酸素定量に大きな影響を及ぼすことが懸念される。

(3) Ni^{2+} の影響

Fig. 12 は、40°C の模擬かん水中における白金回転電極のサイクリックボルタモグラムに対する 5 ppm までの Ni^{2+} の影響を示している。Ar 雰囲気中で測定したサイクリックボルタモグラム (a) には、水素発生、塩素発生も含めて Ni^{2+} の影響は特に認められない。空気飽和の模擬かん水中におけるサイクリックボルタモグラム (b) には、酸素還元拡散限界電流が明瞭に認められ、その値は Ni^{2+} を含まない場合とほぼ等しかった。ただし Ni^{2+} が存在するとアノード分極時のヒステリシスが大きくなっている。酸素が存在しない場合には特にピークがみられないことを考慮すると、このヒステリシスもカソード分極時の表面アルカリ化によって

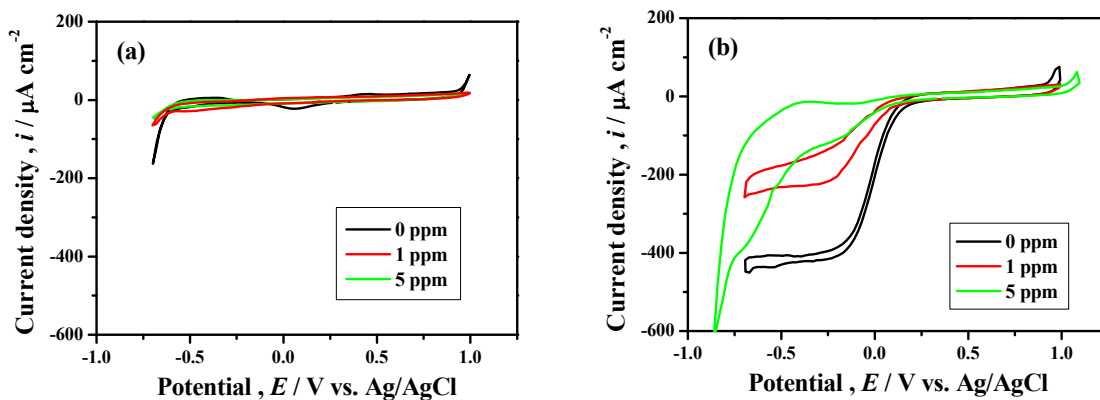


Fig. 10. Effect of Fe^{2+} on the cyclic polarization behavior of rotating (2,000 rpm) Pt electrode in the (a) deaerated and (b) aerated synthetic brine at 40 °C

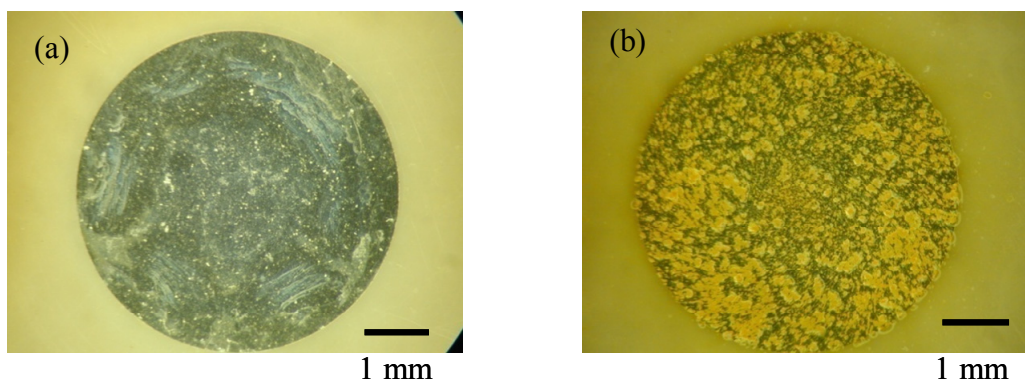


Fig. 11. Surface appearances of Pt disc electrode after cyclic polarization in the synthetic brine containing (a) 1 ppm and (b) 5 ppm of Fe^{2+} at 40 °C

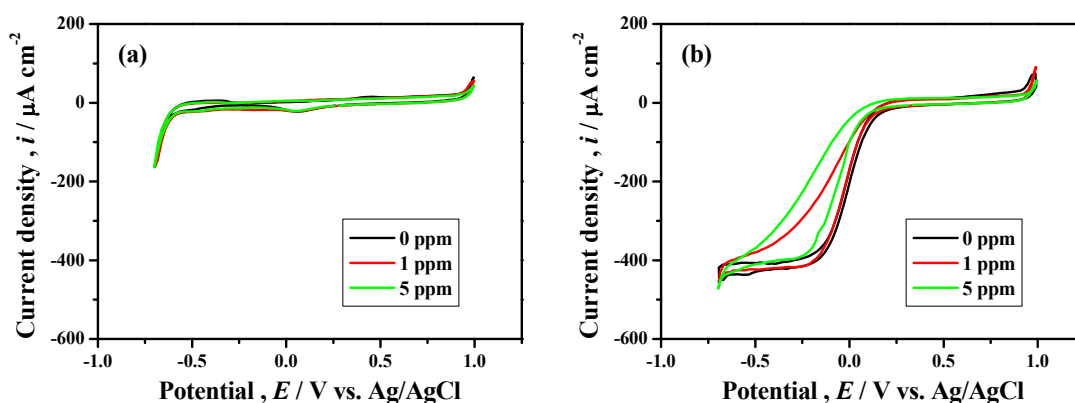


Fig. 12. Effect of Ni^{2+} on the cyclic polarization behavior of rotating (2,000 rpm) Pt electrode in the (a) deaerated and (b) aerated synthetic brine at 40 °C

析出物が生じ、二重層容量充電電流の増加として反映されているのかもしれない。しかし、 Fe^{2+} の場合と異なってカソード分極挙動に全く影響を及ぼさないのは、これらの析出物が酸素還元に対して白金と同等の触媒能を有するか、塩素発生までのアノード分極時に消失してしまうかのどちらかと考えられる。

4. 2. 4 pH の影響

先に Fe^{2+} の影響で述べたように、白金上への水酸化物の析出を回避するためのひとつの方法として溶液を酸性化することが考えられたので、模擬かん水を用いて酸素の還元挙動に及ぼす pH の影響を調べた。Fig. 13 は 40 °C の模擬かん水中における白金回転電極のサイクリックボルタモグラムの対する pH の影響を示している。pH が低下すると、酸素の還元が始まる電位は貴にシフトするが、拡散限界電流密度は変化しなかった。

4. 2. 5 温度の影響

バッチセルを用い、種々の温度の空気飽和模擬かん水中で測定したサイクリックボルタモグラムの Fig. 14 に示す。20 °C では明確な拡散限界電流が現れないが、40 °C 以上では -0.25 V 辺りで拡散限界電流が現れている。この電流密度は 60 °C で最大となり、80 °C では減少した。Fig. 3 に示すように空気飽和模擬かん水中の溶存酸素濃度は温度とともに単調に低下する。一方、60 °C まで拡散限界電流密度が増加するのは、拡散係数の増加と粘度の低下によるものである。このように拡散限界電流密度は温度にかなり敏感であるので、限界電流密度から酸素濃度を求めるためには温度の設定に注意する必要がある。

同様の評価をフローセルを使用しても行った。80 °C で空気飽和させた模擬かん水に対し、フローセルを用いて回転電極による酸素還元の拡散限界電流密度を測定し、

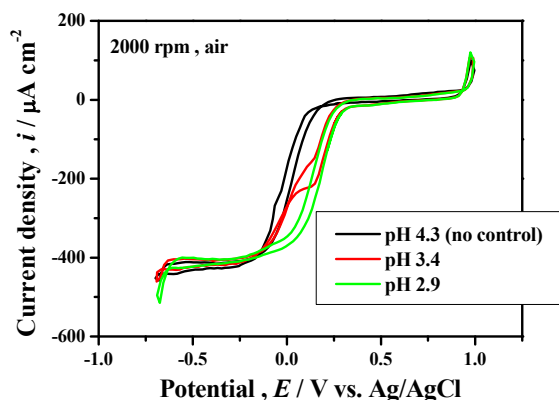


Fig. 13. Effect of pH on the cyclic polarization behavior of rotating (2,000 rpm) Pt electrode in the aerated synthetic brine at 40 °C

それに及ぼす電極面の溶液温度の影響を評価した結果を **Fig. 15** に示す。Fig. 3 より 80°C で空気飽和させた模擬かん水は、約 1.5 ppm の溶存酸素を有している。Fig. 14 の場合と異なって、電極表面での溶液温度が低下しても、溶存酸素濃度は変化していない。しかし、電極表面での溶液温度が低くなるほど限界電流密度は小さくなった。これは、酸素の拡散係数の低下と粘度の増加に起因する。分析において少なくとも分析面の温度が変動しないような注意が必要となる。

4. 3 蛍光式酸素計による評価

回転電極を用いる酸素分析法と比較するために、蛍光式酸素計による酸素定量について検討した。蛍光式酸素計では適当な蛍光物質がシリコンのような酸素透過膜に固定されている。蛍光は環境中の酸素によって消光し、その関係は次の Stern-Volmer の式で表される。

$$\frac{I^{\circ}}{I} = 1 + KC \quad (5)$$

ここで、 I は測定環境中における蛍光強度、 I° は無酸素状態での蛍光強度、 K は Stern-Volmer 定数、 C は酸素濃度(あるいは分圧)である。いま空気飽和溶液中での蛍光強度を I_{air} とすると、測定溶液の空気飽和度 (C/C_{air}) は次式で表される。

$$\frac{C}{C_{\text{air}}} = \frac{1 - I/I^{\circ}}{1 - I_{\text{air}}/I^{\circ}} \quad (6)$$

絶対濃度は C_{air} を別途測定しておくことで求めることができる。蛍光式酸素計のもう一つの優れた点は、原理的にその応答が低酸素濃度域で高感度になることである。

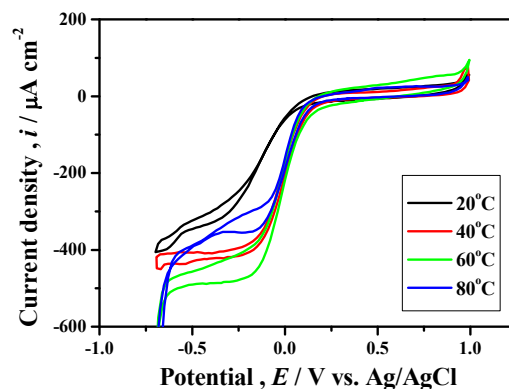


Fig. 14. Effect of temperature on the cyclic polarization behavior of rotating (2,000 rpm) Pt electrode in the aerated synthetic brine

一方、欠点として応答速度が遅いことが予想される。そこで、無酸素溶液から空気飽和溶液に交換したときの I°/I の経時変化を測定してみた。その結果を **Fig. 16** に示す。純水での応答と比較して模擬かん水および模擬濃縮かん水と塩濃度が高くなるほど信号の応答は遅くなり、相対変化量も小さくなった。平衡値とみなすことができるまでには濃縮かん水では約 30 分必要であった。なお、実プラントから採取したかん水と、模擬かん水とに対する応答はほぼ同様であった。なお母液および苦汁中では安定した信号が得られなかった。

4. 4 実プラント溶液の評価例

実プラントから採取された苦汁および母液に対して測定したサイクリックボルタンメトリーの例を **Fig. 17** に示す。脱酸素した状態で測定した結果、アノード方向へのスキャンにおいて -0.3 V 付近に明瞭なピークが認められた。Fig. 9 の結果と比較するとこれが Cu^{2+} の影響であると推定される。 Cu^{2+} による製塩プラントの構造材料の腐食の影響についてはほとんど研究例がなく今後の課題であるが、溶存酸素よりむしろ大きな影響を及ぼす可能性もある。ただし、 Cu^{2+} の発生過程まで遡ればやはり溶存酸素が影響している可能性が高い。このように実プラントの溶液中に Cu^{2+} が存在するかどうかを比較的簡単に判別できることは重要な意味があるが、溶存酸素濃度の分析という点では 3. 1. 3 で述べたように妨害となる。そこで Cu^{2+} を除去してからサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を **Fig. 18** に示す。 Cu^{2+} が存在しなければ、-0.3 V におけるアノードピークは消失する。空気飽和溶液に対しては -0.3

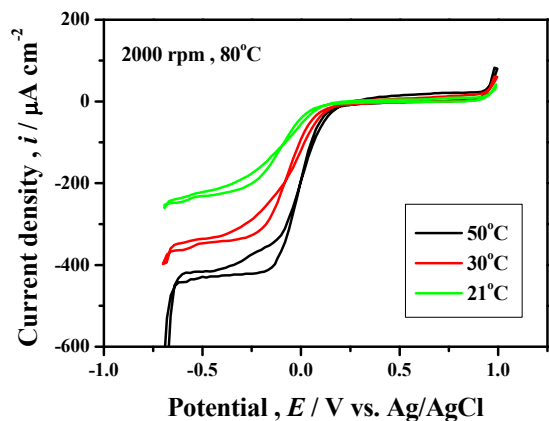


Fig. 15. Effect of solution temperature at rotating (2,000 rpm) Pt electrode on the CV curves for the synthetic brine saturated with air at 80 °C using an outflow cell

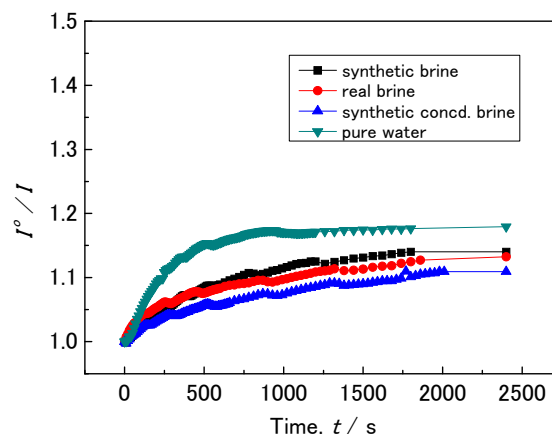


Fig. 16. The responses of fluorescent oxygen meter signals when solutions are changed from deaerated (I^0) to aerated (I)

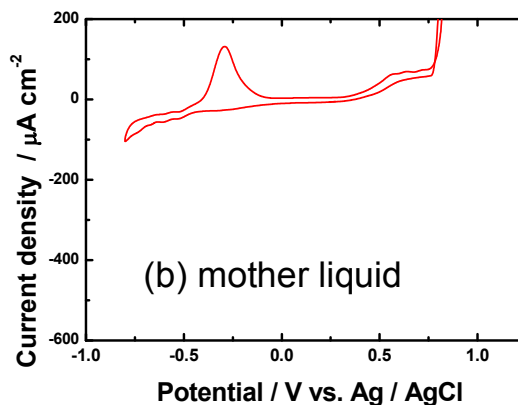
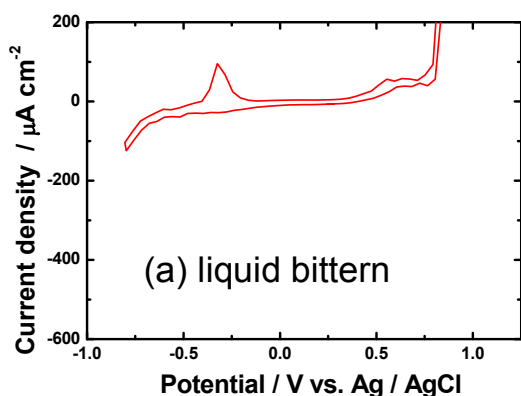


Fig. 17. Cyclic voltammograms for deaerated liquid bittern (a) and mother liquid (b) from a practical plant using a rotating Pt electrode (2,000 rpm) at room temperature

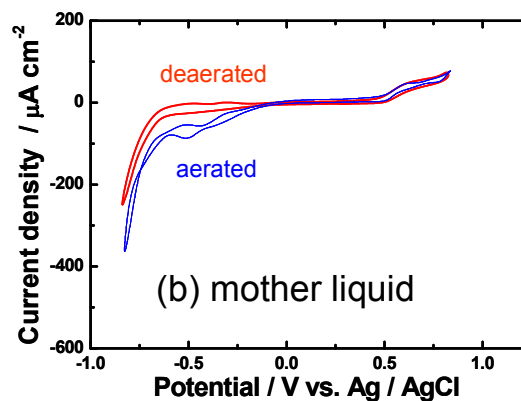
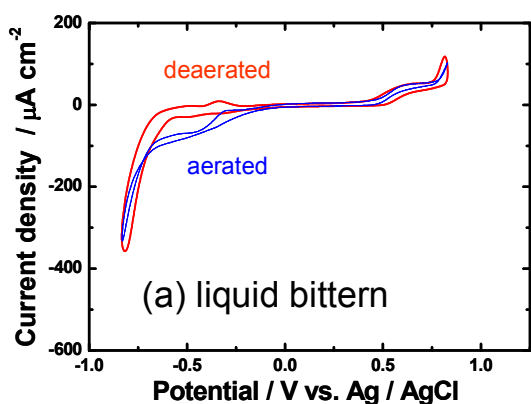


Fig. 18. Cyclic voltammograms for liquid bittern (a) and mother liquid (b) from a practical plant in conditions of aerated or deaerated using a rotating Pt electrode (2,000 rpm) at room temperature

～ -0.5 V の範囲で酸素の還元に伴うカソード電流が観察される。ただしこの測定例では Fig. 5 および 8 に比べて酸素還元電流密度が小さく、感度という点で十分とはいえない。これを改善するためには、Fig. 15 に示したように溶液温度が高い状態で測定するか、回転数をさらに高くする必要があるのである。Fig. 1 の装置図には示していないが、サンプル溶液が回転電極に送られる直前に配管を加熱する方法が有効である。電極面での温度は 40～50℃ に設定するのが望ましい。ただし加熱しすぎると過飽和になった空気が気泡となる恐れがあるので注意が必要である。

5. 今後の課題

本研究で提案した方法を用いて、製塩プラントからサンプリングされた溶液の空気飽和度を比較的簡単に評価できる見通しがたった。空気飽和度を絶対酸素濃度に換算するためには、Fig. 3 に示したように空気飽和溶液の溶存酸素濃度 C_{air} を別途 Winkler 法を用いて決めればよい。あるいは大久保らのデータ¹¹⁾に基づいてある程度推算することも可能であろう。溶存酸素濃度が 0 でも残余電流 i_L^0 が存在するので、Fig. 19 より試料の溶存酸素濃度 C は次式で求められる。

$$C = C_{\text{air}} \frac{i_L}{i_{L,\text{air}} - i_L^0} \quad (7)$$

しかし、より簡便で確実に校正するためには標準添加法が有用であると思われる。標準添加のためには酸素濃度既知の溶液を加えればよい。溶存酸素濃度既知の空

気飽和模擬かん水などを適当な流速で混合することが考えられる。もうひとつの方法としてフローセル中に酸素発生電極を設置し、電解によって酸素を発生させる方法を提案しておきたい。Fig. 20 に示すように任意の酸素発生電流を与えた試料に対する酸素還元拡散限界電流を測定し、試料に対する酸素還元拡散限界電流を x 軸の 0 にしてプロットすれば、フローセルの流速を $V(\text{dm}^3/\text{s})$ とすると試料の酸素濃度は次式で計算できる。

$$C = \frac{I^0}{4FV} \quad (8)$$

同様に空気飽和試料の酸素濃度は、

$$C_{\text{air}} = \frac{I^0 + I_{\text{air}}}{4FV} \quad (9)$$

ただし、(8) および (9) 式が成り立つ条件として、1) 塩化物溶液中でも酸素発生効率 100% の電極が実現できること、2) 発生した酸素が溶液にすべて溶解すること、が挙げられる。塩化物溶液中で酸素を発生させる電極は Hashimoto らによって開発されている¹¹⁾。しかし酸素発生電流密度を高くすると、発生した酸素は溶解できないと予想される。今後この方法を実証することを課題としたい。本研究で扱った実プラント溶液は、いずれも空気飽和の状態では受け入れたものであり、金属イオンの影響の有無、脱酸素状態と空気飽和状態での信号の差を評価することが目的であった。今後は、実プラントにおいて採取した溶液を空気にさらさずに分析して酸素濃度を決定し、溶存酸素濃度データの蓄積を図りたい。

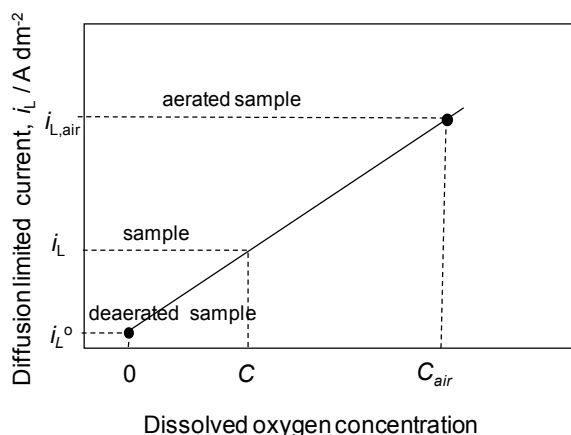


Fig. 19. Scheme for determination of C

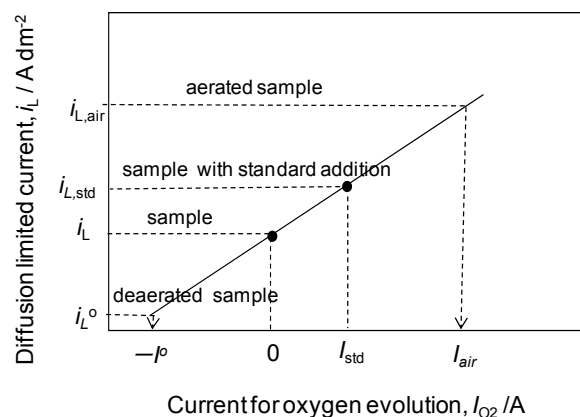


Fig. 20. Scheme for determination of dissolved oxygen concentration by standard addition method

6. まとめ

製塩プラント溶液中の溶存酸素を定量する方法について検討し、以下の結論を得た。

1) 過去のインラインモニタ用センサーの開発経過も踏まえ、プラントのバルブから溶液を採取して溶存酸素濃度を分析する方法を最終的に選択した。

2) 酸素分析の基本原理として白金回転電極によるサイクリックボルタメトリーを採用した。不純物イオンの影響を受けやすい回転電極の欠点を補う方法として蛍光式酸素計が有望であるが、応答速度が遅いことが欠点として挙げられる。

3) Pt 電極上で酸素の還元電流を測定すると酸素濃度に比例する拡散限界電流が再現性よく得られた。この場合、白金電極を塩素発生電位から水素発生電位の範囲で周期的に掃引することで、繰り返し特性が向上した。酸素還元拡散限界電流密度は、回転電極の回転数の平方根に比例して増加した。

4) 1 ppm 以上の Cu^{2+} イオンが存在すると、酸素の還元と並行して Cu に還元され、酸素還元反応が抑制される。その結果、回転 Pt 電極上における酸素還元反応が拡散限界となる回転数の範囲が減少し、2,000 rpm では拡散支配から活性化支配に変化した。ただしこのようにして析出した Cu はアノード分極時に -0.3 V 付近で溶出し、明瞭なアノードピークを与えるので、その存在を特定することができる。

5) 1 ppm 以上の Fe^{2+} が存在すると、酸素の還元によって白金電表面がアルカリ化し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が析出すると推定される。析出した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は白金電極を不活性化させ、酸素の還元電流に重大な影響を及ぼす。ただし、サイクリックボルタモグラム上に明瞭な鉄化学種の酸化還元を反映した電流ピークは認められない。

6) Ni^{2+} は 5 ppm まで存在しても酸素の拡散限界電流密度に大きな影響を及ぼさない。

7) 溶液 pH を低下させても酸素の拡散限界電流密度は変化しないが、溶液温度の影響を大きく受けるため、溶

液温度の管理が重要となる。

8) プラントからの溶液を直接回転電極に送ることができ、フロー型のセルを試作し、バッチセルと同様に酸素の拡散限界電流密度を測定できることを示した。採取した試料は、亜硫酸ナトリウム添加により脱酸素した状態と、空気暴露により空気飽和した状態とを比較試料として、まず空気飽和度が評価される。空気飽和試料の酸素濃度を Winkler 法によって別に評価することで、絶対酸素濃度を求めることができる。今後は、標準添加法による校正法の確立が期待される。

参考文献

- 1) 藤田武士, 日本海水学会誌, **42**, 33 (1988).
- 2) 藤田武士, 日本海水学会誌, **48**, 257 (1994).
- 3) 山田文彦, 日高道男, 金子泰介, 福元 建, 日本海水学会誌, **61**, 141 (2007).
- 4) 川端武夫, 日本海水学会誌, **61**, 149 (2007).
- 5) 八代 仁, 鈴木映一, ソルトサイエンス研究財団平成 19 年度助成研究報告書, pp.17 (2008).
- 6) 菊池真一, 本多健一, 生産研究, **5**, 97 (1953).
- 7) 芳賀麻衣子, 新野 靖, 西村ひとみ, 関 洋子, 日本海水学会誌, **60**, 203 (2006).
- 8) 井上博之, 中村 彰, ソルトサイエンス研究財団平成 19 年度助成研究報告書, pp.25 (2008).
- 9) 町澤健司, 竹中浩一, 平田陽一, 長尾雅史, 大中紀之, 板垣昌幸, 材料と環境, **55**, 312 (2006).
- 10) 大久保和也, 海水総合研究所研究報告第 3 号 p2 (2001).
- 11) N.A. Abdel Ghany, N. Kumagai, S. Meguro, K. Asami, K. Hashimoto, *Electrochimica Acta*, **48**, 21 (2002).

謝 辞

本件研究に協力いただいた、渡辺美和、平田陽子、荒木 溪、戸井田諒の皆様には感謝いたします。

Development of Dissolved Oxygen Monitoring System for Corrosion Control of Salt Producing Plants

Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki and Seung-Taek Myung

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University

Summary

For the better control of corrosion problems in salt producing plants, it is demanded to develop a monitoring system of dissolved oxygen in the plant solutions. The subject of this study is to propose a suitable manner of analysis in terms of sampling method, analysis principle and calibration method.

The dissolved oxygen concentration can be determined conveniently after sampling from plant lines using a newly designed outflow type of cell based on the linear relationship between the dissolved oxygen concentration and limiting current density for the reduction of oxygen on the rotating Pt electrode. The current density is then calibrated referring to both deoxygenated and aerated sample solutions. Pt electrode can be activated electrochemically by the anodic polarization to 0.7 V (Ag/AgCl) prior to cathodic polarization. The existence of Cu^{2+} in the brine above 1 ppm interfered with the oxygen analysis because Cu deposited on Pt during the cathodic polarization. Meanwhile, anodic current peak for the stripping of the deposited Cu is useful for sensitive detection of Cu^{2+} in the solution, as was demonstrated for practical solutions. During the cathodic reduction of oxygen in the brine containing Fe^{2+} above 1 ppm, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ deposited on the Pt electrode due to the surface alkalization, causing a serious interference with the oxygen reduction reaction. Ni^{2+} ion up to 5 ppm showed scare effect on the electroreduction of oxygen on the rotating Pt electrode. These detrimental effects can be eliminated using a cation exchange method. The fluorescent oxygen meter can be set in the analysis line to make up the weakness against metallic contaminations, although the response is rather slow.

The analysis of oxygen concentration in the reference aerated sample solution by the Winkler method allows determination of absolute values of oxygen concentration in sample solutions. The calibration could be facilitated by placing an oxygen evolution electrode within a sampling tube based on the principle of standard addition method, which should be achieved in the immediate future.

電位ノイズ法を用いた濃厚塩化物水溶液中での局部腐食発生の予測技術の開発

井上 博之¹, 中村 彰夫²

¹ 大阪府立大学大学院工学研究科, ² 財団法人塩事業センター海水総合研究所

概要 (1)電位ノイズ法を用いた応力腐食割れ発生の予測技術の開発 装置材料の応力腐食割れ(SCC)に対する過酷さをモニタリングする手法として、電気化学ノイズ解析(ENA)が注目されている。ENAによるSCCモニタリングでは、微小き裂の生成に対応する電位ノイズを検出することにより、ある環境中での装置材料のSCC感受性を評価する(電位ノイズ法)。この評価技術は、実験室レベルでは概ね確立されているものの、実機製塩プラントへ適用された例はない。その理由の一つとして、実機配管に、容易かつ安全に装着できるSCCモニタリング試験体が提案されていないことが挙げられる。本研究ではステンレス鋼製短管を試験体とするSCCモニタリングの可能性を検証した。短管は絶縁ガスケットなどを介して容易に設備配管に接続できる。また、内部流体への飛散の危険性も、実機の周溶接配管と同等と考えられる。

試験体の材料にはSUS304鋼の丸棒を使用した。フランジ付き短管の形状に切削加工し、650℃×24時間の鋭敏化熱処理をおこなった。この試験体の管部の内面に、高周波加熱法で200MPaに達する残留応力を付加した。PTFEガスケットにより互いに絶縁された試験体と純チタン製短管(参照電極)の電位差を0.5秒間隔で連続測定し電位ノイズ信号を得た。試験液には大気開放された10mass%NaCl水溶液を用いた。試験液の流速は2m/sとした。測定の結果、液温60℃において、SCCなどの局部腐食の発生に対応する腐食電位ノイズが検出された。また測定後の試験体表面に初期き裂による腐食痕が確認された。

(2) 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性への微量金属イオンの影響 製塩装置の加熱缶チューブや蒸発缶の内張りには、モネルやキュープロニッケル、黄銅などの銅合金が多用されている。製塩環境において、ステンレス鋼やニッケル基合金は不動態化するのに対し、これらの銅合金は緩やかに腐食される。本研究では、微量のCu²⁺やCu⁺を添加した濃厚塩化物水溶液中でのステンレス鋼の応力腐食割れへの、微量銅イオンの影響を検討した。また、銅合金の合金元素のイオンであるNi²⁺やZn²⁺の影響についても検討した。

試験液には、各金属イオンを10mg/L添加した100℃の模擬濃縮かん水を用いた。溶体化処理されたSUS304鋼試験片に2.0×10⁻⁶sの動ひずみを付加し、破断ひずみの違いから、それぞれの環境での応力腐食割れ感受性を評価した。その結果、10mg/Lの微量であっても、Cu²⁺の存在により、ステンレス鋼のSCC感受性が顕著に増加することが確認された。また、Cu-Ni合金が腐食された場合に対応する、Cu²⁺とNi²⁺が共存する溶液中での測定では、純酸素曝気した模擬濃縮かん水に匹敵する、高いSCC感受性を示した。

(1) 電位ノイズ法を用いた応力腐食割れ発生の予測技術の開発

1. 緒言

製塩環境は高濃度の塩化物水溶液であることから、しばしば、蒸発缶や配管などの設備材料に応力腐食割れ

(SCC)が発生する。これら装置のSCCに対する感受性は、溶存酸素濃度やpH、温度などの環境条件によって変化する。特に、開放検査後やバッチ処理において装置を再起動させた際には、短時間でSCC感受性が大きく変化すると推定される。

SCC感受性が経時的に変化する中で、割れの発生・進

展を避けながら、高効率でプラントを操業するには、感受性の変化を常時監視(モニタリング)し、環境条件の動的制御(例えば脱気ガスの間歇吹き込み)を実施することが望まれる。孔食や SCC などの局部腐食の感受性をモニタリングする手法として、電気化学ノイズ解析(ENA)が注目されている。ENA の一手法である電位ノイズ法では、食孔萌芽や非進展性の微小き裂の生成に対応して発生する、腐食電位の微小なゆらぎ(電位ノイズ)を測定する。電位ノイズの発生頻度や強度から、対象材料の SCC 感受性を評価する。SCC 環境での電位ノイズ測定技術は、実験室レベルでは概ね確立されている。しかし、実機モニタリングへの適用は必ずしも進んでいない¹⁾。この理由の一つとして、実機へ安心して適用できるノイズ測定試験体が開発されていないことが挙げられる。

実験室での電位ノイズ測定では、荷重装置により応力を付加した引張試験片²⁾やUバンド型試験片³⁾が試験極に用いられる。しかし、これら試験片を実機配管の内部に設置して測定をおこなった場合、破断後の試験片が小片となって内部流体へ飛散する危険性がある。したがって、少なくとも製塩などの食品プラントについては、これら実験室型の試験片をモニタリングセンサーに使用することは適当とは言えない。そこで、(1)製塩の実機配管に安全に適用可能な SCC モニタリング用の試験体の開発、ならびに(2)実機相当の流動環境中での実証試験をおこなった。

2. 高周波加熱法による現場型 SCC モニタリング試験体

沸騰水型原子力発電プラントなどに、配管内面の溶接残留応力を低減させるため、高周波加熱による残留応力の改善(Induction Heating Stress Improvement: IHSI)⁴⁾が適用されている。同方法では、配管の外表面を高周波加熱コイルによって加熱すると同時に、配管内面を水で冷却し、この時に得られる配管の内外面温度差による熱応力を利用して、配管内面の残留応力を低減させる。本研究では、IHSIとは逆に、内面を加熱すると同時に外面を冷却することによって、内面側に引張残留応力を付与した SCC モニタリング試験体を試作した。具体的には、フランジ付きのステンレス鋼製短管を製作し、そのパイプの中央部内面に、高周波加熱法により引張残留応力を与えた。このモニタリング試験体であれば、絶縁ガスケットなどを介して容易に設備配管に接続できる。また、内部流体への飛散の危険

性も、実機の周溶接配管と同等と考えられる。

3. 実験方法

3.1 試験体

Fig. 1 に試験体の断面図を示す。材料には、1,050°Cからの急冷で溶体化処理された、直径 135 mm の SUS304 鋼(C: 0.05, Si: 0.24, Mn: 1.27, P: 0.032, S: 0.024, Ni: 8.18, Cr: 18.61 mass%)の丸棒を用いた。パイプ部の外径が 40 mm、内径が 20 mm まで切削法により一次加工した。加工時のひずみを除くため、1,100°C ×1 時間の熱処理をおこなったあと、続いて、650°C ×24 時間の鋭敏化熱処理を施した。熱処理後、切削法により Fig. 1 の寸法まで切削加工した。次に、高周波加熱法で、試験体のパイプ部の中央付近の内面に引張残留応力を付与した。直径 22 mm、高さ 44 mm のコイルを用い、パイプ内面の中央部を 450°C まで加熱し 60 秒間保持した。また、加熱中は、試験体のパイプとフランジ部の外面に、140 L/min. で室温の冷却水を吹き付けた。また、加熱部分の円周方向の温度分布が均一になるよう、コイルを固定した状態で、試験体を 150 回/分で回転させた。

3.2 参照電極

参照電極には Fig. 1 の試験体と同様の形状の純チタン製の短管を使用した。寸法を Fig. 2 に示す。フランジ外面間の全長は、後述する循環試験装置への取り付けの都合上、179 mm とした。

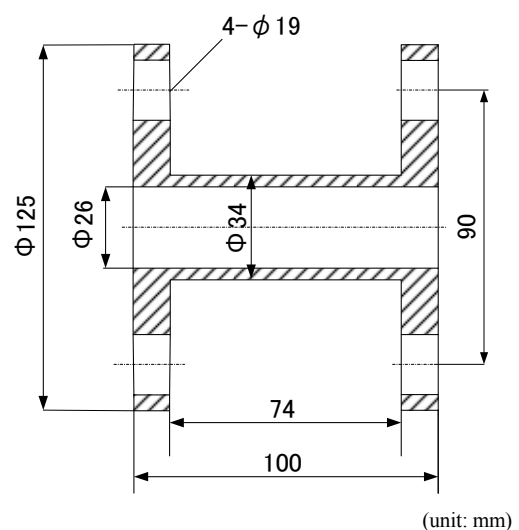


Fig. 1. Cross-sectional drawing of type-304 short-pipe specimen

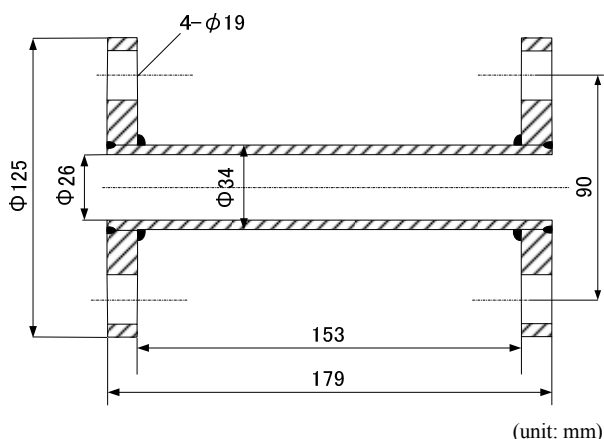


Fig. 2. Cross-sectional drawing of pure-titanium short pipe reference electrode

3. 3 電位ノイズ測定

電位ノイズ測定は、財団法人塩事業センター海水総合研究所に設置されている循環試験装置を用い、実機配管に相当する 2 m/s の流動条件下でおこなった。試験体ならび参照電極の循環試験装置への取り付け状況を Fig. 3 に示す。なお、試験体と参照電極の間ならびに試験体・参照電極と循環試験装置は PTFE ならびに Ni 合金のガスケットからなるインシュレータを用いて絶縁した。インシュレータの寸法を Fig. 4 に示す。試験体と参照電極の電位差は 0.5 秒間隔で連続測定した。試験液には大気開放された 10 mass% NaCl 水溶液を用いた。

4. 結果

4. 1 試験体の残留応力測定

試験体のパイプ内面に SCC の発生が可能な残留応力が付与されていることを確認するため切断法による残留応力測定をおこなった。パイプ内面の 5 箇所ならびに外面の 3 箇所に 2 軸の歪ゲージを貼付し、切断による開放ひずみを測定した。切断寸法は $13 \times 13 \times t$ mm (t :切断部のパイプあるいはフランジの肉厚)とした。長手方向ならびに円周方向の開放ひずみ ϵ_L ならびに ϵ_C から、下記の式に従い、それぞれの方向の残留応力 σ_L ならびに σ_C を推定した。

$$\sigma_L = -\{E/(1-\nu^2)\} \times (\epsilon_L + \nu \epsilon_C) \quad (1)$$

$$\sigma_C = -\{E/(1-\nu^2)\} \times (\epsilon_C + \nu \epsilon_L) \quad (2)$$

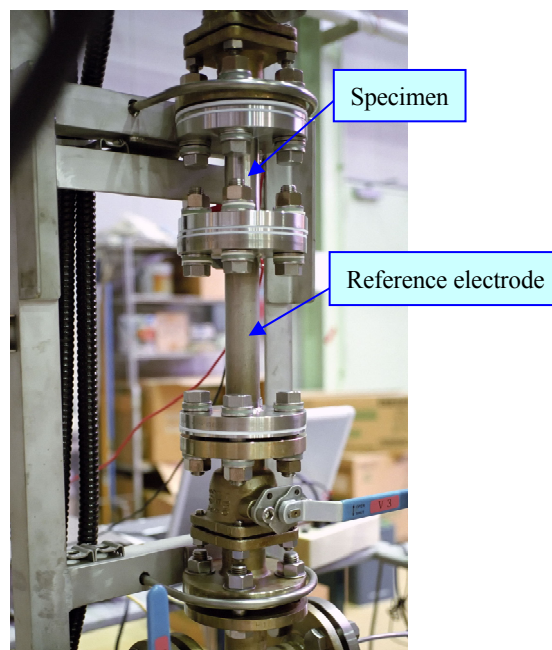


Fig. 3. The specimen (SUS 304 short-pipe) and the reference electrode (pure-titanium short-pipe) being installed in a circulating test equipment at Research Institute of Salt and Sea Water Science

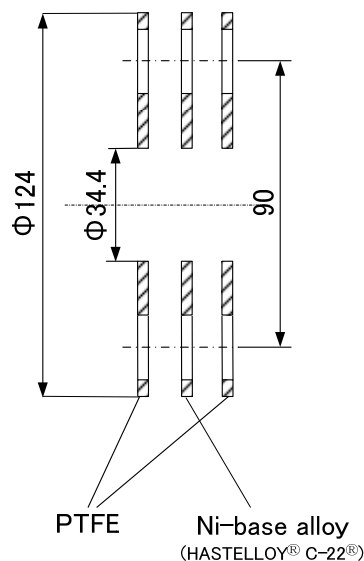


Fig. 4. Cross-sectional drawing of the insulator with a pair of PTFE gaskets and a Ni-base alloy gasket

なお、 E と ν はそれぞれ材料のヤング率とポアソン比を示す。ひずみゲージの貼り付け状態を Fig. 5 に、残留応力の測定結果を Fig. 6 にそれぞれ示す。塩化物水溶液中での SCC の発生・進展の下限界応力は 135 MPa (13.8

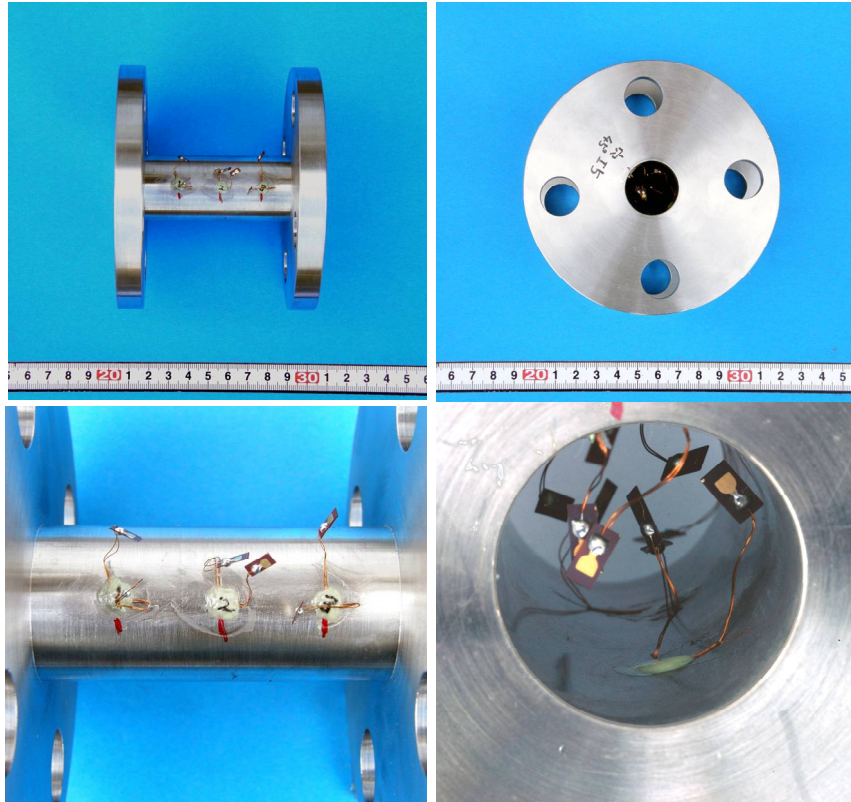


Fig. 5. Biaxial strain gages stuck on the outer and the inner surfaces of a SUS 304 short-pipe specimen

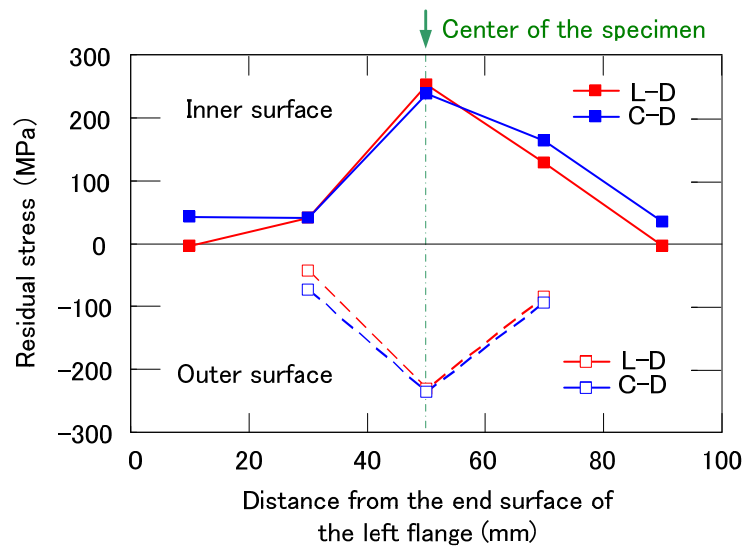


Fig. 6. Distribution of the residual stress on the inner and the outer surface of the specimen (L-D; longitudinal direction, C-D; circumference direction)

kg/mm²)程度と考えられている⁵⁾。Fig. 6に示したとおり、パイプ中心部の内面には、長手・円周方向とも200 MPaを越える引張応力が付与されており、塩化物水溶液中で十分にSCCが発生し得る応力条件が達成できていることが確認できた。

4. 2 電位ノイズ測定

測定では、試験体と参照電極をFig. 3のとおり循環試験装置に取り付け、まず、3から4日間、40°Cの試験液中で予備浸漬をおこなった。続いて同じ試験液中において50°Cで約50時間、60°Cで同じく約50時間、それぞれ3. 3

節の方法で試験体と参照電極の電位差を測定した。試験液の流速は、いずれの液温においても 2 m/s とした。結果を Fig. 7 に示す。図中の赤ならびに青の曲線は、参照電極(純 Ti)に対する試験体の腐食電位であり、それぞれ内面に残留応力が付与された試験体ならびに付与されていない試験体での結果を示す。Fig. 8 には、試験体による腐食電位に重畳するノイズ成分の違いを明らかにするため、60°Cでの結果を拡大し相対的に示した。

Fig. 7 に示したとおり、残留応力が付与された試験体の腐食電位は、50 ならびに 60°Cのいずれの液温でも、経時的に電位が低下した。一方、残留応力が付与されていない試験体では、液温による基準値の変化はあるものの、経時的な変化は見られなかった。また、Fig. 8 に明らかに示されているとおり、残留応力が付与された試験体では、60°Cにおいて顕著に電位ノイズの発生が見られる。電位の一部を拡大した図を Fig. 9 と 10 に示す。Fig. 9 ならびに 10 に示されているとおり、RD型の電気化学ノイズが発生した。試験体は 650°C ×24 時間の熱鋭敏化が施されていることから、これらのRD型ノイズは、専ら、微小き裂の生成に対応していると考えられる。実際、60°Cでの測定終了後

的に電位が低下した。一方、残留応力が付与されていない試験体では、液温による基準値の変化はあるものの、経時的な変化は見られなかった。また、Fig. 8 に明らかに示されているとおり、残留応力が付与された試験体では、60°Cにおいて顕著に電位ノイズの発生が見られる。電位の一部を拡大した図を Fig. 9 と 10 に示す。Fig. 9 ならびに 10 に示されているとおり、RD型の電気化学ノイズが発生した。試験体は 650°C ×24 時間の熱鋭敏化が施されていることから、これらのRD型ノイズは、専ら、微小き裂の生成に対応していると考えられる。実際、60°Cでの測定終了後

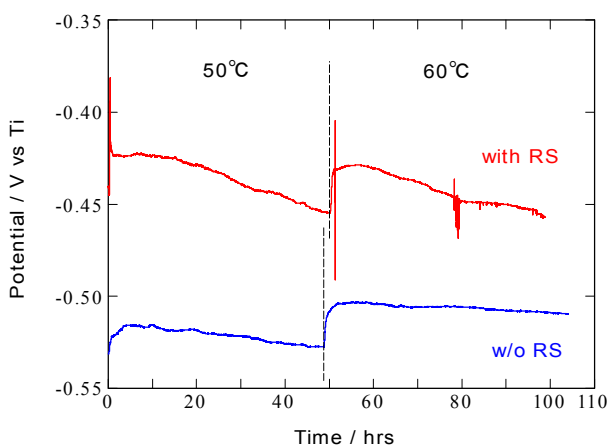


Fig. 7. Time changes in corrosion potential at 50 and 60°C (The red-line shows the result for the specimen that was casted residual stress (RS), the blue-line indicates the result for the specimen that was not casted the RS)

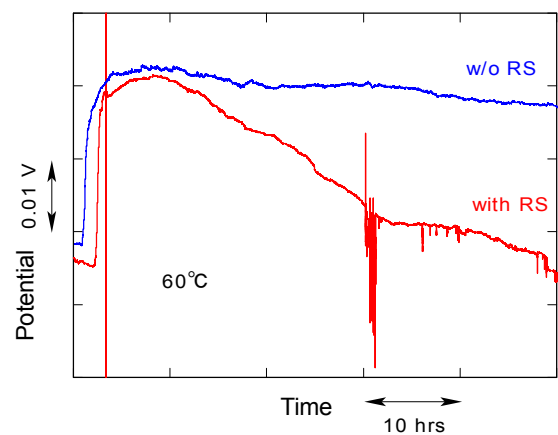


Fig. 8. Relative representation of the time change in corrosion potential at 60°C (The red-line shows the result for the specimen that was casted residual stress (RS), the blue-line indicates the result for the specimen that was not casted the RS)

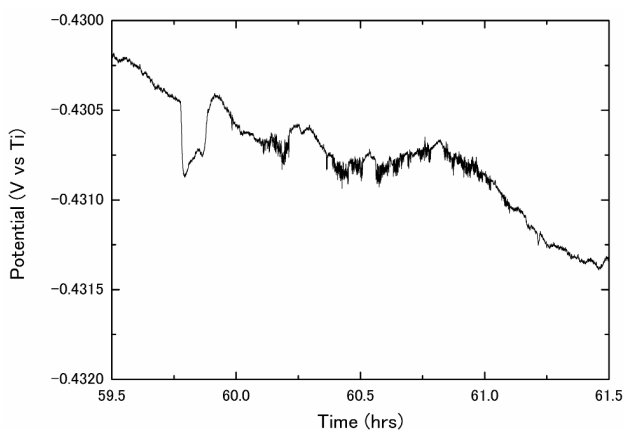


Fig. 9. Magnified representation of the time changes in corrosion potential of the RS casted specimen at 60°C

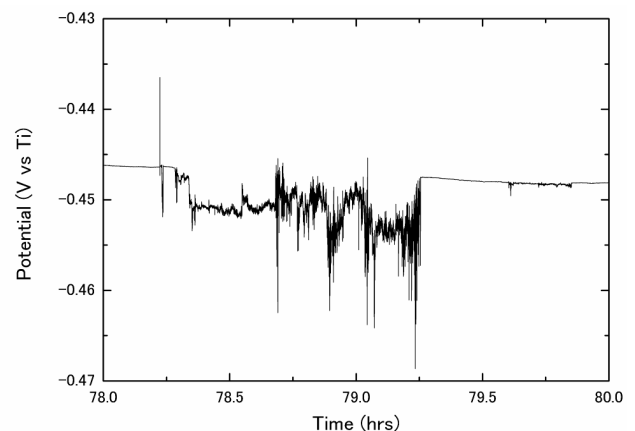


Fig. 10. Magnified representation of the time changes in corrosion potential of the RS casted specimen at 60°C

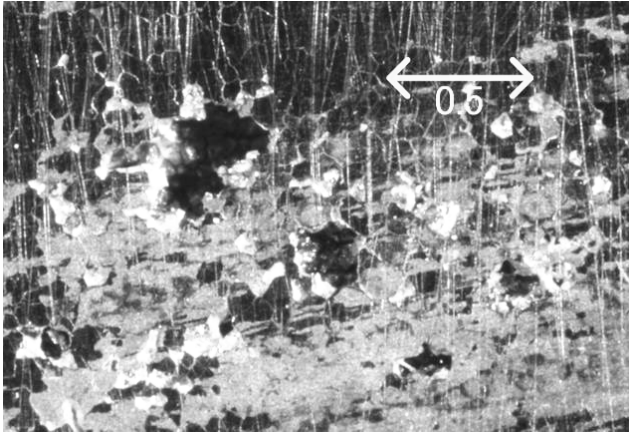


Fig. 11. Typical surface morphology of the RS casted specimen after finishing the measurement shown in Fig. 7 to 10

に、直ちに試験体を取り出し、パイプ内面の表面形態を観察したところ、多数の腐食き裂痕が確認された。表面状態の典型例を **Fig. 11** に示す。

5. 結論

(1) 製塩プラント実機への装着に適した、応力腐食割れ (SCC) 発生検出用の電気化学ノイズセンサーを製作した。

(2) 同センサーは、管内面に引張残留応力を付加した SUS304 製短管 (試験極) と純チタン製短管 (参照極) から成る。

(3) 循環試験装置を用いて、2 m/s の流速の 10% NaCl 水溶液中で実証試験をおこなった結果、SCC の発生を電気化学的に検出できた。

謝 辞

高周波加熱を用いた、試験体のパイプ内面への残留応力の付与は、カンメタエンジニアリング株式会社の竹本幹男 青山学院大学名誉教授のご発案によるものである。記して感謝の意を示す。

引用文献

- 1) Y. Tanno and I. Asano, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **54** (5), pp.360-365 (2000)
- 2) H. Inoue, M. Kinoshita and Y. Maeda, *Proceedings of Corrosion 2004*, Paper No.04452 (2004)
- 3) H. Inoue, M. Kinoshita and Y. Maeda, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**(9), pp.483-487 (2003)
- 4) G. Yagawa and *et. al.*, *JHPI*, **21**(4) pp.169-177 (1983)
- 5) M. Takemoto, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **55** (2), pp.132-139 (2001)

(2) 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性への微量金属イオンの影響

1. 緒言

キュープロニッケル (Cu-Ni) や黄銅 (Cu-Zn) などの銅合金材料は、熱伝導特性や塩化物水溶液中での耐食性に優れることから、製塩装置の加熱缶チューブに多用されている。製塩環境は、液温 110°C 以下の濃厚な中性塩化物水溶液である。この環境中において、銅合金は、溶存酸素 (DO) を酸化剤として緩やかに腐食される。実際、製塩の残渣である、にがり中には、ppm (1 mg kg⁻¹) オーダーの銅やニッケル、亜鉛のイオンが含まれており¹⁾、その発生源として、銅合金製の装置材料が推定されている¹⁾。

製塩装置の腐食問題で最も重要なものの一つは、SUS316 や SUS304 などの汎用のオーステナイトステンレス鋼 (汎用 SS) で製作された缶体や配管、バルブ類の応力腐食割れ (SCC) と言える。近年、製塩装置の主要機器は、従来の SUS316L から、より耐食性の高い、スーパーステンレス鋼やニッケル基合金、チタン合金へと転換されてきた²⁾。しかし、機器間の配管やバルブには、依然として、SUS316L あるいは対応する相当するステンレス鋼が多用されている。また、最近の資源価格の高騰を背景に、可能な限り、汎用 SS 材の適用範囲を広げたいとの要望もある。

中性の塩化物水溶液環境中での汎用 SS の SCC は、主に DO を酸化剤として進行する。このため、溶液を脱気すると、溶体化された SUS304 は約 100°C、同じく SUS316 では約 120°C まで SCC は生じない³⁾。したがって、DO が十分に除去できていれば、ほとんどの製塩装置は、これら汎用 SS で構成できることになる。しかし、銅イオンは、DO

と同じく、還元電位の高い活性な酸化剤である。また、銅イオンは、DO と異なり、製塩の主なプロセスである減圧沸騰による、低減や除去が期待できない。このため、加熱缶チューブから溶出した Cu イオンが、蒸発缶、あるいはより下流の工程にある SS 材の SCC 感受性を顕著に増加させている可能性がある。ただ、希薄な高温高圧水環境では、微量の Cu²⁺ により 304SS の SCC が促進されることが示されている⁴⁾ が、高濃度の塩化物溶液中で、同様の効果が生じるかについて検討した例はない。

本研究では、典型的な製塩環境である濃縮かん水を模擬した試験液を用い、微量の銅イオン添加による、汎用 SS の SCC 感受性の変化を、低速度ひずみ試験 (SSRT) 法で測定した。試験片材料には SUS304 を用いた。また、イオンの添加量は、実機 (にがりの分析結果) よりも 1桁程度高い 10 mg/L とした。また、銅イオンと同時に溶出する、ニッケルならびに亜鉛イオンの共存効果についても合わせて検討した。

2. 実験方法

試験片の材料には、溶体化処理された、厚さ 2 mm の SUS304 の鋼板を用いた。材料の化学組成を Table 1 に示す。同材料を、長さ 20 mm、断面 2 × 4 mm の平行部を持つ平板引張試験片に加工後、残留ひずみを除く熱処理をおこなった。平行部の表面を、#2000 までエメリ紙で研磨仕上げしてから、平行部の中央の約 10 mm (面積 80 mm²) を残し、他の部分はシリコンシール材で被覆した。試験液は、Table 2 の模擬濃縮かん水を基本溶液とし、CuCl₂·2H₂O ならびに CuCl、NiCl₂·6H₂O、ZnCl₂ を、各金属イオンの濃度が 10 mg/L となるように所定量ずつ、単独あるいは組み合わせて添加した。試験液組成の一覧を

Table 1. Chemical composition of the SUS304 stainless sheet used for the material for the specimens

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

Table 2. Chemical composition of the base solution, simulated concentrated-brine

(Density: 1.14 kg / dm³)

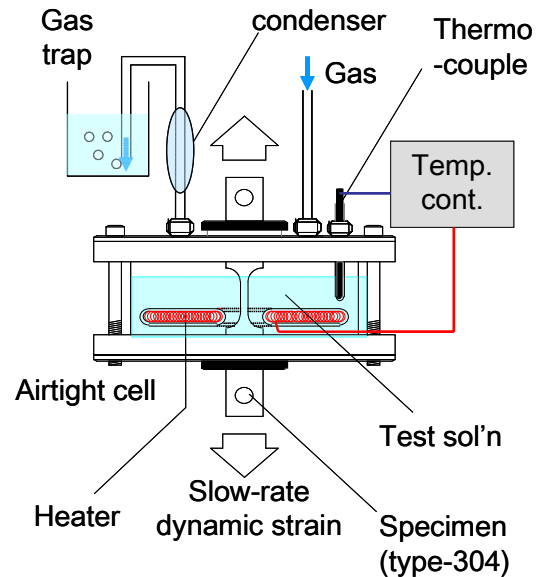
CaCl ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	KCl	NaCl	NaBr	H ₂ O	
5.66	25.11	9.27	240.39	1.15	718.42	g / kg

Table 3. Summary of the test solution and the exposing gases

No	Test solution (100°C)	Exposing gas
1	Base solution (BS)	Pure-Ar
2	BS	10 vol% O ₂ -Ar
3	BS	Pure-O ₂
4	BS + 10 mg/L Cu ⁺	Pure-Ar
5	BS + 10 mg/L Cu ²⁺	Pure-Ar
6	BS + 10 mg/L Zn ²⁺	Pure-Ar
7	BS + 10 mg/L Cu ²⁺ + 10 mg/L Zn ²⁺	Pure-Ar
8	BS + 10 mg/L Ni ²⁺	Pure-Ar
9	BS + 10 mg/L Cu ²⁺ + 10 mg/L Ni ²⁺	Pure-Ar
10	Dry air (100°C)	—

Table 3 に示す。なお、試験温度(100°C)での基本溶液の密度は 1.14 kg/L であった。したがって、添加された各金属イオンの濃度は、質量濃度で示すと 8.8 ppm、水を溶媒とした質量モル濃度では 0.18 mmol/kg となる。調整した試験溶液は、脱気のため、大気圧下で数分間沸騰させた後、速やかに、試験片をセットしたセルに注入した。試験液の溶存ガスを制御するため、Table 3 に示した組み合わせで、接液部(試験液とセル上蓋との空間部)に純アルゴンあるいは純酸素、10% O₂-Ar 混合ガスを、試験液注入直後から測定終了まで連続して導入した。ガスは、セル上蓋に取り付けたコンデンサー、ならびにトラップを通してから系外に排出した。試験液の温度は、測定終了まで、電気ヒータと温度調節器で 100±0.5°C に制御した。番号 10 の測定は、不活性環境での試験片の伸び-荷重曲線を得ることを目的に、100°C の乾燥空気中で行った。

SSRT は、試験液の注入ならびにガスの導入開始後、試験片を 2 時間、無負荷で試験液中に自然浸漬してから開始した。測定系の概念図を Fig. 1 に示す。卓上型の低速度ひずみ試験機を用い、破断まで、試験片に 2.0 × 10⁻⁶/s の動ひずみを付加した。試験中は、試験片の伸びと荷重、ならびに腐食電位を 60 s 間隔で測定した。電位の測定には、飽和 KCl を内部溶液とする、銀・塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を用いた。Ag/AgCl 電極は、セル中の試験液中に直接浸漬した。SSRT の伸び-荷重曲線から、各測定条件での破断伸び δ を読み取った。Table 3 の番号 1 から 9 の条件での δ を δ_{SCC} 、乾燥空気中でおこなった番

**Fig. 1.** Schematic representation of SSRT

号 10 の δ を δ_{immune} とし、次式から各試験条件での試験片の SCC 感受性指数 I_{SCC} を計算した。同じ試験片材料では、環境の SCC 助長性が高いほど I_{SCC} は小さくなる。

$$I_{SCC} = \delta_{SCC} / \delta_{immune} \quad (1)$$

3. 結果と考察

3. 1 き裂ならびに破面の形態

試験片の腐食き裂は、Table 3 の番号 1 から 9 のいずれの環境条件での SSRT においても、その側面を起点として

進展していた (Fig. 2)。また、破面形態は、番号 1 から 9 のいずれの環境条件の試験片も、粒内割れであった (Fig. 3)。

3. 2 各試験環境での SCC 感受性指数

Fig. 4 に Table 3 の番号 1 ならびに 2、3、10 の各環境条件下の SSRT で測定された応力-ひずみ曲線を示す。また Fig. 5 に同じく番号 1 ならびに 5、8、9 での結果を示す。

Table 4 に、SSRT で測定された応力-ひずみ曲線から求めた試験片の破断伸び δ 、ならびに式 (1) にしたがって求めた SCC 感受性指数 I_{SCC} の一覧を示す。SSRT の環境には、Table 3 の対応する番号の試験溶液の組成ならびに導入ガスを用いた。また、 I_{SCC} については、比較を容易にするため、各数値の棒グラフを付記した。

3. 2. 1 溶存酸素の影響

Table 4 に示したとおり、Table 3 の番号 1 ならびに 2、3 の条件下での SSRT の δ は、接液部への導入ガスの酸素分圧が、純アルゴンならびに 10% O₂-Ar、純酸素と増加するに従い低下した。ある組成ならびに温度の溶液中の溶存酸素濃度は、接液ガスの酸素分圧に応じて増加した。

3. 2. 2 銅イオンならびにその他イオンの影響

Cu⁺ ならびに Cu²⁺ を単独で添加した番号 4 と 5 の I_{SCC} は、金属イオンが添加されていない基本溶液 (番号 1) よりも小さかった。つまり、銅イオンの添加は、その価数に関わらず、濃縮かん水中でのオーステナイトステンレス鋼の SCC 感受性を増加させた。

Zn²⁺ あるいは Ni²⁺ を単独で添加した番号 6 ならびに 8 の溶液の I_{SCC} は、番号 1 の基本溶液よりも大きい。つまり、Zn²⁺ や Ni²⁺ の添加は、試験片の SCC 感受性を低減する。

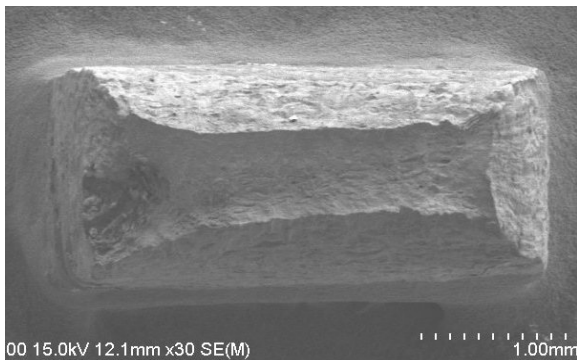


Fig. 2. Typical fracture surface (A fracture surface of the specimen after finishing the measurement in the No. 9 solution in Table 3)

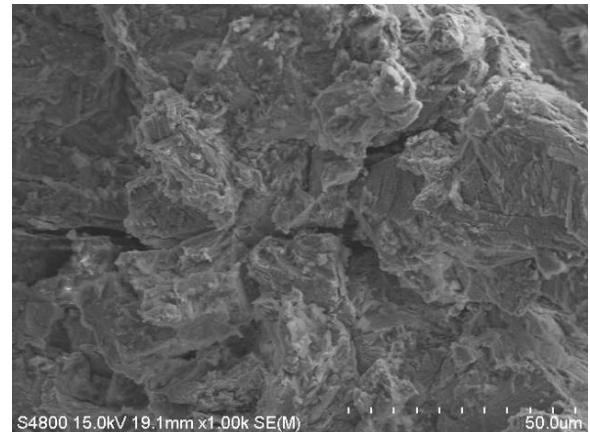


Fig. 3. Typical fracture surface (A magnified view of the fracture surface shown in Fig. 2)

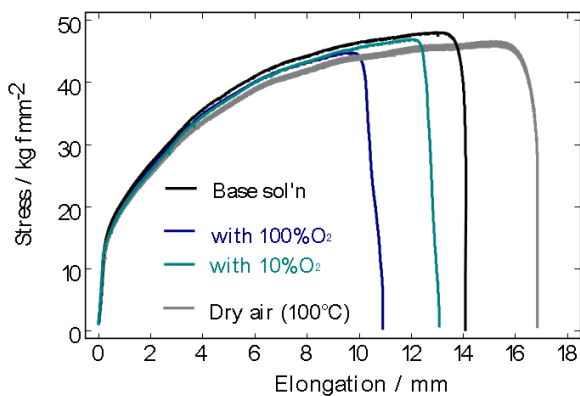


Fig. 4. Stress-elongation curves of SSRT under the No. 1, 2, 3, 10 conditions shown in Table 3

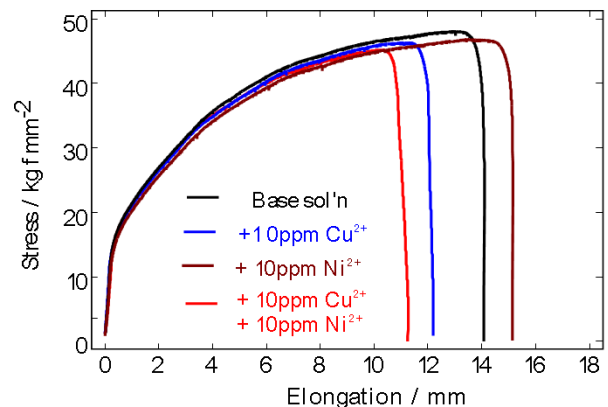


Fig. 5. Stress-elongation curves of SSRT under the No. 1, 5, 8, 9 conditions shown in Table 3

Table 4. Summary of fracture elongation, δ_f and SCC susceptibility factor, I_{SCC}

No	Feature	δ / mm	I_{SCC}
1	Base soln	14.13	0.836
2	10% O ₂	13.11	0.775
3	100% O ₂	10.94	0.647
4	Cu ⁺	12.80	0.757
5	Cu ²⁺	12.26	0.725
6	Zn ²⁺	15.27	0.903
7	Cu ²⁺ + Zn ²⁺	13.10	0.775
8	Ni ²⁺	15.19	0.898
9	Cu ²⁺ + Ni ²⁺	11.29	0.668
10	Dry air	16.91	

しかしながら、Cu²⁺ を同時に添加すると(番号 7, 9)、これらイオンの抑制効果は大きく損なわれた。特に、Cu²⁺ と Ni²⁺ を同時に添加した番号 9 の I_{SCC} は、Cu²⁺ を単独で添加した番号 5 よりも小さく、純酸素ガスを接液させた番号 3 にほぼ等しい水準となった。

3.3 腐食電位

Fig. 6 に番号 3 ならびに 5, 6, 8, 9 の SSRT 中の腐食電位の変化を示す。 I_{SCC} が大きい、番号 6 ならび 8 の溶液の腐食電位は、 I_{SCC} が小さい 5 や 9 と比較し、最大でも 20 mV 貴側となった。しかし、その一方、最も I_{SCC} が小さい番号 3 の腐食電位は、わずかではあるが、5 や 9 よりも、貴側となる傾向が見られた。

4. 考察

4.1 き裂ならびに破面の形態

試験片の側面は、供試材の板厚方向に相当する。板厚の中心部は一般に非金属介在物の存在密度が高い。このため、それらの介在物を起点として孔食が発生し、その底部よりき裂が発生・進展したと推測される。

4.2 各試験環境での SCC 感受性指数

4.2.1 溶存酸素の影響

Table 4 の番号 1 ならびに 2, 3 の δ は、接液部への導入ガスの酸素分圧が、純アルゴンならびに 10% O₂-Ar、純酸素と増加するに従い低下している。ある組成ならびに温度の溶液中の溶存酸素濃度は、接液ガスの酸素分圧に応じて増加する。番号 1 から 3 の結果は、濃縮かん水中でオーステナイトステンレス鋼の割れ感受性が、単純な塩化マ

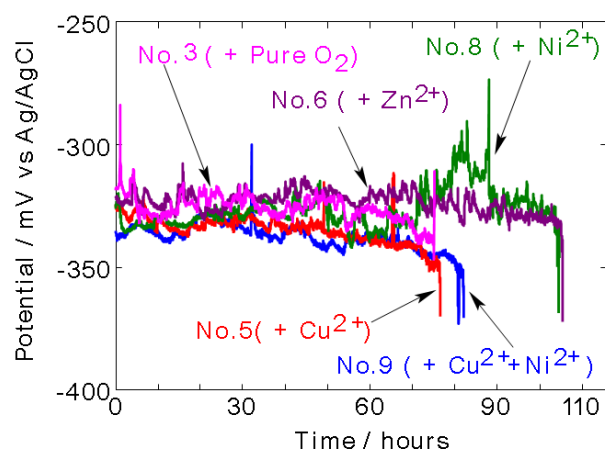


Fig. 6. Change in corrosion potential during SSRT under the No. 3, 5, 6, 8 and 9 conditions in Table 3

グネシウム水溶液の場合³⁾と同じく、溶存酸素によって顕著に増加することを示している。

4.2.2 銅イオンの影響

Cu⁺ ならびに Cu²⁺ を単独で添加した番号 4 と 5 の I_{SCC} は、金属イオンが添加されていない基本溶液(番号 1)よりも小さい。つまり、銅イオンの添加は、その価数に関わらず、濃縮かん水中でのオーステナイトステンレス鋼の SCC 感受性を増加させる。基本溶液と類似の組成を持つ模擬濃縮かん水の溶存酸素濃度を、Winkler 法を用いて、精密に分析した結果が報告されている⁵⁾。同結果によると、90℃の大気開放下での溶存酸素は約 1 ppm となる。本実験の液温は 100℃であるが、大気開放下での溶存酸素濃度が、90℃と同じく 1 ppm であると仮定すると、番号 2 と 3

Table 5. Relationship between the Susceptibility factor, I_{SCC} and molality of electrochemical equivalent, $mEEQ$

	No. 3 pure-O ₂	No. 4 10 mg/L Cu ²⁺	No. 5 10 mg/L Cu ⁺	No. 2 10% O ₂
I_{SCC}	0.647	0.725	0.757	0.775
$m/m \text{ mol kg}^{-1}$	0.2	0.18	0.18	0.02
$m \text{ EEQ}/m \text{ mol kg}^{-1}$	0.8	0.36	0.18	0.08

の試験液の酸素濃度は、それぞれ0.5と5 ppm(質量モル濃度で0.02ならびに0.2 mmol/kg)と見積られる。Table 5に、溶存酸素の還元反応を4電子反応とし、これら質量モル濃度に対応する電気化学等量(EEQ)を示す。表には、番号4と5での銅イオンのEEQならびに各条件で測定された I_{SCC} (Table 3)も示した。溶存酸素、銅イオンの価数に関わらず、EEQの増加とともに I_{SCC} が減少している。この結果から、濃厚な塩化物水溶液の場合、微量の銅イオン添加によるSCCの助長効果は、同じEEQの溶存酸素と等価と推察される。

4. 2. 3 ニッケルイオン・亜鉛イオンの影響

Zn²⁺あるいはNi²⁺を単独で添加した番号6ならびに8の溶液の I_{SCC} は、番号1の基本溶液よりも大きい。つまり、Zn²⁺やNi²⁺の添加は、試験片のSCC感受性を低減する。しかしながら、Cu²⁺を同時に添加すると(番号7, 9)、これらイオンの抑制効果は大きく損なわれる。特に、Cu²⁺とNi²⁺を同時に添加した番号9の I_{SCC} は、Cu²⁺を単独で添加した番号5よりも小さく、純酸素ガスを接液させた番号3にほぼ等しい。機構の詳細については不明であるが、Ni²⁺の作用により試験片の腐食が抑制された結果、溶解が局在化し、結果として、SCC感受性が増加した可能性が推測される。

4. 3 腐食電位

I_{SCC} が大きい、番号6ならび8の溶液のSSRT中の腐食電位は、 I_{SCC} が小さい5や9と比較し、最大でも20 mV貴側となった。しかし、その一方、最も I_{SCC} が小さい番号3の腐食電位は、わずかではあるが、5や9よりも、貴側となる

傾向が見られた。以上より、本実験の環境条件の範囲内では、試験片の腐食電位の水準が、SCC感受性に直接影響することはないと考えられる。

5. 結論

1) 濃縮かん水に相当する中性の濃厚塩化物水溶液において、10 mg/Lという微量であっても、Cu²⁺ならびにCu⁺イオンの添加により、SUS304のSCC感受性は明確に増加した。

2) 感受性増加に対する効果は、同じ電気化学等量の溶存酸素と等価と推察される。

3) Ni²⁺ならびにZn²⁺の、単独添加はSCC感受性を低下させた。しかし、Cu²⁺とNi²⁺を同時に添加すると、Cu²⁺を単独の場合よりも感受性は高くなった。

4) 本実験の環境条件の範囲内では、SCC感受性への腐食電位の影響は認められなかった。

文献

- 1) 芳賀, 新野, 西村, 関, *日本海水学会誌*, 60, 203 (2006)
- 2) 山田, 日高, 金子, 福元, *日本海水学会誌*, 61, 141 (2007)
- 3) 小若, 工藤, *鉄と鋼*, 62, 390(1976), 工藤起夫, 学位論文, 昭和54年, 東京大学
- 4) D.D. Macdonald, A.K. Eghan, Z.S. Smialowska, *Corrosion*, 41 474 (1985)
- 5) 大久保, *日本海水学会誌*, 54, 111 (2000)

Development of Prediction Techniques for Localized Corrosion Initiation in Concentrated Chloride Solutions Using Potential Noise Method

Hiroyuki Inoue¹, Akio Nakamura²

¹Osaka Prefecture University, ²Res. Inst. of Salt and Sea Water Sci.

Summary

(1) Development of a prediction technique for the initiation of stress corrosion cracking by potential noise method

The electrochemical noise analysis has been gained attention as a promising method for monitoring the severity of stress corrosion cracking (SCC) to the materials in chemical apparatus. In this study, we have developed the specimen for monitoring SCC, which could be safely and readily installed in actual salt manufacturing plants.

A short pipe with a pair of flanges that was fabricated from a SUS304 stainless-steel was used for the specimen. A residual stress as high as 200 MPa was casted on the inside of the short pipe by a high-frequency heating treatment. A potential difference between the short-pipe specimen and a short-pipe of pure-titanium (reference electrode) was continuously measured every 0.5 s. An aerated NaCl solution of 10 mass% was used for the test solution. The flow velocity of the test solution was controlled at 2 m/s. The test results showed some corrosion-potential noises that would be associated with the initiation of SCC generated at a solution-temperature of 60°C. The traces of initial stress-corrosion cracks were confirmed on the inner-surface of the short-pipe specimen that had been used the test.

(2) Effects of the trace amount of metal ions on the stress corrosion cracking susceptibility of type 304 stainless steel

The copper alloys such as Monel Metal, cupronickel and brass are frequently used to the material of heating tubes and evaporator of a salt production plant. In the salt production environment, these copper alloys are gradually corroded while stainless steels and nickel-base alloys are passivated. In this study, it was investigated that the effect of the small amount of Cu^{2+} and Cu^+ as well as Ni^{2+} and Zn^{2+} to the susceptibility of stainless steel to SCC in a concentrated chloride solution by using the slow strain rate technique. The obtained result showed that the existence of Cu^{2+} greatly accelerated the susceptibility, even in whose amount was as small as 10 mg/L. When the Ni^{2+} was coexistence with the Cu^{2+} , the susceptibility was promoted further.

光ファイバ AE システムを用いた製塩装置の局部腐食モニタリングと診断

長 秀雄

青山学院大学理工学部

概要 製塩設備では、濃厚な海水を扱うことから装置材料にとっては極めて厳しい環境にある。特に、配管締結部のすき間は過酷な環境となるため局所的な腐食(すき間腐食)は発生しやすい。しかしながら、すき間部での腐食の発生は目視検査できず、そのため製品に錆が混入し、汚染するため大きな問題である。そこで非破壊検査法の一つである AE 法を用いた非開放すき間腐食の発生の有無や進展について評価可能か検討した。実験は静水環境下での電位制御による加速試験や簡易循環ループ(液温 70°C, 模擬製塩溶液)内での SUS304 製フランジ締結部でのすき間腐食の発生を PZT 型および光ファイバ型 AE センサを用いて測定を行った。その結果は以下のように要約される。

① 循環ループ内の SUS304 製フランジ/ポリサリフォンガasket締結部では、AE は溶液が薄い茶褐色になるとともに一時間当たり数個の頻度で発生しはじめ、その後 20~30 個/hour の活性期を経て、再び低下していた。また、AE の周波数は、1つの発生領域内では時間と共に高周波数側に遷移していた。

② SUS304 製フランジ-アクリルフランジ締結部では、AE は腐食生成物が観察され始めると共に検出され、その位置は観察された腐食生成物の位置と良く一致した。また、AE の周波数は腐食生成物の色が茶褐色から黒に変色するにしたがって高周波側に遷移しており、AE 周波数と腐食生成物の性質には相関があると思われる。

③ マルチチャンネル型光ファイバ AE 計測装置を用いた測定では、アルミニウム合金およびアクリル製の円筒型光ファイバセンサを用いることで 1 本のファイバ上に3つのセンサ部を作成し、同時に3つのフランジの AE 計測を可能にした。検出 AE 数は腐食が顕著な場合では多く、累積 AE 発生数と腐食程度には相関があり、連続的な AE 計測によってすき間腐食の進展度合いを半定量的に議論できる可能性があることが分かった。

④ 位相制御することで周期性ノイズ環境下において AE 計測可能なシステムを構築し、人工ノイズ環境下において AE 計測可能であるか検討したところ、周期性ノイズを 30 dB 以上低減することができ、疑似 AE(シャープペンシル芯の圧折)を明瞭に検出することが可能であり、ポンプなどの周期性ノイズ環境下での AE 計測の可能性を示した。

1. 研究の背景と目的

製塩設備では、濃厚な海水を扱うことから装置材料にとっては極めて厳しい環境にある。腐食を抑制するために高級なオーステナイト系ステンレススチールや高ニッケルステンレススチールなどの高価な材料も使われている。しかし、配管締結部のすき間は過酷な環境となるため高級な材料であっても局所的な腐食(すき間腐食)の発生をなくすことは難しい。さらに、すき間部は隠蔽されているため腐食の発生を目視検査できないため、締結部からの漏えいがあったはじめて腐食の存在に気づくことが多い。その

うえ、製塩設備ではプロセス中に錆が混入し、製品を汚染する可能性もあることから、配管締結部での腐食発生を評価するモニタリングする技術が望まれている。一方、非破壊検査法の一つであるアコースティック・エミッション(AE)法は、構造物のリアルタイムでの状態監視の可能性を持った数少ない手法のひとつである。AE 波は構造物内に発生するき裂の発生・進展に伴う弾性ひずみエネルギーの解放によって放出される。一方、腐食においては溶解現象である腐食そのものではなく、腐食によって発生した腐食生成物(いわゆる錆)の破壊によって放出される^[1]。そ

のとき錆破壊駆動力は錆生成時の錆自身の体積膨張や外力(隙間部での拘束力や熱応力)である。AE 法を用いた腐食評価としては高圧力協会から発行されている技術指針^[2]として石油タンク底板の腐食損傷評価法が発行されており、AE を用いた腐食モニタリングが広く検討されつつあるが、どのようなタイミングでどのくらい AE が発生するのかはいまだ不明な点が多い。そこで、本サブテーマでは、まず隙間部における腐食と AE との関連を調べることを目的として、実際のフランジを用いてポテンシオスタットを用いて電位を制御することで腐食速度(アノード電流量)と AE 発生 の関係を評価した。次に、実験室内において模擬製塩溶液を用いて流水環境下において短期間および長期間の AE 計測を行うことで、腐食と AE の関係を評価するとともに、また発生しうるノイズ(流動や振動によるノイズ)の検討をおこなった。

また、AE 計測において従来はセンサとして圧電素子を用いていたが、屋外構造物に対して計測を行う場合、防水処理や配線など対処すべき事項が多い。また、屋外では多くの電磁波ノイズが存在しており、電気部品であるセンサは電磁波ノイズによって感度の高い AE 計測は難しい。そこで、本書の後半では本サブテーマの目標である光ファイバセンサによるフランジ締結部の腐食の検出を試みた。

2. 実験方法および結果

2.1 静水環境下での隙間腐食の AE 計測

Fig. 1 に実験装置を示す。アクリル製ガスケットをステンレス配管を溶接した 5K 15A ステンレスフランジの間に絶縁ボルト(M10)によってトルク 15 Nm で締結した。5% NaCl 水溶液をパイプ内に満たし、対極・参照電極を Fig. 1 に示すように塩橋を介して配置した。これはカソード反応によって対極から発生するガスによる AE を除去するためである。センサを上側フランジの端面 90°おきに配置し、AE 計測を行った。測定は自然浸漬電位に到達したのち電位を適当なタイミングで貴側にシフトさせ、そのときのアノード電流を計測した。なお、参照電極に Ag/AgCl、対極に白金電極を用いた。

Fig. 2 に実体顕微鏡での腐食部の観察結果を示す。隙間腐食は右半分の 180 度に渡って発生しており、奥行き方向に約 4 mm、深さ 0.3~0.5 mm 程度であった。すき間

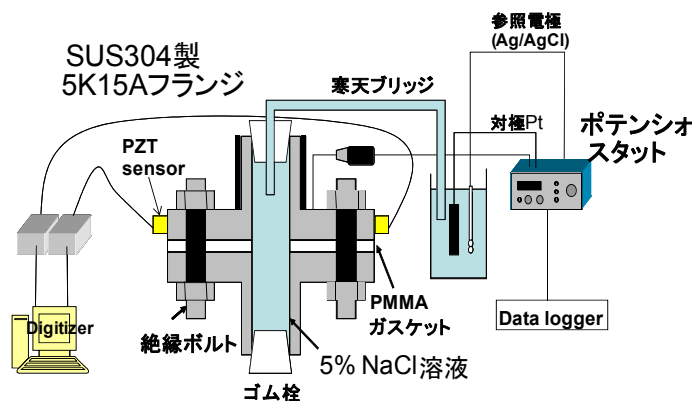


Fig. 1. 静水環境下での電位制御したすき間腐食試験中の AE モニタリングのための実験装置

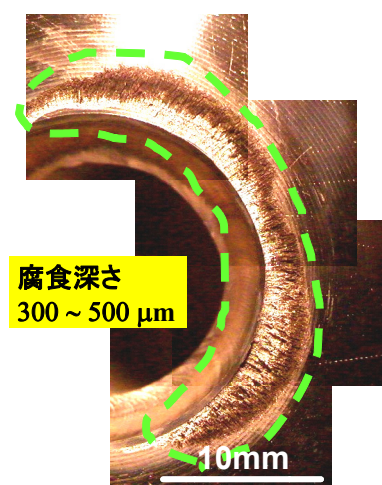


Fig. 2. 実験後のフランジ面でのすき間腐食部の実体顕微鏡写真

腐食の前縁には腐食生成物が確認できたが、手前側は金属光沢があり腐食生成物は堆積していない。

Fig. 3 に検出 AE 波形を示す。突発型の AE 波形が検出されており、急速な破壊現象が起こったことを示しており、隙間部での錆の破壊によって AE が発生したと予想され、隙間部での腐食現象を AE で評価できることが確認できた。また、検出波動はラム波(板波)といわれる波動で、図中に示すように振幅の小さい So モードに引き続き振幅の大きな Ao モードラム波が検出されていた。

Fig. 4 に AE 発生位置を示す。AE 発生源はフランジ端面に設置した4つの AE センサで検出された AE 波形の到達時間差から仮想音源走査法^[3]によって求めた。推定 AE 音源位置は、観察された隙間腐食位置からやや離れてはいるが、フランジ中心部に集中しており、概ね腐食発

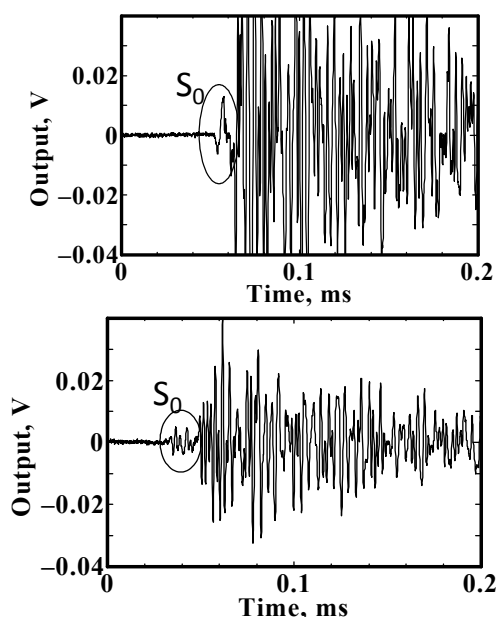


Fig. 3. 代表的な検出 AE 波形

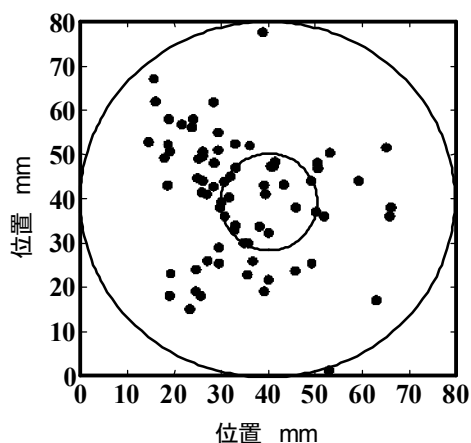


Fig. 4. 静水環境下腐食試験における AE 源位置標定結果

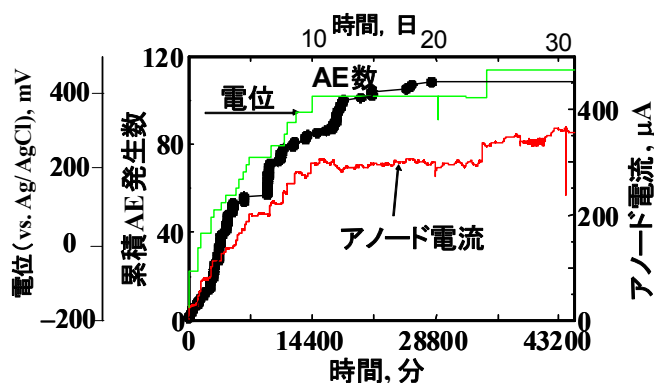


Fig. 5. 静水環境下腐食試験での電位・アノード電流および累積 AE 発生数の変化

生位置と一致していた。

次に累積 AE 数と電位およびアノード電流の経時変化を Fig. 5 に示す。AE は、アノード電流の増加とともに検出されはじめ、最終的には 138 個検出された。検出された AE のほとんどがアノード電流が増加している期間である測定開始から 15 日までの間に観察されており、その後はアノード電流が高い状態を保っている(腐食が進行している状態)にもかかわらず、AE はほとんど発生していない。腐食からの AE は、腐食生成物である錆の破壊によって放出される。つまり、すき間部の腐食ではすき間に堆積した錆がフランジ面で拘束を受けて破壊し、AE が放出されると予想される。そのため AE が一度発生するとその部分ではフランジ面からの拘束力が一度解放されるため、つぎの AE が放出されるには錆が成長するためにはある程度時間が必要になると思われる、これがアノード電流が高い状態が保たれているにもかかわらず AE が発生しない原因の一つだと思われる。また、今回は、電位を制御することで加速的に隙間腐食を発生させていたが、隙間腐食部での錆の堆積は、すき間腐食の前縁のみに観察され、他の部分ではあまり観察されていないのも別の原因と考えられる。しかし、フランジ締結部において隙間腐食が発生すれば AE が検出できること、隙間腐食が活発になれば(アノード電流の上昇期)では AE 発生頻度が上昇することがわかった。

2. 2 流水環境下での隙間部の腐食の AE モニタリング

2. 2. 1 実験装置

試験片として 2 種類のフランジ締結部を用意した。1つは SUS304 製フランジ(5K 15A, 直径 80 mm, 厚さ 10 mm)をポリサルフォン製ガスケットを介し、20 Nm の締付トルクで締結したもので、もう1つはフランジ面を目視観察する目的で SUS304 製フランジとアクリル製のフランジ(直径 80 mm, 厚さ 20 mm)とを 20 Nm で締結したものを作成した。作成したフランジ締結部を Fig. 6 に示す簡易ループ内に設置して、隙間部の腐食を誘起した。配管内はポンプを用いて温度 70°C の模擬製塩溶液(NaCl: 20%, KCl: 0.62%, MgCl₂: 2.5%, CaCl₂: 0.57%)を流速 0.15 m/s で循環させた。なお、ここでは腐食発生を促進のため溶存酸素を大気吹き込みによって確保した。AE 計測は直径 4 mm の小型圧電型 AE センサ(PAC 社製, PICO)をフランジ端面部に 90 度おきに設置して行った。なお、AE 計測

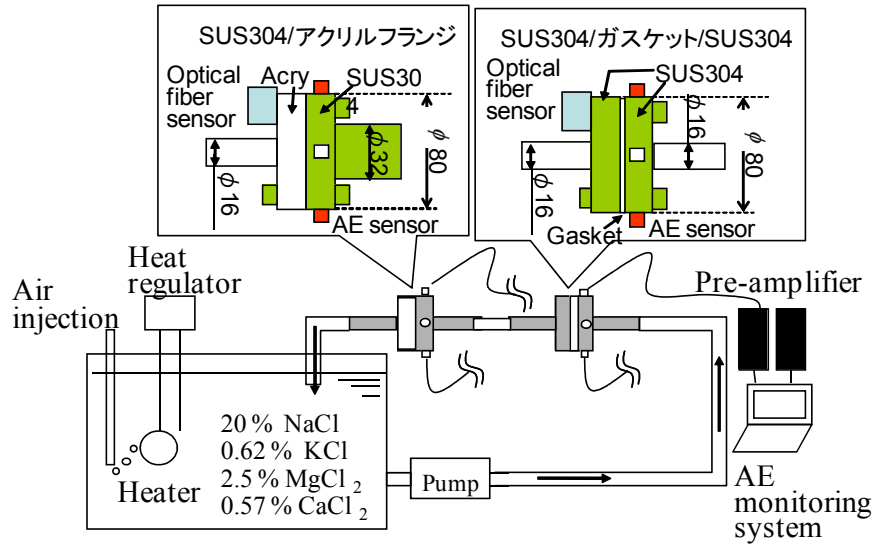


Fig. 6. 模擬製塩溶液流水環境下でのすき間腐食の AE モニタリングのための実験装置

は適当な間隔で一回につき約 1 時間～24 時間行った。

2. 2. 2 金属フランジ同士の締結部のモニタリング

2. 2. 2. 1 流水環境下で検出される AE およびノイズ信号

Fig. 7 に出口側フランジの実体顕微鏡での腐食部の観察結果を示す。SUS304 フランジ縁部にわずかに隙間腐食が発生し、隙間部に錆の堆積も観察された。また、Fig. 7 の右下の拡大図に示すように SCC が観察された。

Fig. 8 に代表的な検出された AE 波形を示す。AE は流体ノイズによるものと 3 種類のすき間腐食による AE とに分けられた。流体によるノイズと思われる AE 信号 (Fig. 8 (a)) は一日に約 150 個検出された。この信号はすき間腐食の AE とと思われる信号 (Fig. 8, (b)～(d)) と較べると低周波で振幅が小さく分別は容易であった。一方、すき間腐食による AE は、測定期間内 (約 16 日間) に 122 個検出された。

Fig. 9 にすき間腐食に起因すると思われる AE の累積数を示す。図中の網掛けの部分に AE 計測を行った期間である。27,000 min の付近で広帯域に周波数成分を有する Type I の AE が連続的に検出され、36,000 min 付近で単一周波数成分を有する Type II の AE が、54,000 min 付近では Type III の AE が連続的に検出された。これらの検出波形の音源標定をしたところ (Fig. 10)、Type I および II の AE はフランジの上側にあり、隙間腐食の発生位置とほぼ重なっていた。また Type III の AE は、SCC の発生位置と良く一致しており、すき間腐食と SCC による AE を的確に

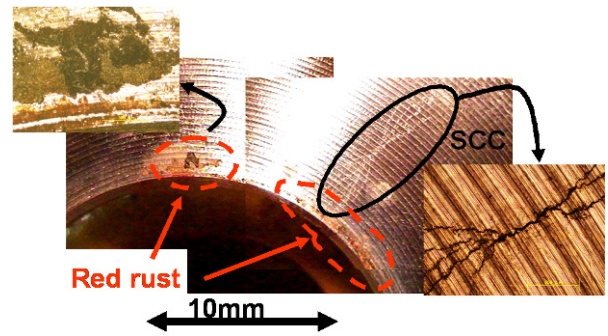


Fig. 7. 試験終了後のフランジ表面写真 (流水環境下, 金属/金属フランジ)

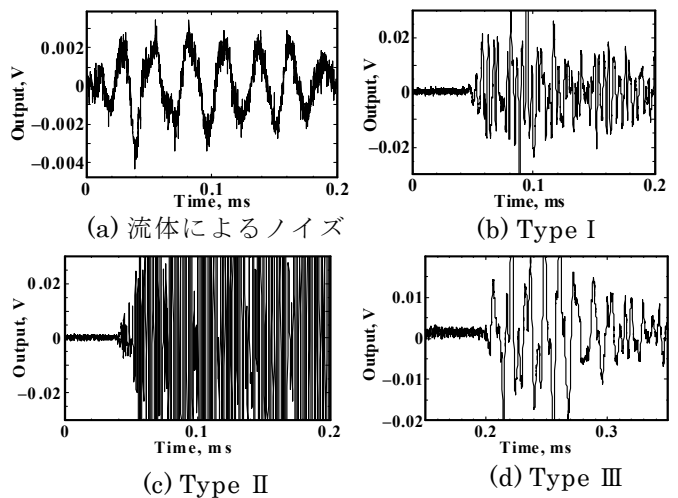


Fig. 8. 流水環境下での試験中に検出された AE 波形の分類

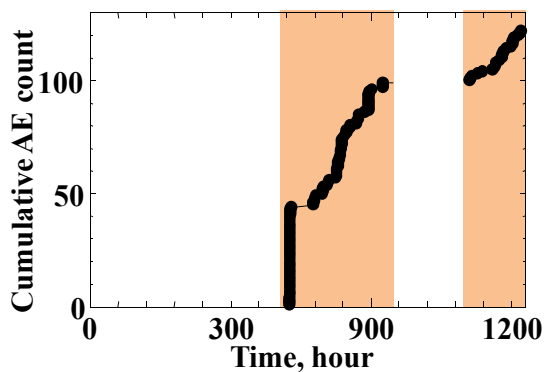


Fig. 9. 流水環境下試験中の累積 AE 発生数(網掛け部: AE 計測を行った期間)

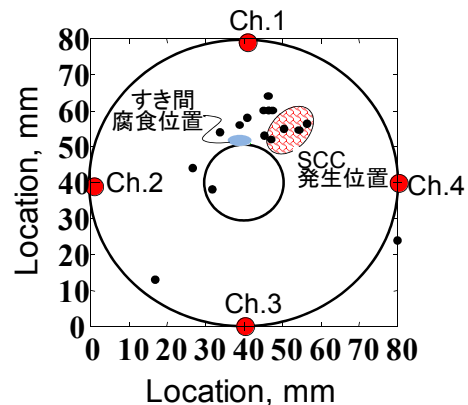


Fig. 10. 流水環境下で発生した AE の音源位置標定結果

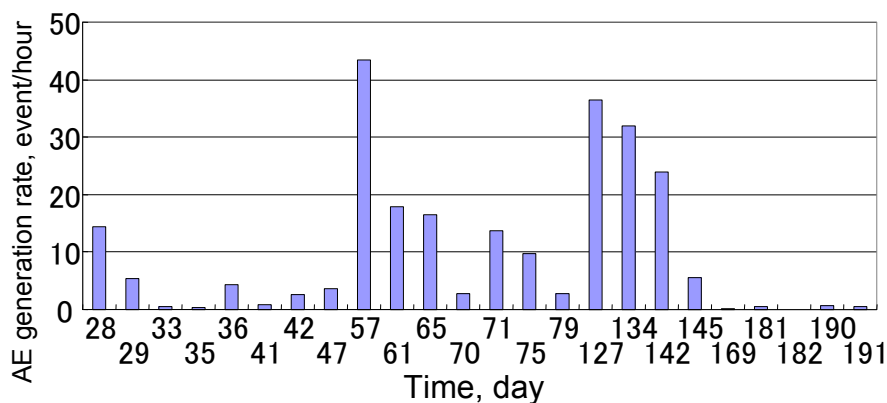


Fig. 11. 各計測日における AE 発生頻度(流水環境, 金属/金属フランジ)

捕捉にしていた。今回のすき間腐食は初期段階と思われる。AE の検出数は 10 個/日程度で決して多くない。そこで次節以降では長期間の AE モニタリングした結果を示す。

2. 2. 2. 2 流水環境下での金属フランジ同士の腐食の AE モニタリング

Fig. 11 に SUS304 製フランジ同士の締結部における各測定日での 1 時間あたりの AE 発生数を示す。AE は実験開始して 28 日後から検出されはじめ、47 日目までは一時間あたり 10 個以下であった。一方、循環溶液は、30 日目ぐらいから薄い茶褐色に変化しており、腐食時期と AE 発生し始めた時期とほぼ一致していた。その後、AE は 57 日以降からやや高い頻度で検出されたが、169 日目以降は AE はほとんど検出されなかった。

Fig. 12 に検出 AE 波形の一例とその周波数スペクトラムを示す。検出波形は高速破壊現象に起因した突発型

であり、AE のピーク周波数は検出時期によって変化していた。そこで、AE の周波数の経時変化を調べた (Fig. 13)。横軸には測定日を、縦軸は各測定日において検出された AE のピーク周波数が 20 kHz~299 kHz の AE と 300 kHz~599 kHz の AE の割合を示している。AE が検出されはじめた 28 日目から 35 日まで AE の周波数はほとんどが 300 kHz 未満であったが、その後ピーク周波数が 300 kHz 以上の周波数が高い AE の割合が増し、127 日目以降はほぼ半々になった。つぎに周波数別に AE 音源の位置標定を行った (Fig. 14)。なお、AE 位置標定結果は実験開始 47 日目~65 日目、70 日目~79 日目、127 日目~169 日目の 3 つの時間帯に分けて示す。また、検出 AE のピーク周波数が 20~299 kHz を●、300 kHz~599 kHz を□で示した。なお、図中の小円は配管直径を、大円はフランジ外径を示している。47 日目~65 日目の AE は、低周波域の

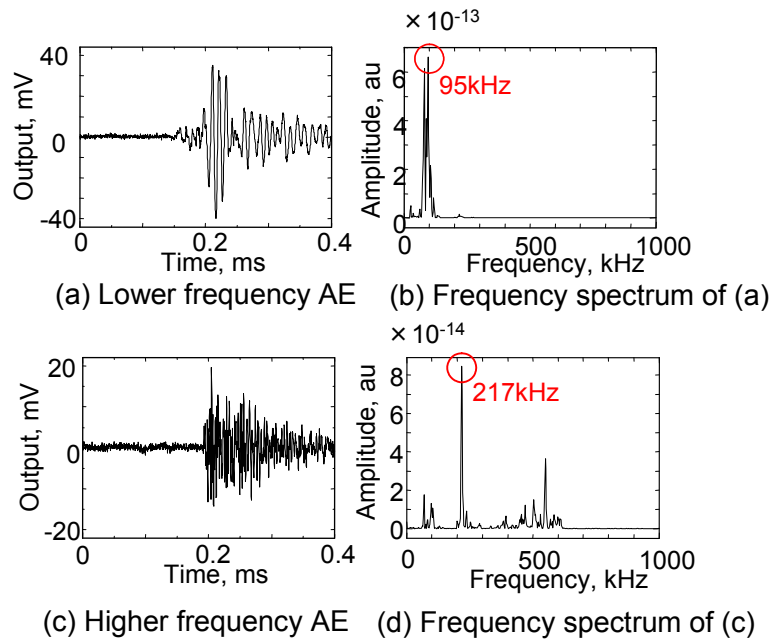


Fig. 12. 検出されたすき間部の腐食に由来する代表的な AE 波形とその振幅スペクトル

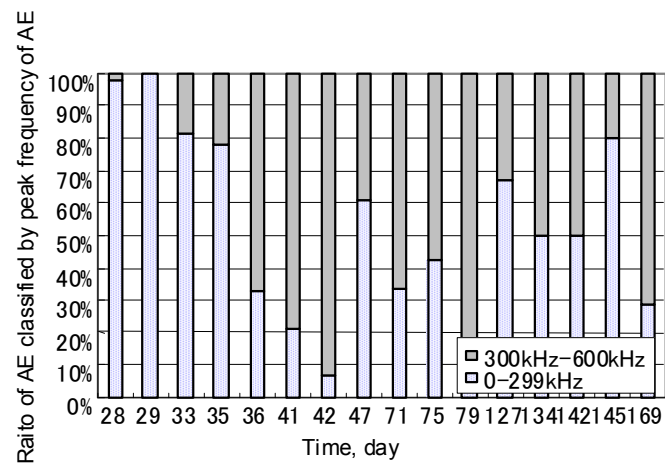


Fig. 13. 各測定日の検出された AE の周波数の割合 (ピーク周波数による分類)

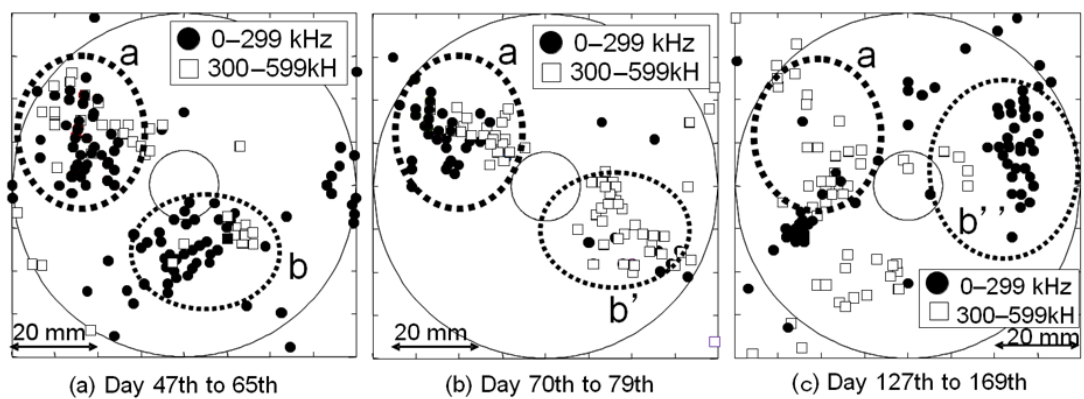


Fig. 14. 各測定期間ごとの AE のピーク周波数別の音源位置標定結果

ものが多く、点線で囲んだ領域 a と領域 b に集中した。その後、70 日目～79 日目では領域 a では高周波数帯の AE の割合が増加し、さらに 127 日目～169 日目ではほとんどが高周波数帯の AE であった。一方、領域 b では 70 日目～79 日目は高周波数帯の AE のみが検出され、その発生域は右上に移動し、127 日目以降では発生域はさらに上に移動していた。拡大した AE 発生領域では低周波域の AE が多く検出されており、腐食の初期段階では低周波数帯の AE が、その後進展に伴って高周波数帯の AE が発生していた。

次に実験後に開放したフランジ面写真を Fig. 15 に示す。フランジ面すき間部入り口の幅 1 mm の領域に深さ 0.3 mm 程度のすき間腐食が 3/4 周に渡って観察されるとともに、すき間腐食が基点と思われる応力腐食割れ(SCC)によるき裂が複数観察された。AE が集中して発生していた領域以外にもすき間腐食や SCC が観察されたが、それらの領域ではフランジと配管の溶接部に腐食生成物が多く堆積しており、これが AE の発生源になったと予想される。

2. 2. 3 アクリルフランジ締結部のモニタリング

Fig. 16 にアクリルフランジを用いた場合の各測定日の一時間当たり AE 発生頻度を示す。AE は実験開始 52 日から発生し、実験を終了した 119 日目までの 93、94 日目を除いて 2 個/h と金属フランジ同士の場合と比べてかなり低い頻度であった。これは、アクリルは 80°C 程度で弾性率が低下するため、測定中には繰返し増締めを行ったが締結力の低下によってすき間環境が緩和され、腐食の進展が遅くなったと思われる。次に AE が検出され始めた 52 日目と多くの AE が検出された 93 日目のフランジ部の写真と AE 源位置標定結果を Fig. 17 に示す。図中のシンボルは AE のピーク周波数によって区別した。52 日目では検出された AE のピーク周波数は 100 kHz 程度と低く、右上の領域(図中の領域 A)に集中しており、この領域にはフランジ面にわずかに茶褐色の腐食生成物が観察された。93 日目では AE 発生領域は領域 A のほかに左下の領域(領域 B)が新たに発生していた。領域 A では、腐食生成物は黒色に変化したと伴にその面積も拡大していた。また、ピーク周波数が 200 kHz～399 kHz の AE も観察され、腐食の進展とともに周波数が高周波数側に遷移していた。一方、領域 B では検出された AE のほとんどはそのピーク周波数が 100 kHz 程度であり、腐食生成物も茶褐色であった。金

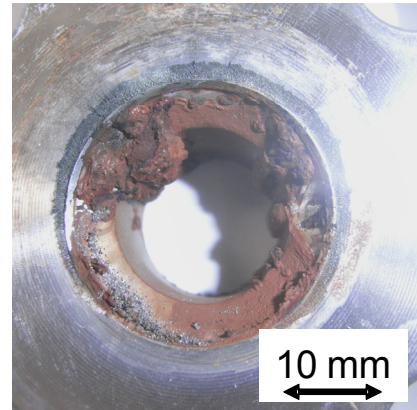


Fig. 15. 測定終了のフランジ表面写真

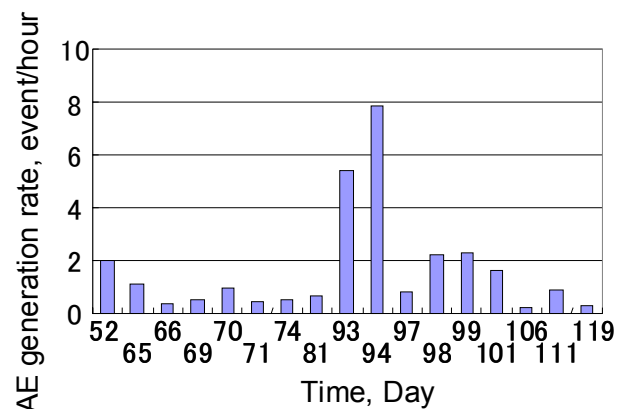


Fig. 16. 各測定日ごとの AE 発生頻度(流水環境, 金属/アクリルフランジ)

属フランジ同士の締結の場合と同様、AE の周波数は時間とともに高周波側にシフトしており、場合によっては同じ領域から異なる周波数成分を有する AE が発生したり、低周波数側に再びシフトしたりと複雑な変化をしていた。そこで、腐食の生長と AE の周波数の関係を詳細に検討するため、各実験日毎の領域 A の腐食生成物の面積と AE のピーク周波数ごとの割合を調べた (Fig. 18)。なお図中の () 内は各実験日毎の計測時間[hour]である。腐食の面積は 24～93 日目までの 69 日間で 5.1 mm²→ 49 mm² と約 0.6 mm²/day の速さで拡大したのに対し、200～399 kHz の周波数帯の AE が急増している 93～101 日目での 8 日間で 49 mm²→ 72.3 mm² と 2.8 mm²/day の速さで急増しており、その期間では AE 発生頻度が高いえピーク周波数は高周波数側にシフトしていた。

一般に錆は腐食の進展に伴って錆自身が酸化し、その

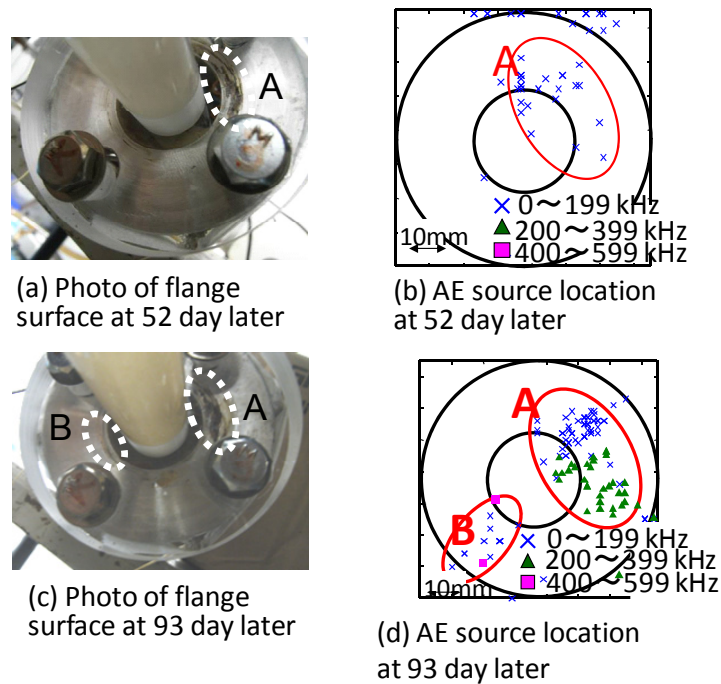


Fig. 17. 試験中のフランジ表面写真(左)と周波数別音源位置標定結果(右)

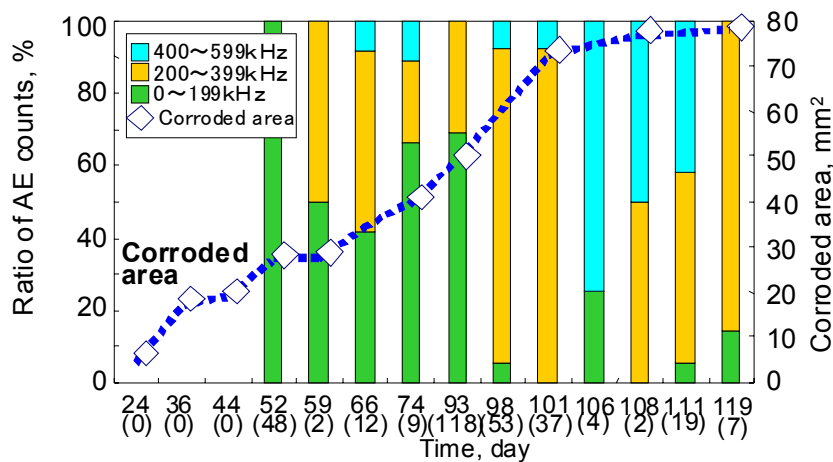


Fig. 18. 領域 A に音源をもつ AE のピーク周波数の各測定日別発生割合および腐食面積

組成や性質を変化する^[4]。今回の AE 周波数の変化がこの錆の性質の変化に対応しているのであれば AE 周波数からすき間部に発生する腐食の進行度合いを評価できる可能性があるので今後検討したい。

2.3 マルチチャンネル型光ファイバ AE モニタリングを用いた複数フランジの同時計測

2.3.1 光ファイバ AE 計測システム^[5]

Fig. 19 に今回使用したホモダイン・マツハツェンダ型光ファイバセンサシステムを示す。本開発システムでは光源であるレーザーダイオードで励起されたレーザー光を 1×2

カプラーによって一方は参照光、もう一方はセンサ光に分岐し、センサ光用ファイバは被測定物に設置する。センサ光用光ファイバは被測定物内で発生した AE によって伸縮し、センサ光はそれに対応した位相変調を受ける。位相変調されたセンサ光と参照光は、再び 2×2 カプラーで結合され干渉光となり、センサ光の位相変調量に対応した干渉光の強度変化をフォトダイオードで電気信号に変換する。出力された電気信号のうち一部は補償回路を介して参照光側に貼り付けた積層圧電アクチュエータを伸縮させることで、環境中に存在する低周波(～数 Hz)のノ

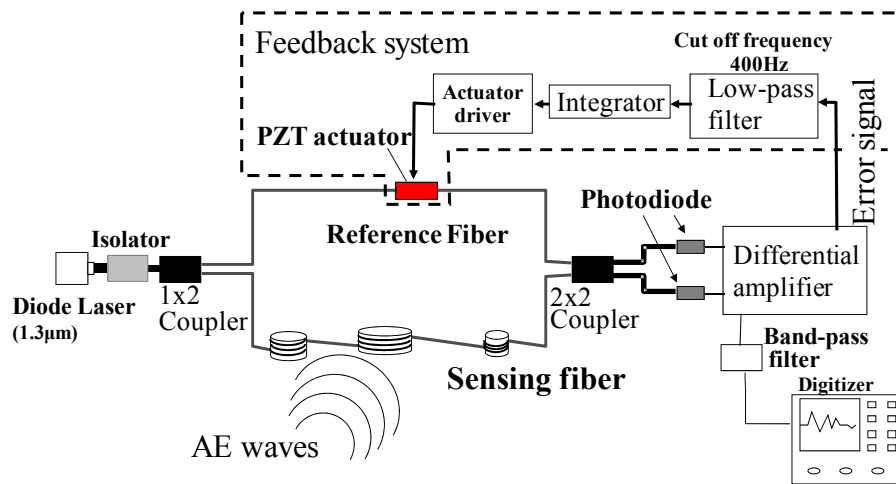
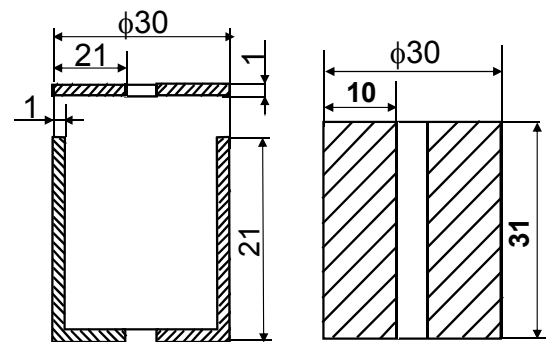


Fig. 19. 計測に用いたマルチチャンネル光ファイバ AE モニタリングシステムの概略図

イズを補償するとともに最も感度の良い状態を保つようにフィードバックする。もう一方の出力信号は、フィルタ (20 kHz のハイパスフィルタ) を通過した後デジタイザを介してコンピュータに記録される。一般の干渉型の光ファイバセンサでは 1 本のファイバが 1 つのセンサとして作動するため複数のフランジを測定するにはその数分だけの計測システムが必要となる。そこで本研究室では、1 本の光ファイバを直径の異なる円筒に巻きつけることで 1 本の光ファイバを周波数特性の異なる複数のセンサ部分に分割できるマルチチャンネル型光ファイバ AE モニタリングシステムを開発した。

今回は円筒形のホルダとして Fig. 20 に示すようなアルミニウム合金およびアクリル製のホルダの 3 つ (α , β , γ) を作成した。ホルダ α は肉厚 1 mm、高さ 21 mm、直径 30 mm の円筒の端面を厚さ 1 mm の穴付き円盤で蓋をしたものである。ホルダ β , γ は肉厚 10 mm、高さ 31 mm、直径 30 mm の円筒形ホルダであり、 β はアルミニウム合金で、 γ はアクリル樹脂で作成した。いずれのホルダにも光ファイバを 20 m まきつけてセンサとした後、ホルダ中心の穴にフランジ締結用のボルトを通し、フランジ締結と同時に固定を行った。最初に作成した光ファイバセンサの感度および周波数応答の評価を行うため Fig. 21 に示すように測定に用いる 5K 15A のフランジを用いて図中の \times の位置で AE 計測において標準的な音源として利用されているシャープペンシルの芯の圧折試験をおこなった。光ファイバセンサは M8 のボルトによって締結トルク 20 Nm で取り付けられた。また、感度の比較のため圧電型 (PICO センサ) AE センサ



(a) センサホルダ α の形状 (a) センサホルダ β および γ の形状

Fig. 20. 今回用いた円筒形センサホルダの形状

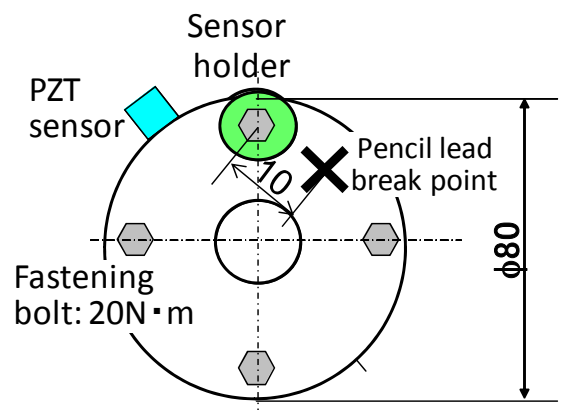


Fig. 21. センサ特性評価実験でのセンサ配置図

を同一フランジの端面 (2 章において AE 計測を行った位置) に配置して同時に計測を行った。Fig. 22 に各センサホルダでの検出波形と PZT センサでの検出波形を示す。

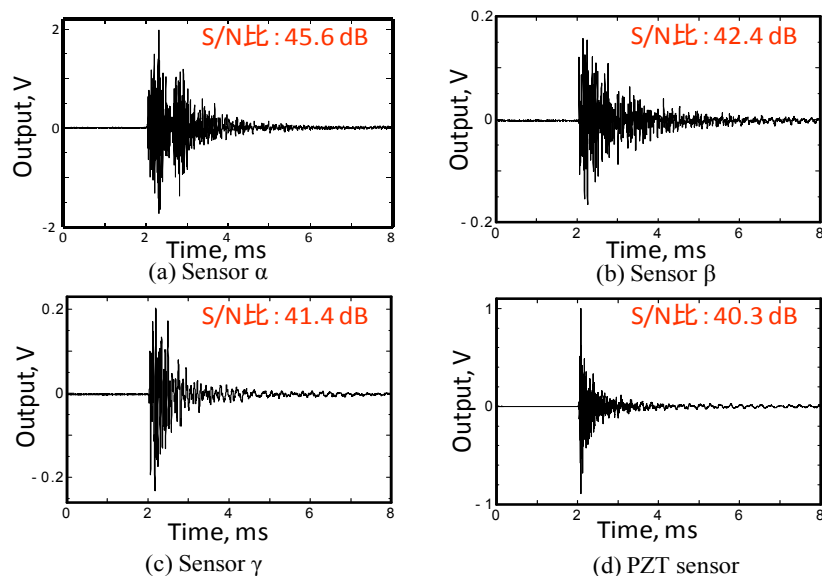


Fig. 22. 各センサホルダおよび PZT 型センサで検出された波形

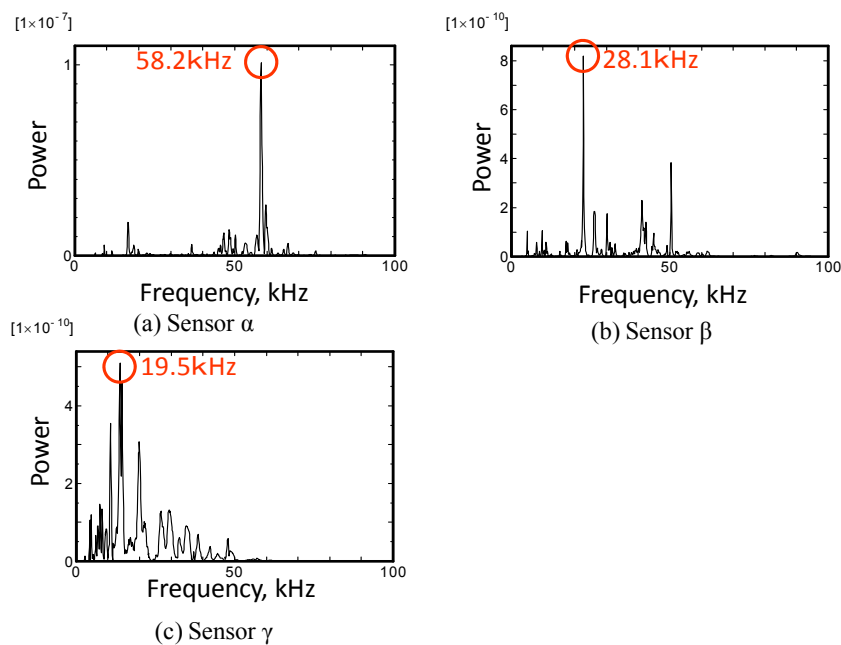


Fig. 23. Fig. 22 に示した波形の振幅スペクトラム

図中右上の数字は検出波形の信号／ノイズ比(S/N 比)を示しており、S/N 比は信号到達前のノイズ振幅と信号到達後の最大振幅の比として計算した。いずれのセンサの検出波形の S/N 比も 40 dB 以上と PZT センサとほぼ同じ S/N 比であり、高感度な AE 計測が可能であることが確認できた。

Fig. 23 にそれぞれのセンサホルダでの検出波形の周波数応答を示す。各スペクトラムで複数のピークが観察さ

れるが、センサ α では 58.2 kHz、センサ β では 28.1 kHz、センサ γ では 19.5 kHz に卓越したスペクトルが観察されており、これらのスペクトルからどのセンサで AE が検出したのかを特定することが可能となる。なお、センサ β には 50 kHz 付近にも卓越したピークが存在しているがセンサ α には 28 kHz 近傍に卓越したピークがないことから 28 kHz 近傍にピークが存在した場合はセンサ β で検出した AE と分別した。

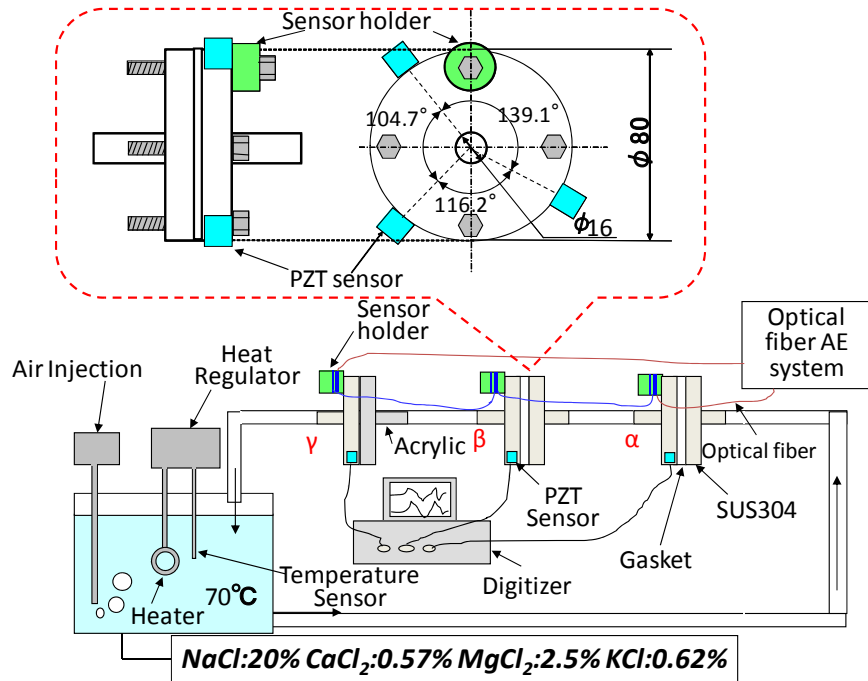


Fig. 24. マルチチャンネル型光ファイバ AE 計測システムを用いた流水環境下でのすき間部の腐食の AE モニタリングのための実験装置概略図

2. 3. 2 光ファイバ AE 計測システムを用いたフランジ締結部の腐食のモニタリング

実験装置を Fig. 24 に示す。基本的には圧電素子型 AE センサを用いた時と同じ装置であるが、そのときは隙間腐食と同時に隙間腐食を起点とした応力腐食割れが発生し、それによって AE が発生していたことから、応力腐食割れの発生を防ぐためにあらかじめフランジ部を 1,050°C で溶体化させた。また、1 本の光ファイバに作成した3つのセンサによって3つのフランジ締結部を同時に計測を行うため1つの流路上に3つのパイプ付きフランジを設置し、その間をテフロンチューブで連結した。また、センサ α と β を設置したフランジは SUS304 フランジ(5K 15A, 直径 80 mm, 厚さ 10 mm)を、ポリサルフォン製ガスケットを介し、20 N・m のトルクで締結し試験片とした。各センサはフランジ締結用のボルトを利用して固定している。以降2つのフランジをフランジ α、β とする。また、フランジ面の腐食を目視で観察することを目的として SUS304 フランジとアクリルを直接締結した(フランジ γ)も同時にセンサホルダ γ を用いて計測を行った。以前と同様に配管内はポンプを用いて流速 0.175 m/s で模擬製塩溶液 (NaCl: 20%, KCl: 0.62%, MgCl₂: 2.5%, CaCl₂: 0.57%) を循環させた。溶液は

70°C 一定に保ち、溶存酸素を確保するために大気吹き込みを行った。また比較のため圧電型センサ (PAC 社製 PICO) を Fig. 24 に示すように各フランジに3つずつ取り付け、AE 計測を毎日数時間ずつ行った。なお圧電型センサには 40 dB のプリアンプを取り付けている。なお、AE 計測条件はサンプリングインターバルを 200 nsec とし、ポイント数は 8,192 である。

2. 3. 3 金属/ガスケット/金属フランジ締結部での AE 計測結果

Fig. 25 に各ホルダで検出されたとと思われる AE 波形とその振幅スペクトルを示す。すべての検出波形は高 S/N 比で AE を検出できていた。また、それぞれの振幅スペクトル中の卓越した周波数成分をみると左から 56.2 kHz、26.9 kHz、20.1 kHz であり、センサホルダ α、β、γ の共振周波数とほぼ一致しており、AE 波の卓越周波数から AE が発生したフランジを同定することが可能であった。次に金属/ガスケット/金属締結であるフランジ α と β について各実験日ごとの AE 発生頻度を Fig. 26 に示す。いずれの場合も AE 発生頻度は計測日によって異なっており、フランジ α では 26 日目以降に AE が発生しはじめ、その後 AE 発生頻度が上昇したのち、増減を繰り返しながら 47 日

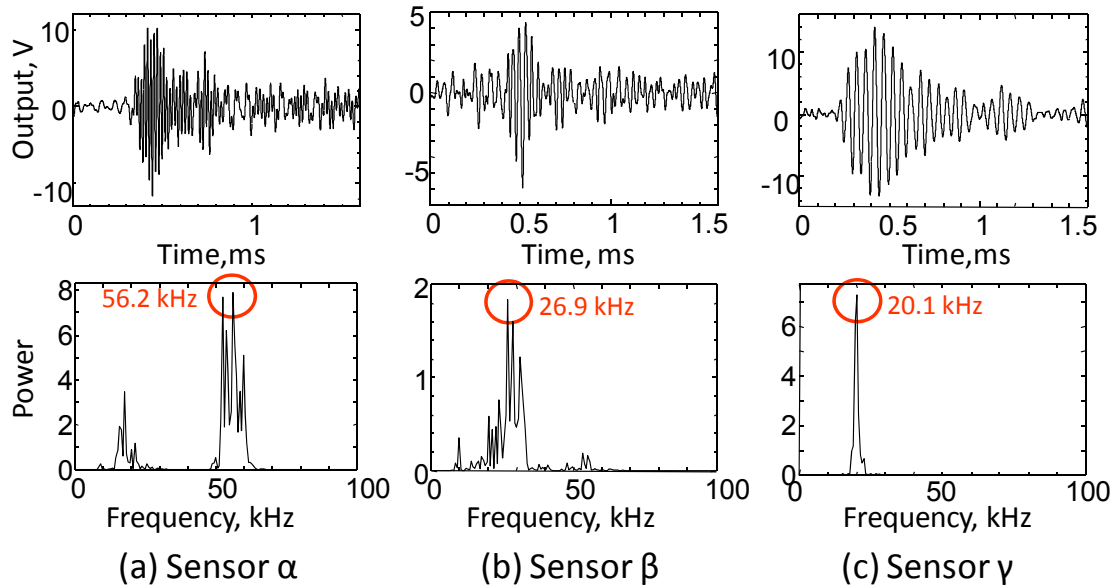


Fig. 25. 各センサホルダで検出された代表的な AE 波形とその振幅スペクトラム

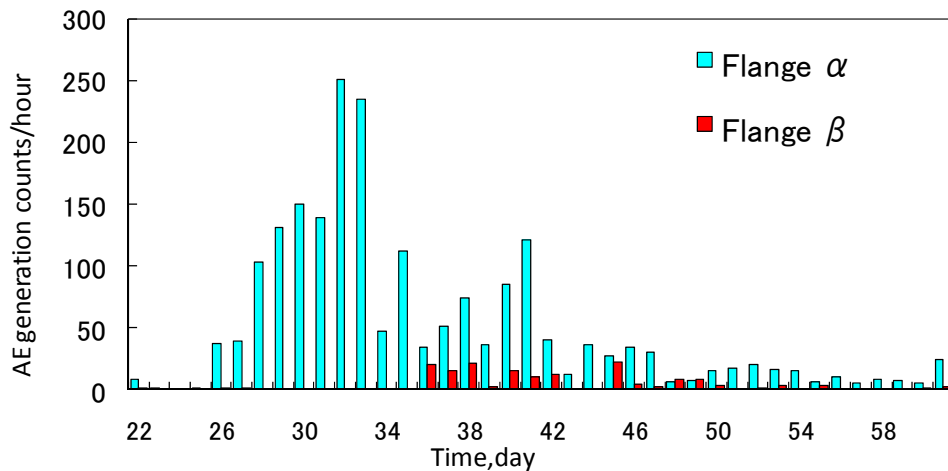


Fig. 26. 各フランジでの測定日別 AE 発生頻度の変化

目以降は 1 時間当たり 10~20 個程度でほぼ一定の割合で発生していた。一方、フランジ β では 34 日目以降に AE が発生し始めたが、その後増加することなく、時間とともに低下しており 50 日目以降はほとんど発生しておらず、総 AE 発生数はフランジ α の 7.8% と著しく少なかった。次に、実験終了後(61 日目)にフランジ α と β を開放し、水道水によって洗浄したのちの隙間部の表面観察を行った結果を Fig. 27 に示す。フランジ α では隙間部の 3/4 周以上の領域ですき間腐食が観察されており、写真の上部の部分では幅 2 mm、深さ 1 mm 程度とかなり腐食されていた。洗浄前(Fig. 27(c))です、すき間部には多くの腐食生成物

(鏽)が堆積しており、これらが AE 発生原因になったと予想される。一方、フランジ β (Fig. 27(b))では写真内の左上部分の点線の領域にわずかにすき間腐食が観察されているが、ほとんど腐食されていない。AE 計測結果においてフランジ α では多くの AE が検出されたが、フランジ β ではほとんど AE が検出されなかった結果と一致する。すなわち、AE の発生頻度はすき間腐食の活性度を示していると考えられ、連続的な AE 計測から腐食損傷程度を大雑把に把握できる可能性があることがわかった。また、光ファイバ AE 計測装置を用いれば同時に複数のフランジを 1 本の光ファイバで評価できることも確認できた。次にフラン

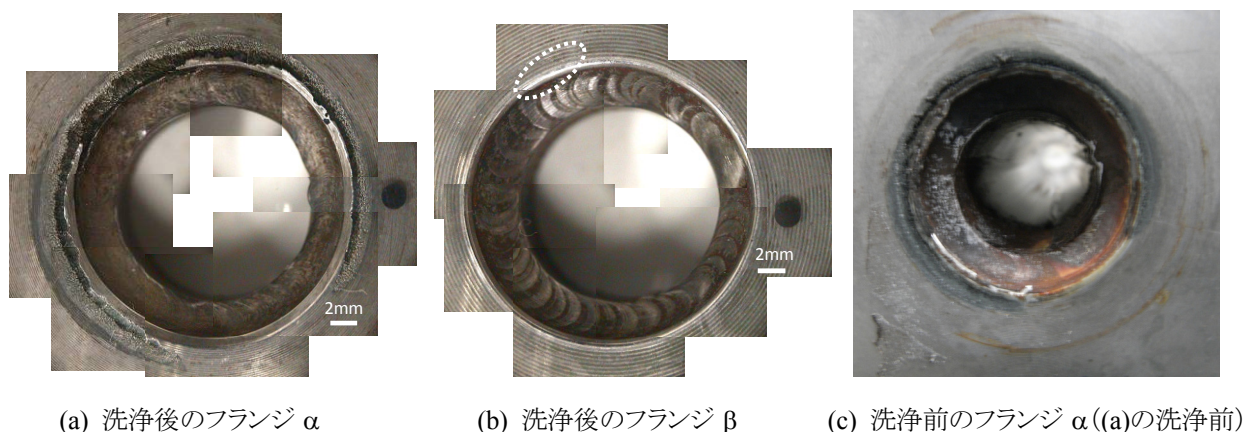


Fig. 27. 各フランジの実験後の表面写真

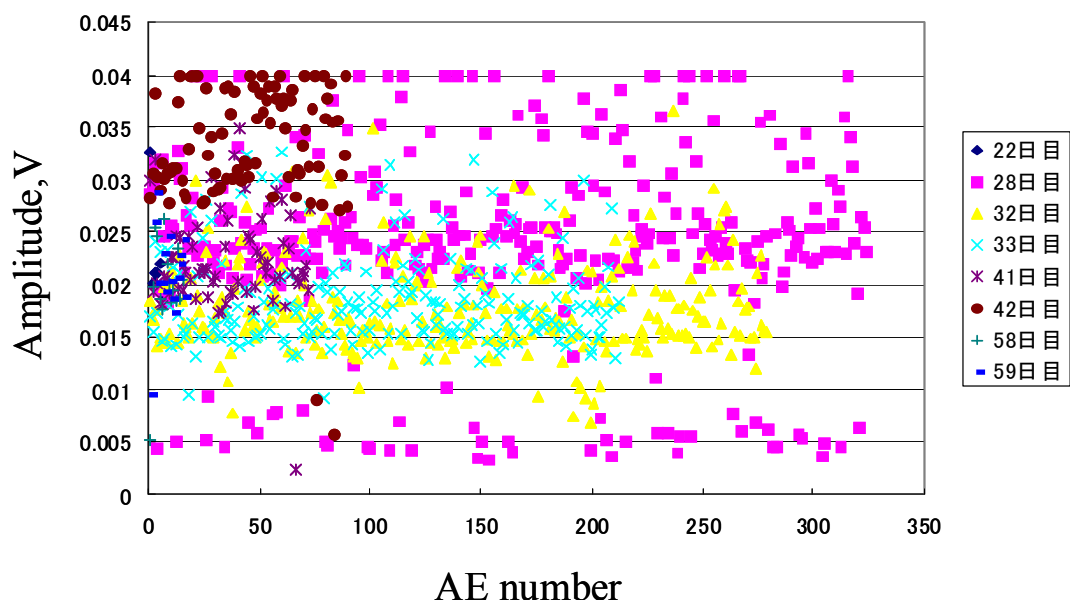


Fig. 28. フランジ α での各測定日の検出 AE の振幅分布

ジ α での検出 AE 波形の振幅の変化について検討した。

Fig. 28 に計測開始後 22、26、27、32、33、41、42、58、59 日目の検出 AE の振幅を示す。横軸には AE 検出数を示す。AE 振幅は AE 発生頻度が 2 度目のピークを示す 42 日目以降はやや高くなる傾向があるが、概ね 5 mV ~ 45 mV の範囲でばらついており、AE 振幅は腐食進展程度にほとんど依存していないことが分かった。

2. 3. 4 金属/アクリルフランジ(フランジ γ) の測定結果

Fig. 29 にフランジ γ での AE 発生頻度を示す。実験開始 30 日以降に多く AE が検出されていた。一方、アクリル面から観察されるフランジ表面にはほとんど錆は検出され

ていなかった。実験後開放したところ、フランジ部には結晶化した塩が堆積しており、この堆積層が流れによって破壊して AE が発生したと考えられ、当初目的とした腐食損傷の進展と AE の発生頻度を光ファイバで検討することはできなかった。

2. 4 ノイズ環境に対応した光ファイバ AE システムの開発

屋外環境において AE 計測する場合、環境に存在するさまざまなノイズが問題となり微小な AE 波形を検出できない場合がある。製塩装置のフランジ部では内部流体によるノイズやポンプ等の振動ノイズが問題となると予想される。

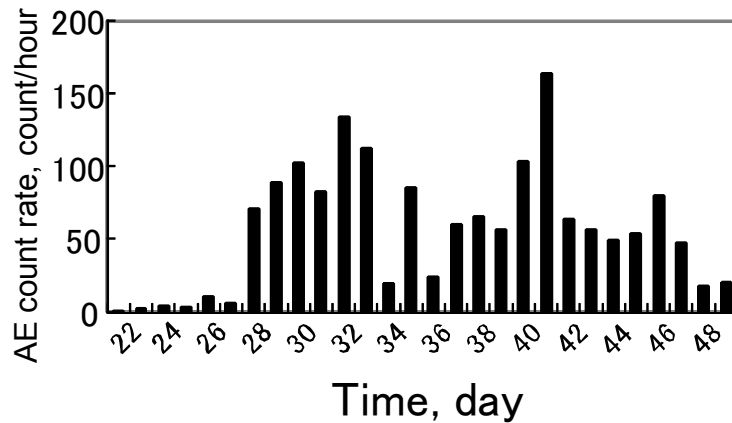


Fig. 29. フランジ γ における各測定日の AE 発生頻度

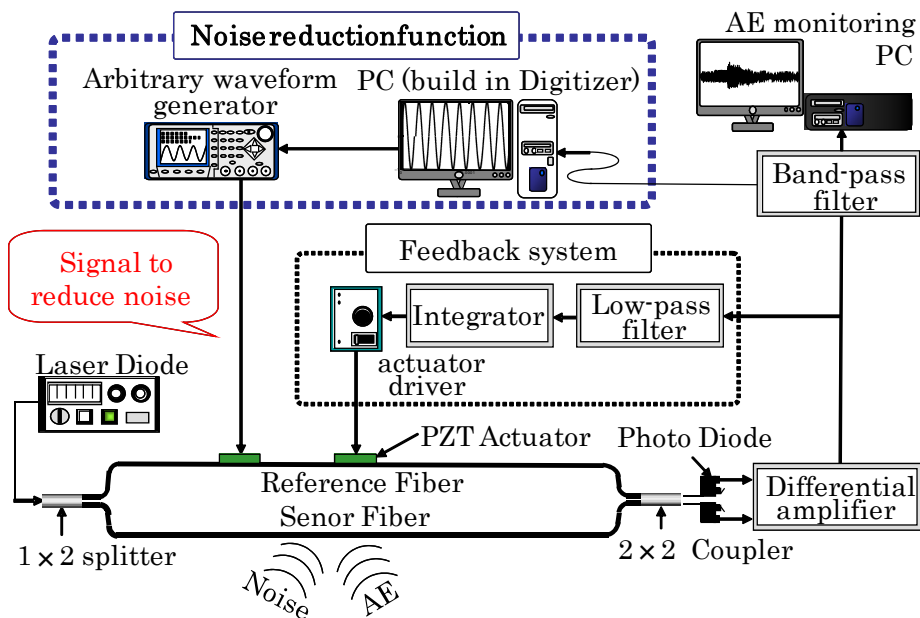


Fig. 30. 周期的ノイズの低減機構を備えた光ファイバ AE モニタリングシステム

従来の AE 装置では周波数フィルタを利用することで特定の周波数成分を低減させているが、ノイズ成分と AE 波形成分の周波数が隣接している場合はフィルタによって AE 信号も低減してしまったり、十分にノイズが低減できないなどの問題もある。また、複数の周波数成分を有するノイズが存在する場合、それに対応した数のフィルタが必要となるなど装置も煩雑にならざる負えない。一方、今回用いている光ファイバ AE 計測システムでは光の干渉を利用しており、検出信号はセンサ光と参照光の位相差として得られる。すなわち、環境中に存在するノイズと同じ振動を参照光に与えることでノイズを検出しないシステムが構築でき

る。

Fig. 30 にノイズ低減機構を備えた光ファイバ AE 計測システム^[6]を示す。ノイズ低減機構は光ファイバセンサで検出した周期性ノイズに対し、ノイズの周波数成分を求め、その周波数と同じ成分の信号(以下ノイズ補償信号と言う)を参照光ファイバに貼り付けた積層圧電アクチュエータに与えることでノイズ低減を行う。ここで、ノイズの周波数を正確に求めることができるならば、ノイズ補償信号の位相と振幅をノイズのそれに合わせればノイズが低減できる。一般的な周波数解析には FFT が用いられるが、離散的な信号列に対しての FFT 解析では、真の周波数を求めること

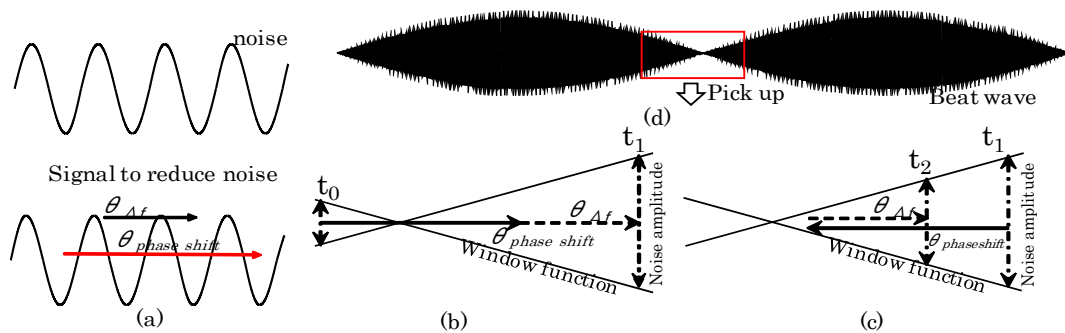


Fig. 31. 周期性ノイズ低減のための位相シフト法概念図

はできず、参照光側にノイズ補償信号を入力しても、ノイズ補償信号とノイズの周波数差に起因した“うなり”が発生し、ノイズを低減することができない。そこで、新しい方法として検出されたノイズ信号が小さくなるようにノイズ補償信号の位相をシフトする方法を考案した。この方法は、位相のずれによって発生するうなり信号の振幅を用いて、位相の補正を行う方法である。手順は以下の通りである。ノイズとノイズ補償信号の周波数差に対応して補償信号の位相は、ノイズの位相に対して時間と共に一定の割合でずれる。今回の開発システムでは波形の取り込み作業に数 10 ms 程度必要となるため、波形と波形の間にはデータが欠落するいわゆる Dead time が存在する。そのため、Fig. 31(a) に示すように Dead time 間にノイズに対して補償信号の位相が θ_{Af} ずれる。このずれる方向は周波数差の正負によって決まるが、図では正の方向にずれていると仮定する。この位相のずれを補正するには、周波数差に起因する位相のずれ量と同じ量だけ位相をずらす必要があるがその量は不明であるため、ここではそれより大きい位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ を与える。Fig. 31(b) (c) は周波数差によって生じるうなりの包絡線の一部を示しており、Fig. 31(b) に示すように任意の時間 t_0 でノイズの振幅を取得し、補償信号の位相を正の方向に $\theta_{phase\ shift}$ シフトする。次の時間 t_1 ($t_1 > t_0$) においてノイズの振幅を取得するまでに補償信号はノイズの位相に対して $\theta_{phase\ shift} + \theta_{Af}$ 動いたため、前に取得したノイズ振幅より大きくなる。この場合、Fig. 31(c) に示すよう、次の制御は位相を負の方向にシフトし、ノイズの振幅を小さくする。このように、位相をシフトすることでノイズの振幅が大きくなった場合は、次の制御で位相のシフト方向を反対に、小さくなった場合は同じ方向に位相を $\theta_{phase\ shift}$ シフトする。

Fig. 32 は位相シフト値と時間の関係を示している。この場合、10 s 間でノイズ補償信号の位相がノイズの位相に対して 430 度ずれた。このずれ量は周波数差に対応しており、このずれ量からノイズ補償信号の周波数を補正する。上記の動作を繰り返すことで周波数差が小さくなるため、ノイズに対して補償信号の位相がずれる量 θ_{Af} も小さくなりノイズの真の周波数に近づく。しかし、真のノイズの周波数を求める事はできないため、この動作は常に必要となる。この方法でのノイズ低減量は一回の位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ の大きさに依存する。そこで、振幅・周波数が一定の正弦波ノイズに対して位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ によるノイズ低減量の限界値を評価した。位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ を Fig. 33(a) に示すよう正負にシフトすることで制御されるため、位相は最大で $3/2 \theta_{phase\ shift}$ ずれる (Fig. 33(b))。すなわち、 $3/2 \theta_{phase\ shift}$ によって発生するうなり信号の振幅がノイズ低減量の限界値となる (Fig. 34)。この予測されるノイズ低減量の限界値を検討するために Fig. 30 の装置を用いて、各位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ に対してノイズ低減を行った。なお、周期性ノイズはセンサファイバに貼り付けた積層圧電アクチュエータに振幅が一定の 60 kHz 正弦波を印加して発生させた。また、補償信号の振幅は予めノイズの振幅に一致させている。その結果を Fig. 35 に示す。ノイズ低減する前 (Fig. 35(a)) に比べてノイズ低減後は Fig. 35(b) に示すように 37.8 dB のノイズ低減できた。また、疑似 AE をセンサファイバを巻き付けた $\phi 40 \times 20$ mm のアルミニウム合金センサホルダ上でシャープペンシル芯の圧折によって発生させたところ、Fig. 33(c) に示すよう明瞭に疑似 AE を検出でき、周期性ノイズ環境下での AE 計測に成功した。このときの最終的な位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ は 0.5 度である。Fig. 36 は位相シフト値 $\theta_{phase\ shift}$ をそれぞれ 0.5、1、4 度とした

場合のノイズ低減量であり、Fig. 34 に示した予測値を下限にそれ以上のノイズ低減が可能であった。また、二つの周波数成分を有するノイズに対しても二つのノイズ補償信号を用いることで同様の結果が得られる。今後はノイズ学習

アルゴリズムを構築し、自動的にノイズ成分を認識しリアルタイムでノイズキャンセルをするシステムを構築する予定である。

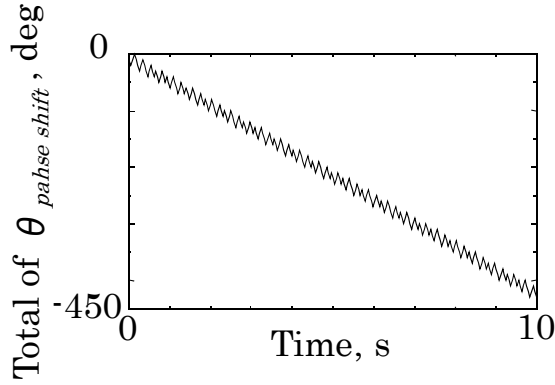


Fig. 32. ノイズ補償動作時の合計位相シフト量

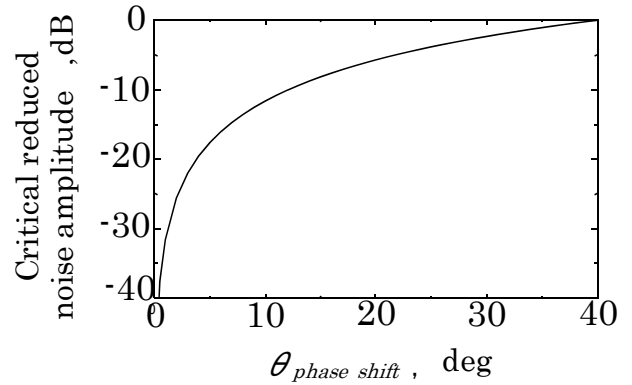


Fig. 34. 位相シフト量に対する予測されるノイズ振幅低減量

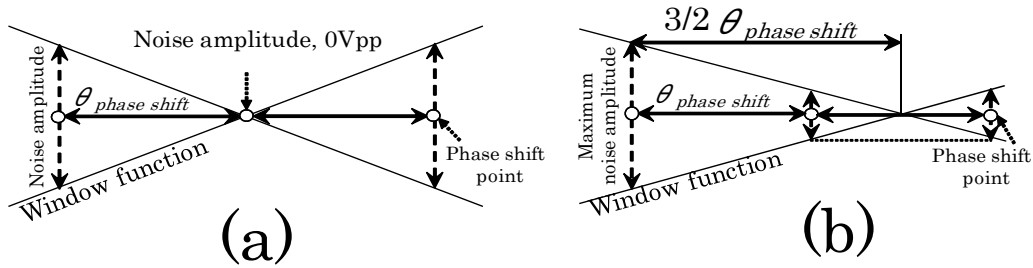


Fig. 33. 位相シフト時の振幅の変化の概念図

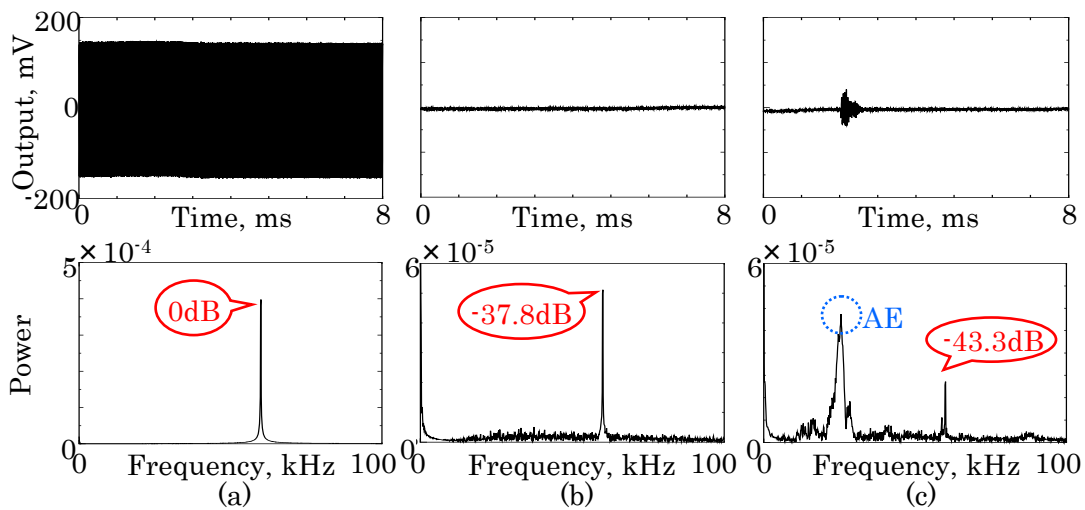


Fig. 35. ノイズ低減機構の動作前後 (a): 動作前、(b): 動作後、(c): 動作後かつ疑似 AE 波あり) の場合の検出波形とその振幅スペクトル

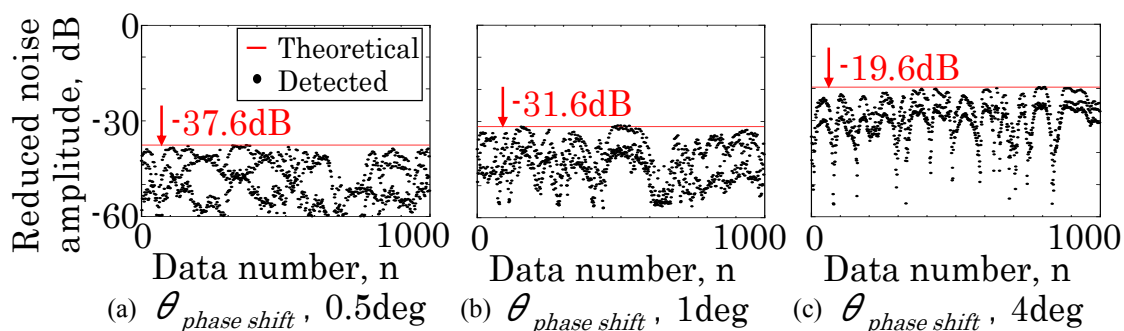


Fig. 36. 各位相シフト量におけるノイズ低減率

3. 考察および今後の課題

AE 発生について

実験室環境下において加速的な腐食環境下において 10~30 個/h の頻度で AE を計測することができたが、実際の製塩環境下ではどの程度の頻度で AE が発生するか不明である。そのため、今後、今回よりも実環境もしくは実環境に近い環境における AE 発生頻度を評価する必要があると思われる。また、AE 発生頻度や周波数特性から推定される腐食程度がどの程度の確度があるかについてはさらにデータを蓄積する必要があると思われる。

ノイズ対策

AE 計測はノイズをいかに処理し、腐食から発生した AE のみを判別できるかが大きな課題となる。実験室での計測では管内の流速が遅く、パイプ径も小さいことから小さなポンプで循環させているので周波数フィルタなどの簡便なノイズ処理で AE を計測できたが、実装置では実験室内の実験に比べて複雑なノイズが多く発生している可能性があり、今後実装置でどの程度のノイズが発生しているのかを検討し、ノイズ対策を評価する必要がある。今回、新しいノイズ対策法として 2 章で示した方法を提案しているが、これらの対策は周期性のノイズである。ベースのランダムノイズについてはスペクトラルサブトラクション法^[7]によって低減できるが、突発型のノイズに対してははまだ対処方法がない。現在は検出された時間波形の特徴から信号認識技術^[8]を用いた対処を検討しており、どの程度ノイズと信号の判別が可能か検討する必要がある。

4. 結論

実験室において静水および流水環境下においてフランジ締結部に発生する腐食を AE を用いて計測したところ以

下のことが分かった。

1. 静水環境下(電位制御試験)

電位を制御することで深さ 0.3 mm、幅 4 mm 程度のすき間腐食が生成することができ、すき間腐食前縁には錆の発生が確認できたが、手前側には錆の発生は確認できなかった。圧電素子型 AE センサを用いてすき間腐食の発生をモニタリングしたところ、高速破壊現象を示す突発型の AE 波形が検出された。また、検出された AE の音源位置は、概ね腐食部と一致していることから、すき間腐食環境下においても AE が検出できることが確認できた。一方、AE の発生頻度はすき間腐食発生当初のアノード電流増加領域では多く検出されたが、その後はアノード電流は大きい状態を保っているにもかかわらず、AE の発生頻度は低下していた。その原因は不明であるが、今回行った静水環境下での電位制御試験では、すき間部に錆があまり生成していなかったことが原因ではないかと考えられる。

2. 圧電型センサを用いた流水環境でのすき間腐食の AE 計測

● SUS304 製フランジ/ポリサリフォンガスケット締結部では、AE は溶液が薄い茶褐色になるとともに 1 時間当たり数個の頻度で発生しはじめ、その後 20~30 個/hour の活性期を経て、再び低下していた。また、AE の周波数は、1つの発生領域内では時間と共に高周波数側に遷移していた。また発生領域が拡大した場合は再び低周波 AE の発生頻度が高くなっており、腐食初期段階では低周波の AE が、その後腐食の進展に伴って高周波数側にシフトしていた。

● SUS304 製フランジ/ポリサリフォンガスケット締結部を開放したところ、ガスケット/フランジすき間部入り口に

すき間腐食がほぼ 3/4 周に渡って観察されるとともにすき間腐食を基点として複数の応力腐食割れが観察された。また、腐食生成物は配管とフランジの溶接部に多く堆積しており、AE が発生した領域と良く一致した。

● SUS304 製フランジークリルフランジ締結部では、AE は腐食生成物が観察され始めると共に検出され、その位置は観察された腐食生成物の位置と良く一致した。また、AE の周波数は腐食生成物の色が茶褐色から黒に変色するにしたがって高周波側に遷移しており、AE 周波数と腐食生成物の性質には相関があると思われる。

3. マルチチャンネル型光ファイバ AE 計測システムを用いた複数フランジの同時計測

● 今回作成したアルミニウム合金およびアクリル製の円筒型光ファイバセンサは、疑似 AE 源(シャープペンシルの芯の圧折)に対して市販の PZT 型 AE センサと同程度の S/N 比で AE を計測できることを確認した。また、それぞれの共振周波数を利用することで 1 本のファイバ上に3つのセンサ部を作成することができた。

● 作成した3つのセンサによって流水環境下のすき間腐食からの AE を検出することができ、複数のフランジを 1 本の光ファイバで評価できることがわかった。

● AE 発生数は腐食が顕著な場合では多く検出されており、累積 AE 発生数と腐食程度には相関があり、連続的な AE 計測によってすき間腐食の進展度合いを半定量的に議論できる可能性があることが分かった。

4. ノイズ環境に対応した光ファイバ AE 計測システムの開発

光ファイバ AE 計測システムを用いて、モータの回転など比較的周期性を有するノイズ環境下においても高い S/N 比で AE 計測できるノイズ低減機構の開発を試みた。周波数差によって生じるうなり信号の振幅を用いて位相のずれを補正する位相制御を行い、振幅が一定の周期性ノイズに対して約 38 dB ノイズを低減することができ、周期性ノイズ環境下において疑似 AE(シャープペンシルの圧折)の検出に成功した。

謝 辞

本サブテーマ遂行にあたり各製塩企業の技術担当者の方々にさまざまな有益な意見をいただきましたことを感謝いたします。特に製塩設備を見学させていただきましたダイヤソルト崎戸工場の方々には重ねて感謝いたします。また、本プロジェクトのリーダーの井上先生はじめ他のサブテーマ担当者の方にもさまざまなアドバイスを頂きましたことを感謝いたします。また、研究の一部を担当していただきました本大学卒業生にも感謝致します。

参考文献

- [1] 竹本幹男, 大気さびの成長・破壊によるアコースティック・エミッション, 材料と環境, Vol.52, No.6 (2002) pp.256-261
- [2] (社)日本高圧力技術協会:AE 法による石油タンク底部の腐食損傷評価手法に関する技術指針, (HPIS G110TR-2005)
- [3] H. Yamada, Y. Mizutani, H. Nishino, M. Takemoto and K. Ono, "Source Location on Anisotropic Plates Using Lamb Wave", Proc. 42nd AEWG Meeting, USA, pp.15-16 (1999)
- [4] U.R Evans, Mechanism of rusting, Corrosion sci. Vol.9, No.11 (1969) pp.813-821
- [5] H. Cho, T. Naruse, T. Matsuo and M. Takemoto, "Development of novel optical fiber AE sensor with multi-sensing function", Key engineering materials, Vols. 321-323 (2006) pp.71-76
- [6] 高山雄大, 松尾卓摩, 長 秀雄, 周期性ノイズ低減機能を備えた光ファイバ AE 計測システムの開発, 日本非破壊検査協会平成 21 年度春季大会講演概要集 (2009,5), pp.23-24
- [7] 松尾卓摩, 長 秀雄, スペクトルサブトラクションを用いたノイズ環境下での AE 計測システムの開発, 非破壊検査, Vol.58. No.12 (2009), pp.549-555

Monitoring and Diagnosis of Local Corrosion at Salt Product Plants by an Optical Fiber AE System

Hideo CHO

Aoyama Gakuin University

Summary

In plants for salt production, crevice corrosion frequently occurred at flange connection even where high Ni-contained stainless steel is used due to use of high concentrated sea water in the plants. Crevice corrosion in the plants leads to not only leakage of process liquid but also generation of corrosion product or rust as contamination for products. However, crevice corrosion cannot be directly observed by a visual inspection without disassembling a pipe work. Therefore, this study aims to detect and monitor the initiation and progression of crevice corrosion occurred at an flange connection with an acoustic emission technique under continuous flowing condition and study correlation between acoustic emission parameter such as hit rate and frequency component of AE and corrosion progression. This study is composed of four sections. At first section, crevice corrosion under corrosion potential control was monitored by PZT type AE sensor to investigate possibility of AE monitoring for crevice corrosion. Many burst type AE waves were detected during testing. Most of AE source location agreed fairly with corrosion area. AE generation rate increased with increase of anode current. At second section, AE monitoring for crevice corrosion at a flange connection under continuous flowing condition was performed with artificial concentrated sea water which consist of 20 wt% of NaCl, 0.62 wt% of KCl, 2.5% MgCl₂ and 0.57% CaCl₂. AE was monitored with four PZT type AE sensors on distal surface of a flange. AE generation and turning artificial sea water red due to generation of rust were observed close to the same time. AE generation rate during testing equaled to 10 to 30 events / hour. Peak frequency of detected AE was shifted to higher up to 300 kHz with progression of corrosion. At third section, AE from crevice corrosion was monitored with a developed optical fiber AE monitoring system. This developed system can monitor AE for three flanges using by one optical fiber individually in which sensors with difference frequency responses was fabricated by winding an optical fiber on cylinders with different diameter. These sensors can detect AE from crevice corrosion at individual flange under continuous flowing test. AE generation rate correlated with degree of corrosion progression. As a result, it is found that AE method is a potential tool for monitoring crevice corrosion at a flange connection in salt product plant.

製塩環境における金属材料腐食挙動の多分割電極法を用いた計測

安住 和久

北海道大学工学研究科

概要 製塩装置は 100℃以上の高温と飽和 NaCl および MgCl₂ を含む水溶液中での過酷な腐食環境下で運転される。パイプラインを構成するフランジ部でのすきま腐食はその典型的な例である。本研究は、製塩装置の運転条件下におけるすきま腐食のモニタリング手法を開発することを目的としている。我々はすきま腐食の定量解析のために多分割電極法を開発し、100℃までの 5 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中における SUS316L、NAS64、NAS185N および NAS254N のすきま腐食測定に適用した。試料はこれらのステンレス鋼の 5 枚の板から構成され、それぞれ配線および絶縁された後エポキシ樹脂に積層して埋め込まれた。人工すきまを形成するために 5 枚の板を貫通する小さな穴がつけられた。これら 5 枚のステンレス板は個々のカップリング電流を測定するため電子回路に接続された。このシステムを用いることで、以下の成果を得た。(1) 5 枚のステンレス板に流れるカップリング電流のすきま深さ方向依存性を評価できた。(2) カップリング電流はステンレスの鋼種に依存した。例えば SUS316L のカップリング条件下におけるアノード/カソード分担状況は、浸漬時間、温度、溶存酸素濃度等に依存して変化した。カップリング電流分布の変化は、電極表面が腐食生成物で覆われて電荷移動反応が抑制されるためと説明された。一方、NAS64、NAS185N および NAS254N は、常にすきま外の電極がカソードを、すきま内の電極がアノードを分担した。(3) NAS64、NAS185N および NAS254N では、カップリング電流は浸漬初期に大きく、浸漬時間とともに減少し、NAS185N および NAS254N では nA オーダーまで小さくなった。しかしながら、この小さなカップリング電流はすきま内が腐食性環境となるにつれて増大する可能性があるため、シビアな腐食性のすきま環境を用いてより長期間にわたり計測することが望ましい。(4) SUS316L のカップリング電流と分布は溶存酸素濃度に依存して変化した。NAS64、NAS185N および NAS254N では溶存酸素濃度の影響は顕著ではなかった。また、以下の課題が明らかとなった。(5) 実際の製塩プラントでの腐食を模擬するためには、より腐食性の厳しい人工すきまを用いる必要がある。(6) MgCl₂ のすきま腐食挙動への影響を評価する必要がある。(7) 多分割電極システムを用いて製塩プラントのフランジ部すきま腐食モニタリングシステムを提案した。このシステムの実プラントへの適用に際しては、パイプラインにおける電流経路やノイズなどに関して検討を行う必要がある。

1. 研究の背景と目的

製塩工場では、海水をイオン交換膜による濃縮・分離、真空蒸発による濃縮、遠心脱水、乾燥などの過程を経て食塩を精製するが、こうしたプロセスを行うための製塩装置は、飽和に達する高塩化物イオン濃度、100℃以上の高温といった過酷な腐食環境に曝されるため、装置を構成する金属材料の腐食損傷が著しい。このため、耐食性の高い各種のステンレス鋼が用いられているが、条件の厳しいすきま部などでは、いわゆる高耐食ステンレス鋼や

さらに耐食性の高いスーパーステンレス鋼でも腐食が発生している。特にパイプラインを接続するフランジ部では、シール材を介してのすきま腐食が発生し、しばしばえぐれるような深い溶解跡が見られる。こうした腐食損傷は、装置寿命を縮めてプラントの運転コストを上昇させるのみならず、食品である塩製品の品質管理の観点からも極力避けなければならないため、腐食管理は重要な課題となる。

本研究は、申請者らが開発した多分割電極法^{1,2)}を用いて、高温・高塩濃度環境である製塩装置内部環境中に

おける各種ステンレス鋼の耐すきま腐食性を測定評価することを目的とした。3年間の研究期間内に行った課題は以下の通りである。(1)高温/高塩化物イオン濃度の製塩環境を模擬した電気化学セルの構築 (2)多分割電極測定装置の構築 (3)汎用ステンレス鋼(SUS316L)、高耐食ステンレス鋼(NAS64)、スーパーステンレス鋼(NAS185N, NAS254N)を積層させたモデルすきま電極の構築 (4)常温~100°C、飽和塩濃度環境における各試料のすきま内腐食モニタリングの実施 (5)各試料のすきま深さ方向のガルバニック・カップリング電流分布およびその経時変化測定 (6)すきま腐食挙動の溶存酸素濃度依存性 (7)多分割電極法を応用した多チャンネル同時分極特性測定装置の開発とすきま腐食への応用 (8)製塩プラント実機におけるすきま腐食モニタリング法の検討。

以下にその概要を報告する。

2. 研究方法

図1に本研究で用いた多分割電極法の原理を示す。一般にすきま腐食系では、すきま内部での酸素の消費・枯渇に続き、 Fe^{2+} イオンの水和と H^+ 生成による酸性化、 Cl^- イオンの濃縮などによりすきま外よりも過酷な腐食環境となり、すきま内部がアノード、外部がカソードとなるガルバニック対を形成することで腐食が加速することが知られている(図1a)。通常は微小な面積のすきま内部に対してすきま外部の面積は格段に大きいため、すきま内部にアノード電流が集中して深刻な腐食損失をもたらす。このような不均一腐食系の腐食速度分布の定量評価は、試料を

単一電極として扱う一般的な電気化学計測では困難である。著者が開発した多分割電極法では、腐食系の金属試料を複数に分割し、個別電極として扱うことにより、それぞれの電極間に流れるカップリング電流あるいは浸漬電位の測定を可能としている。筆者らはこの手法を用いて、鉄鋼溶接部の腐食速度分布および犠牲防食寿命予測、亜鉛めっき鋼板端面の大气腐食モニタリング、すきま腐食系での腐食速度分布解析等に活用してきた^{1,2)}。本研究では、人工すきまを形成した金属材料を、すきま内外の電極に分割することで、すきま外とすきま内部の深さ方向におけるカップリング電流分布を定量的に把握できる。この目的のため、分割した各電極を外部のオペアンプに接続し(仮想接地状態)、電極電位を等しく保った状態で各電極で流れるカップリング電流を個別に計測する(図1b, カップリング状態)。この状態は、いわゆる無抵抗電流計を各電極に順次接続して電流計測することと同様に考えることができる。また各電極の相互接続を切断することで個々の電極の開回路電位を計測することもできる(図1c, 自然浸漬状態)。本研究においては、この2つの状態を交互に切り替えて測定した。

実際に作製した装置の回路図を図2に示す。回路は、試料相互の接続状態を変更するための低抵抗 Photo-MOS リレー、仮想接地状態におけるカップリング電流を電圧に変換するオペアンプ、参照電極電位、酸素濃度系、温度などのアナログ電圧を受けるためのバッファ・オペアンプ、これらのアナログ量をデジタル量に変換するための16 bit A/D コンバータ、リレー制御と試料温度制御のため

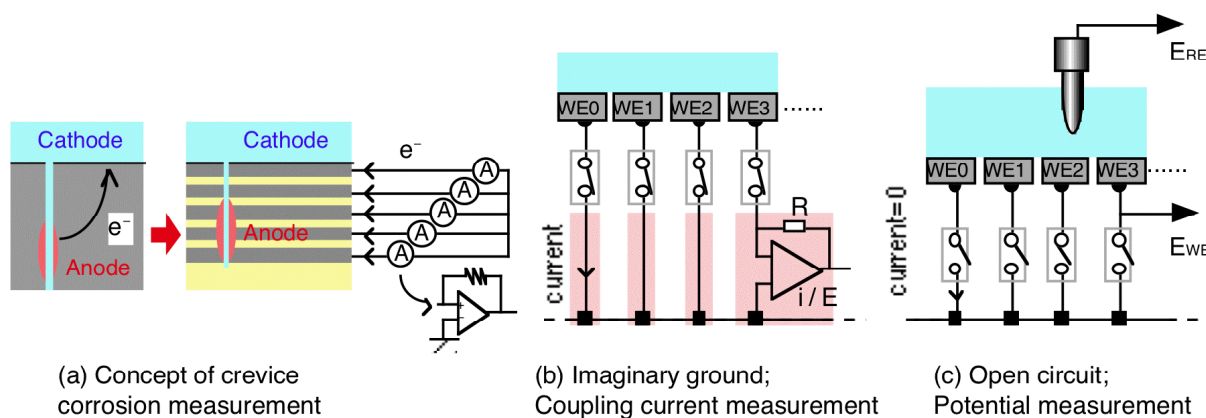


図1. (a)多分割電極法によるすきま腐食計測の原理 (b)仮想接地状態でのカップリング電流計測 (c)開回路状態での電位計測

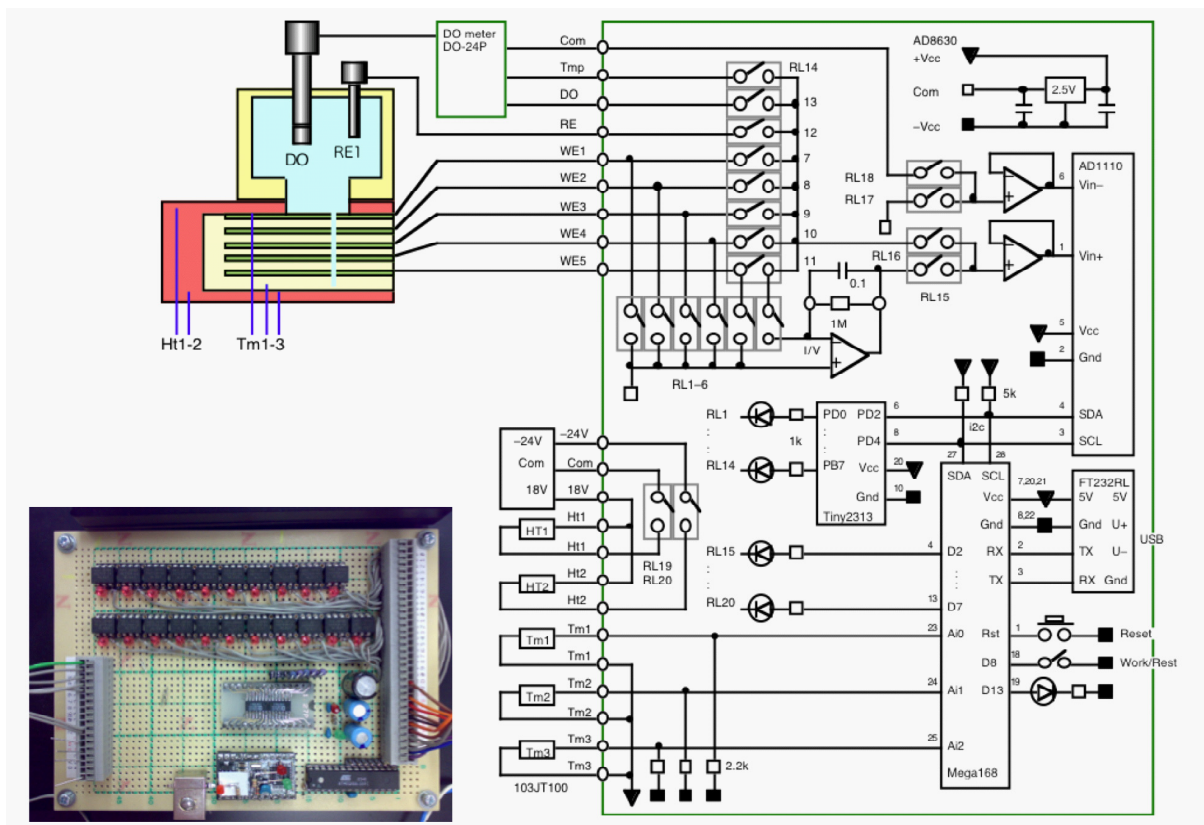


図2. 作製した多分割電極装置の回路図

の2つのマイクロコントローラ (Atmel 社製 Atmega168, ファームウェア作製は Arduino-IDE 使用, i2c 接続されたスレーブコントローラとして Atmel 社製 Attiny2313, ファームウェア作製は Bascom-AVR 使用)、マイクロコントローラとシリアル接続して装置全体の計測制御を行うパーソナルコンピュータ (制御ソフトは IgorPro 使用) から構成される。装置は 10 分割した試料まで対応できるが、ここでは 5 ch のみ使用している。

人工すきまを有するステンレス試料の写真を図 3 に示す。本研究で使用したステンレス鋼は日本冶金 (株) から提供を受けたもので、これらの試料を含む各種ステンレス鋼の組成を表 1 に示す。このうち本研究では SUS316L、NAS64、NAS185N、NAS254N を使用した。50×30×2 mm のサイズの同一種試料 5 枚を 1 mm の間隔でエポキシ樹脂に埋め込み、全試料板を貫通する直径 1 mm または 1.5 mm の孔を 8 個開け、1つの孔について 1 回の浸漬実験を行った。貫通孔の孔径が異なるのは、スーパーステンレス鋼が非常に堅く、細径のドリルが使えなかったためである。またこれ以外に NAS354N 試料の作製を試みたが、

この試料は極めて堅く機械加工ができなかったために使用を断念した。各試料は樹脂埋めの前にスポットウェルダで配線を施し、試料/樹脂間のすきま腐食を防ぐためカチオン電着塗装を施した。試料番号は、表面から順に WE1~WE5 とした。孔内における溶液の自由な流通を防ぎ、かつ電極相互間のイオン電流を確保するため、実験時は孔内に濾過紙 (アドバンテック社製 NA-10) を加工して入れた。製塩装置内の状況をシミュレートするために、試料温度を 100°C 程度まで上げる必要があるが、高温による装置全体の損傷を防ぐために、試料のみを加熱する構造とした。このために、試料の周囲を覆うクレードル型のシリコーンゴム・ヒータを作製した。これはシリコーンゴムシートにニクロム線を縫い付け、両面から厚手のシリコーンゴムシートをシリコーンシーラントで接着したもので、試料に密着するような形状とした。シリコーンゴム・ヒーターおよび試料樹脂の内部に極薄型のサーミスタ温度センサを複数配置し、自作の温度コントローラと直流電源を用いて温度制御を行った。一般的な温度コントローラと交流電源を用いなかったのは、ヒーターに商用電源を通電すると

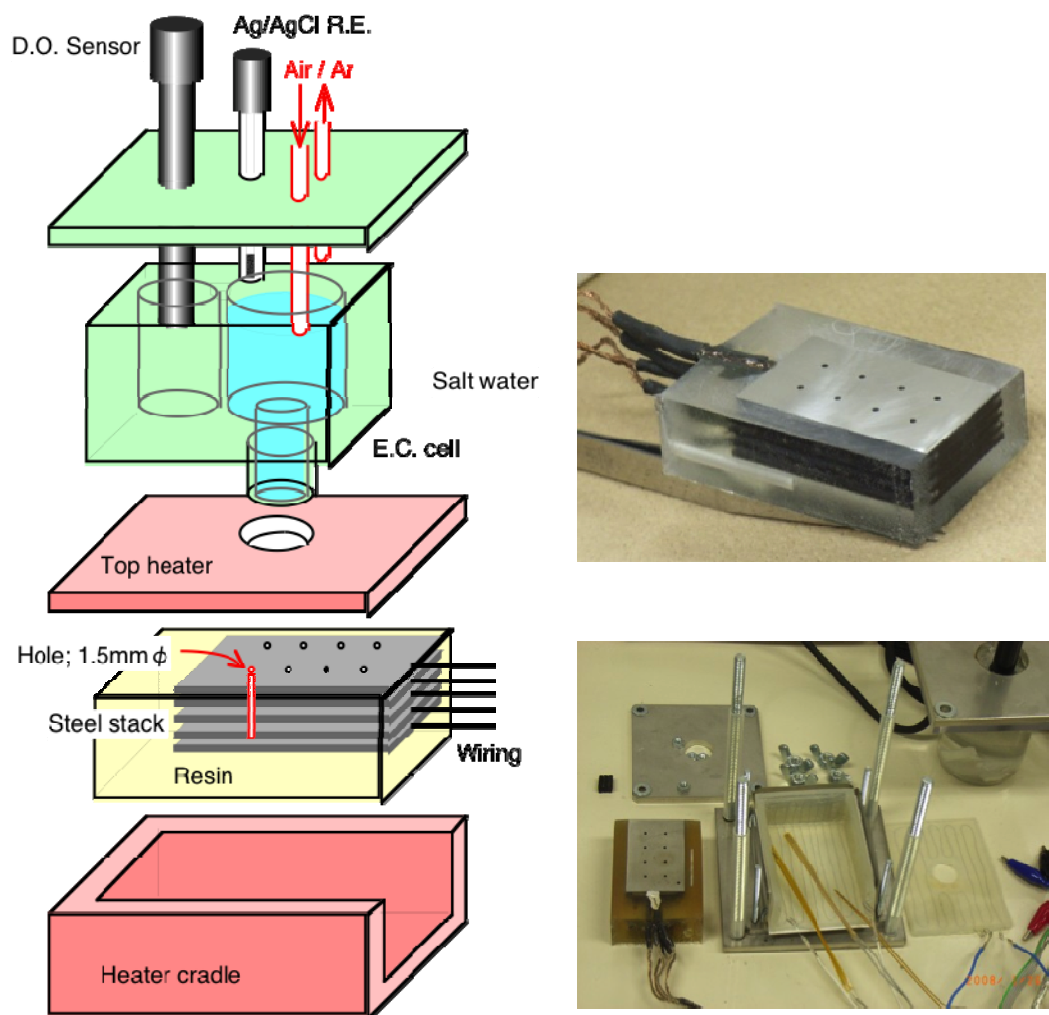


図3. (左) 試料および電気化学セルの構造と配置 (右) 試料の組立の様子

表 1. 典型的なステンレス鋼の分類(日本冶金(株)提供)と使用したステンレス鋼(赤色)

区分	鋼種	JIS鋼種	UNS No.	組成	PRE
汎用 ステンレス鋼	SUS304	SUS304	S30400	18Cr-8Ni	18
	SUS316L	SUS316L	S31603	17Cr-12Ni-2Mo	24
高耐食 ステンレス鋼	NAS155N	-	S31727	18Cr-15Ni-4Mo-3Cu-0.15N	34
	NAS64	SUS329J4L	S32506	25Cr-6Ni-3.3Mo-0.15N	39
スーパー ステンレス鋼	NAS185N	-	S31254	20Cr-18Ni-6Mo-0.8Cu-0.2N	44
	NAS254N	SUS836L	S32053	23Cr-25Ni-5.5Mo-0.2N	45
	NAS254NM	-	N08367	21Cr-25Ni-6.1Mo-0.2N	45
	NAS255NM	-	N08926	20Cr-25Ni-6.1Mo-0.8Cu-0.2N	44
	NAS354N	-	N08354	23Cr-35Ni-7.5Mo-0.2N	52

大きなノイズが発生して測定に障害を与えるためである。

図3にセルの構造および試料との配置図を示す。電気化学セルは透明の亚克力製で、試料上面の孔の開いている位置にセル下面開口部(直径 12 mm ϕ)を配置した。セルの蓋には Ar ガスまたは空気を導入および排気するためのガラス管、Ag/AgCl 参照電極を取り付けた塩橋、溶存酸素計(東亜 DKK 社製 DO-24P 型)用のセンサ(同 OE-470BA 型, ポーラログラフ式センサー)を取り付けた。試料電極電位は、10nm オーダーの多孔質シリカガラスであるバイコールチップを先端に埋め込んだガラス管内に Ag/AgCl 参照電極と飽和 KCl を封入したものをを用いた。ガス導入にはマイクロチューブポンプを用いた。溶存酸素センサー先端部には酸素透過性プラスチック膜があるが、先端部からの内部電解質(腐食性の亜硫酸イオン含む)の漏出が確認されたため、試料を浸漬している溶液室とは独立した気相の流通がある別の部屋に配置した。試料温度は最大 100°C になるが、センサーおよびセルそのものが高温とならないようにセル上部を外部からファンで冷却した。試料温度が 80°C のとき、セル中の溶液上部の温度は約 40°C であった。試料温度を常温から 100°C の間で変

えながら、開回路状態(200 s)と仮想接地状態(1,800 s)を繰り返し交互に切り替え、カップリング電流、開回路電位のほか、試料および溶液の温度、溶存酸素も同時に記録した。水溶液は 5 mol dm⁻³ NaCl 水溶液を用いた。

3. 研究結果

3.1 非脱気下における各種ステンレス鋼の試験結果

図4に、Ar ガスでバブリングしない状態の NaCl 水溶液に SUS316L を浸漬し、すきま内外の試料同士を相互接続したカップリング状態での各電極のカップリング電流(I)と浸漬電位(E_{im})、試料同士の相互接続を切断した状態における各電極の開回路電位差(ΔE_{oc} , 最表面の WE1 を基準 = 0 V としている)の測定結果を示す。試料温度は常温から 60°C、80°C、100°C と階段状に昇温/降温するサイクルを 4~5 回繰り返し、この間にカップリング状態を 900 s、自然浸漬状態を 100 s ずつ交互に切り替えた。なお、図中には複数の温度(T)が示してあるが、これらはヒーター温度、樹脂埋めした試料の内部温度、DO センサの温度である。電流および電位のデータには、高温時の腐食反応による大きなノイズのほか、カップリング状態と開回路

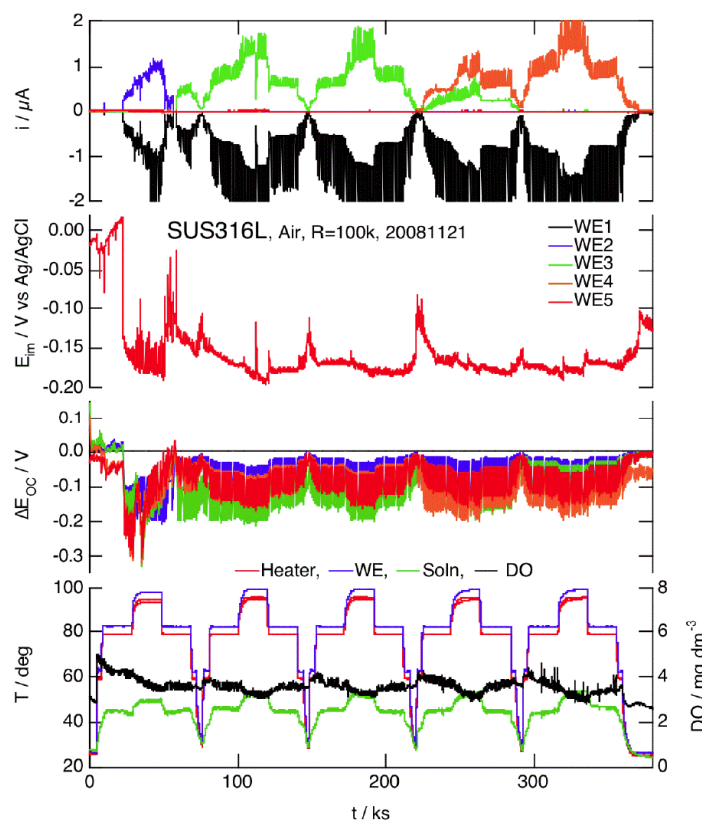


図4. 非脱気下での SUS316L のすきま腐食試験結果

状態を切り替える際のスパイク状のノイズが含まれるため、特徴を把握しやすくするため以下のデータ処理によりこれらノイズの除去を行った。(1) i および E_{im} は測定モード切替えの際のスパイクノイズを除去した上でスムージング処理を行った。(2) ΔE_{oc} はカップリング状態から開回路状態へ遷移後 100 s 後の値のみをプロットした。以上の処理を図4のデータに施した結果を図5に示す。

図5では、初回の温度サイクルにおいて、60°Cからカップリング電流が顕著になり、100°Cまで上昇させた際にカップリング電流はさらに増加した。2回目以降の温度サイクルでは、常温からカップリング電流が流れている。従って、初回の温度サイクルにおいて試料温度を高温にすることですきま腐食が活性化されたと考えることができる。各温度サイクルにおいては、すきま外の WE1 がカソード、すきま内部のいずれかの試料がアノードとなった。試料がアノードを分担する順番はすきま開口部から奥部に向かって

いるため、この実験ではすきま内部に水溶液が徐々に浸透している様子が反映していると推定される。SUS316L に関しては数回測定したが、他の高耐食性ステンレス鋼と比較してアノード/カソードを分担する試料が入れ替わりやすく、分担状況の再現性が低かった。特にすきま外の WE1 が必ずしもカソードを分担するとは限らなかった。この原因は個々の SUS316L 上で腐食速度すなわちアノード反応速度が大きく、同一試料上で進行しているカソード反応速度との比率が容易に変化するために、試料間のカップリング分担が入れ替わるものと思われる。実験後の SUS316L 試料表面およびすきま内部では赤色のサビが見られ、特にすきま内部の腐食量は大きかった。試料全体の浸漬電位 E_{im} は 30 ks 以降安定に腐食が進行する状態では -0.15 V 前後となった。また各電極を開回路状態に切り替えてから 100 s 後に測定された各試料の浸漬電位差 ΔE_{oc} は、アノード分担している試料の電位がカ

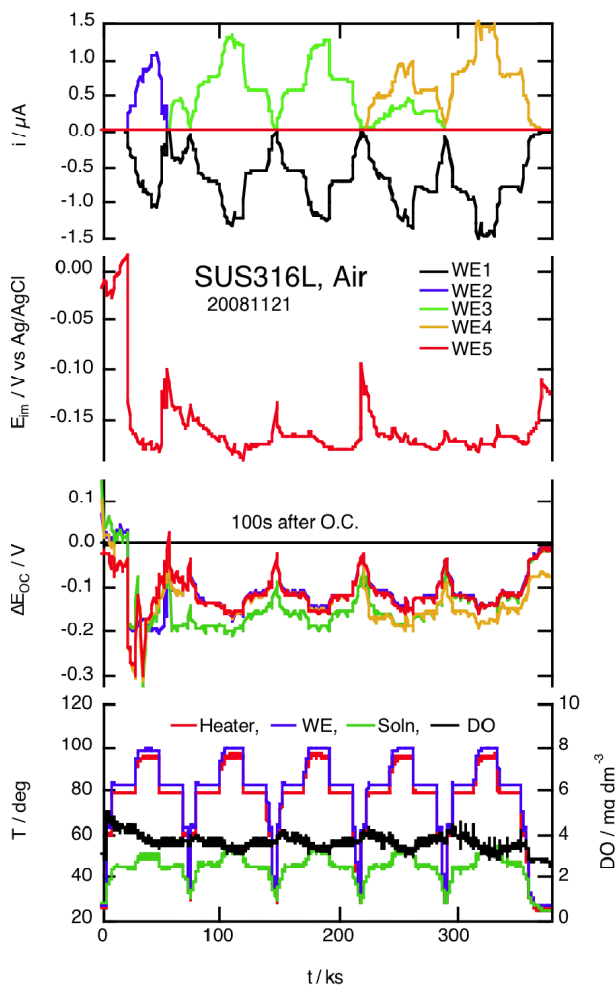


図5. 非脱気下での SUS316L のすきま腐食試験結果

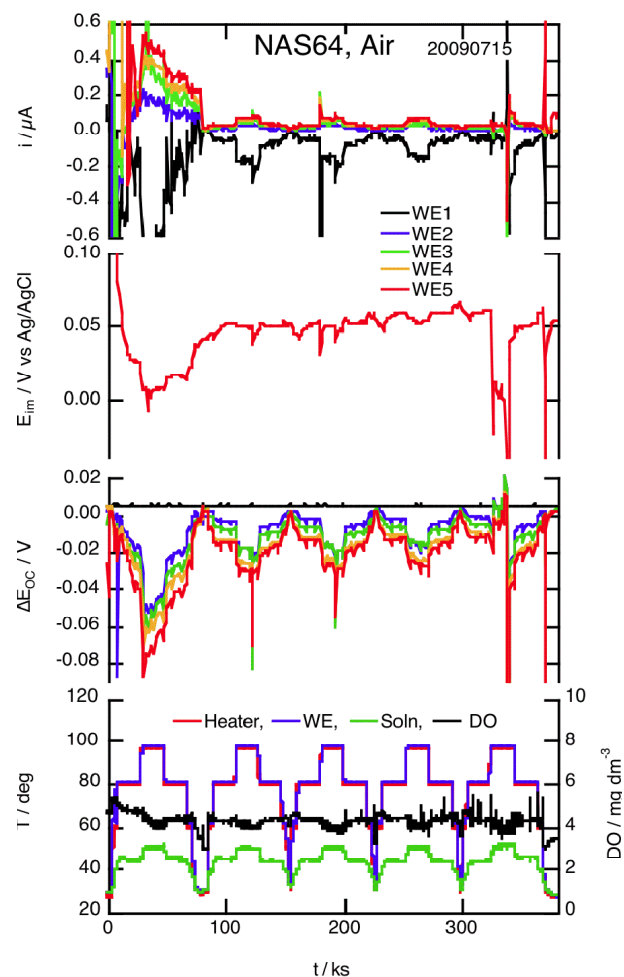


図6. 同 NAS64 のすきま腐食試験結果

ソード分担試料(WE1)よりも卑側へのずれが大きいことがわかった。これは、カップリング状態における各電極面の分極状態が反映したものである。なお、同様の実験条件で溶存酸素を低減させた系では、腐食速度がかなり低減した。

図6は脱気していないNAS64の結果である。1回目の温度サイクルではカップリング電流が大きい、2回目以降でアノード/カソード分担状況は安定し、ほとんどの期間でWE1がカソードを分担し、またアノード電流はすきま奥側の試料ほど大きかった。カップリング電流の値はSUS316Lより小さく、温度が高いほど大きかった。また ΔE_{OC} の値はSUS316Lよりも1桁ほど小さく、腐食反応速度が小さいことに対応している。実験後に人工すきま内部に充填した濾紙片を引き抜いたところ、すきま奥部の試料位置において僅かにさびの堆積が見られた。

SUS316LとNAS64のすきま腐食部におけるカップリング状況は図7のように表される。汎用ステンレス鋼SUS316Lはすきま内外ともに腐食速度が大きい、すきま内外でのカップリング状況は各電極上でのアノード/カソード電流の割合によって変わる。測定毎の分担状態の再現性が低いことから、腐食生成物の蓄積やすきま形成条件により個々の電極上でアノード/カソードの優勢反応が入れ替わっていることになる。これに対して高耐食ステンレス鋼NAS64、および後で示すスーパーステンレス鋼では、すきま外部のカソード分担とすきま内部でのアノード分担が明瞭であり、また分担電流そのものが浸漬時間(温度サイクル数)の増加とともに減少する傾向を示した。

図8は脱気していない状態で測定されたスーパーステンレス鋼NAS185Nの結果である。アノード/カソード分担状況はNAS64とほぼ同様であったが、100°Cで最もアノード電流が大きい試料が奥部から2つ目のWE4であること、また常温においてすきま最奥部のWE5試料のアノード電流が大きくなり、他の試料がカソードを分担するなど、相違点も見られた。これらの点に関して検討を行うために時間軸を拡大したものを図8(右)に示した。25°Cにおいては最奥部のWE5が大きなアノード電流を示し、他の電極がカソードを分担した。これに対して100°Cでは、すきま外のWE1のみがカソードを分担し、すきま内部の電極は全てアノードを分担した。この状況を図9に示す。温度による

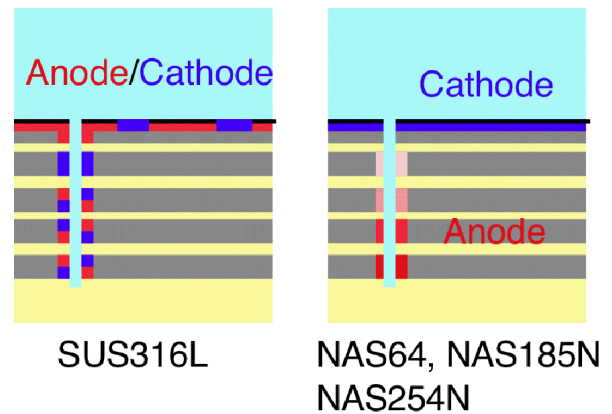


図7. 各種ステンレス鋼のすきま内外でのアノード(赤)/カソード(青)カップリングの分担状態

このようなカップリング状態の変化の原因は次のように推定される。25°Cでは溶存酸素濃度がいくぶん高く、また各電極上での腐食速度も小さいため、溶存酸素がすきま内部に進入してカソード還元反応の分担を可能とする。面積の大きなWE1とすきま内のWE2~4におけるカソード電流が同程度なのは、すきま内部の電極表面が、前サイクルの高温における腐食溶解反応で活性化状態となっているためと推定される。これらのカソード電流は全て最奥部のWE5とカップリングする。80°Cにおいては、すきま内部の全ての電極で腐食溶解反応が活性化するため、すきま内部に進入した溶存酸素は直ちに消費され、外部にはアノード電流しか現れない。これらのアノード反応とバランスするため、電極電位全体が卑側にシフトし、すきま外のWE1における溶存酸素カソード反応が加速される。しかしながら、常にこのような分担電流が見られるわけではなく、積層電極に開けた孔に濾紙を詰めて形成された人工すきまの状態、すなわち空隙率やすきま間隔、溶液・溶存酸素の移動のしやすさに分担状況が依存している印象を受ける。すなわちカップリング電流の分担状態は、温度や溶存酸素の供給状況のほかにもすきまの形態にも影響される。

図10にNAS254Nの結果を示す。第1サイクル時のカップリング電流は他の鋼種よりも大きかったが、電流値は温度サイクルとともに減少し、4回目のサイクル以降では温度による変化はほとんど見られなくなった。5サイクル目ではすきま外のWE1がカソードを、すきま内奥部のWE4~5がアノードを分担し、電流の大きさは温度によらず10

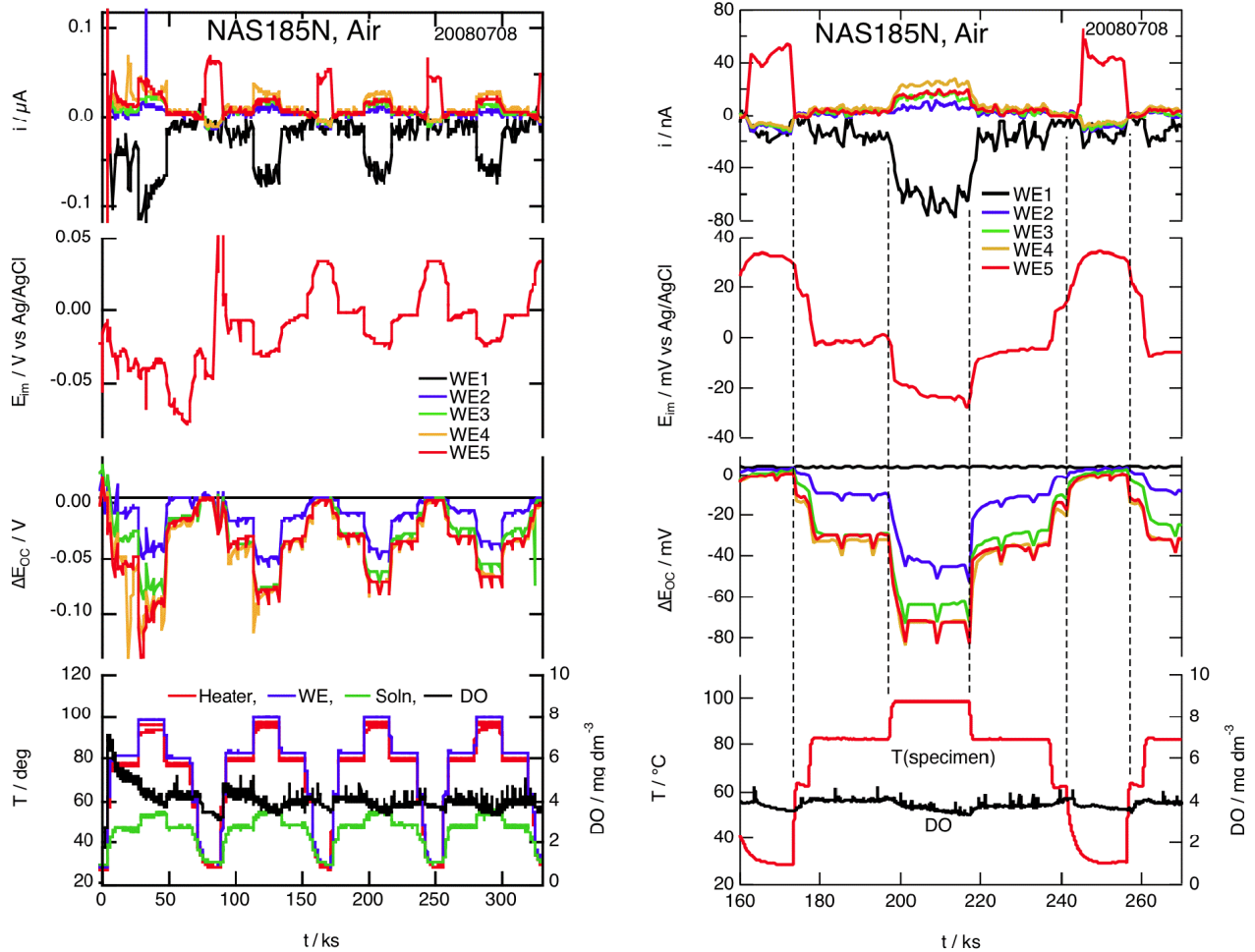


図8. (左)非脱気下での NAS185N のすきま腐食試験結果 (右)時間軸拡大図

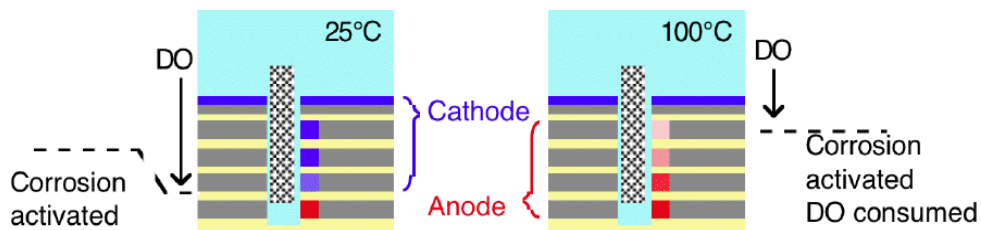


図9. 図8の結果の温度によるカップリング状況の推定図

nA 前後であった。これらの傾向は、同じスーパーステンレス鋼である NAS185N よりも明瞭であった。このことから、スーパーステンレス鋼、特に NAS254N は初期に表面の鉄の溶解反応が進み、クロム酸化物主体の耐食性の極めて高い表面酸化皮膜が形成され、すきま内部においても腐食速度が極めて小さくなるものと考えられる。実験後の目視検査でも、腐食生成物は確認できなかった。

以上見たように、脱気していない飽和 NaCl 水溶液中で温度サイクル試験を行った結果、汎用ステンレス鋼、高耐食性ステンレス鋼、スーパーステンレス鋼の順に耐食性が高くなること、またすきま内外におけるカップリング電流の分担状況および温度依存性が異なることが確認できた。ここで示した結果は比較的短時間浸漬の結果であり、スーパーステンレス鋼では腐食は目視できなかった。しかし実

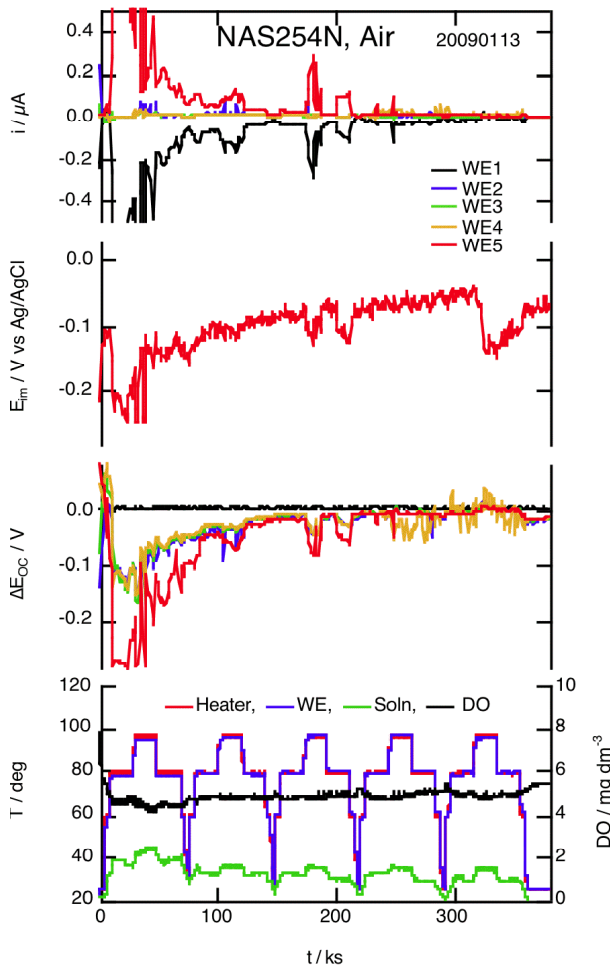


図10. 図8の結果の温度による NAS254N のすきま腐食試験結果

際には 100°Cですきま内部でのカップリングアノード電流が観察されていることから、長時間浸漬実験後ではさびの蓄積が予想される。このことを確認するためには、高耐食性ステンレス鋼およびスーパーステンレス鋼に関してはさらに長時間浸漬実験を実施する必要がある。ただしここで実施した飽和 NaCl を用いた高温浸漬実験では、塩の滲みだしやこれによる装置の腐食損傷なども見られた。そこで、後述するように、長時間浸漬実験のためには専用の電気化学セルを別途設計して実験を行ったが、現状では有意の実験結果が得られていない。

3. 2 溶存酸素濃度の影響

カップリング電流の大きさや腐食挙動がカソード反応に対応する溶存酸素濃度 (DO) に依存することは明らかである。従って、人工すきまにおけるアノード/カソードカップリング電流の分布状況と DO 値との関係を定量的に把

握することは、腐食速度の予測の観点からも重要である。ここでは、電気化学セルに Ar ガスと空気を交互に導入することで DO 値を変化させ、カップリング電流分布に対する影響を調べた。

図11は SUS316L を浸漬後直ちに温度 80°C に昇温するとともに、Ar ガスおよび空気を通気して DO 値を変化させた際のカップリング電流分布の変化を測定した例である。左右の図でガスの流通状況、すなわち DO 値の変化が異なっている。図11(左)では、初期に酸素がある状態から徐々に DO 値を降下させた場合で、DO 値の降下も不十分である。初期に大きなカップリング電流が流れ、すきま外の WE1 でアノード、すきま内部でカソード電流を示した。腐食初期にすきま内部でカソード電流が流れるのはすきま内部での酸素還元に伴うアルカリ化によって説明され、すきま内部の溶存酸素が枯渇するとアノードに移行する²⁾。カップリング電流は 25 ks 付近で急激に低下し、それ以降はすきま開口部側の試料でカソード、すきま奥部でアノード電流を示した。このカップリング電流の低下は DO 値の低下と、すきま外電極 WE1 への腐食生成物の堆積による電荷移動速度低下の両方の要因が考えられるが、70 ks 以後に DO 値を再び増加させた際、最表面の WE1 ではなく WE2 上で溶存酸素還元によるカソード電流が増加していることから、最表面の WE1 は安定な腐食生成物に覆われて反応抵抗が増加したため酸素還元が効率的に進行せず、一方すきま内部で最も開口部に近く、かつ腐食生成物による被覆が少ない WE2 上で溶存酸素が優先的に還元されたと推察される。

これに対し図11(右)では、あらかじめ DO 値を下げた状態で昇温を行った結果で、初期のカップリング電流は図11(左)と比較して1桁ほど小さく、DO 濃度が腐食反応に大きな影響を与えることが確認できる。この場合も 50 ks 付近でカップリング電流が小さくなり、DO 値が増加した後は再び増加している。なお試料表面およびすきま内部は赤色のサビで覆われていたが、図11(左)よりは被覆量が少なかった。そのため、DO 値増加後も WE1 上で電荷移動反応が可能であったため、WE1 が主に酸素還元カソード反応を分担したものと思われる。このように SUS316L の場合、腐食速度およびカップリング電流分布が表面状態に大きく依存し、また DO 値の管理がきわめて重要であることが確認できる。

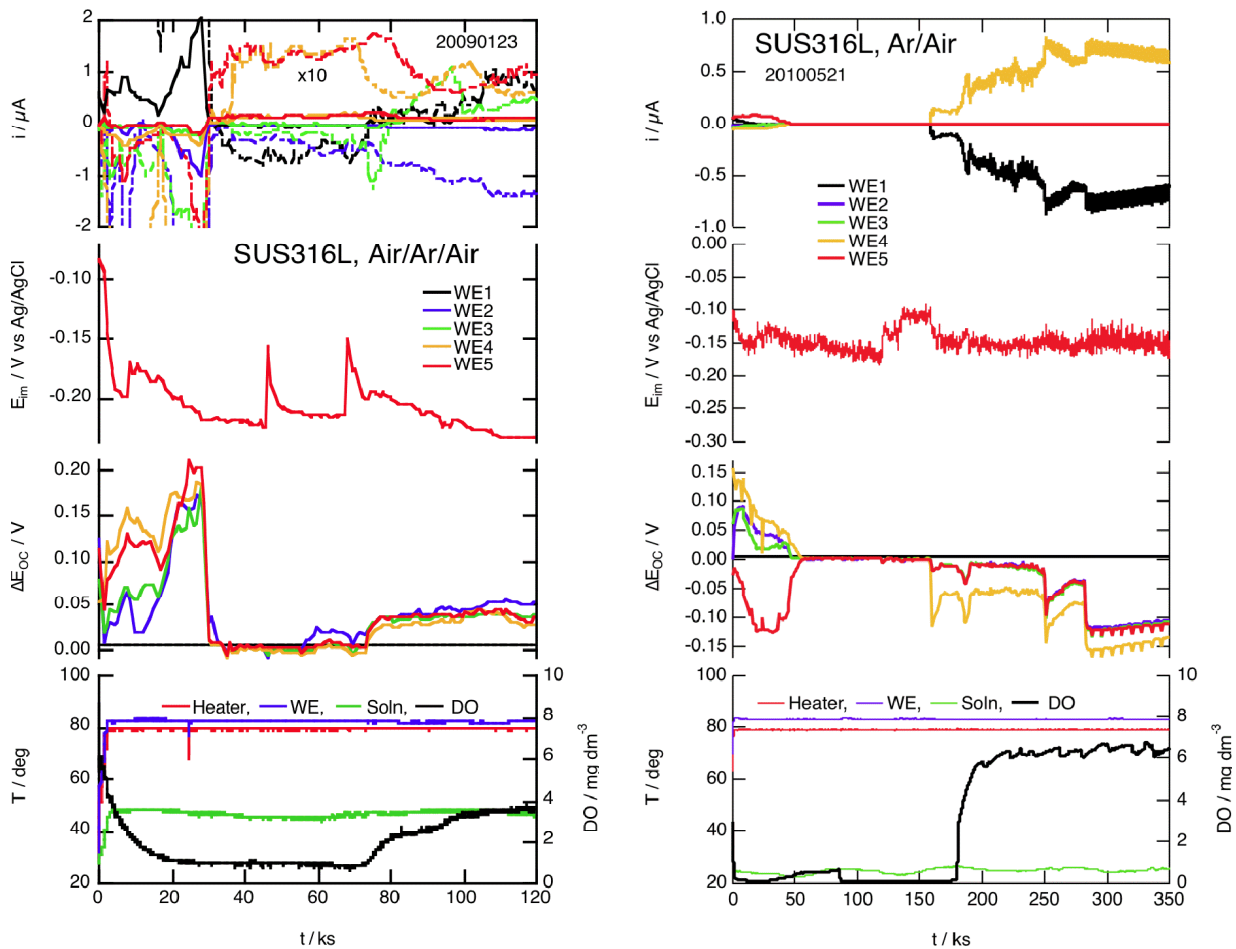


図11. Ar/Air バブリングにより溶存酸素濃度を変えた際の SUS316L すきま腐食試験結果の2例

図12にNAS64の結果を示す。図4と同様、初期のカップリング電流は大きいですが、その後比較的小さな値で安定した。このとき、表面側の WE1 と WE2 がカソードを、すきま内部の WE3～5 がアノードを分担した。270 ks 付近より DO 値を増加させた際、WE3 がアノードからカソードに遷移したが、酸素供給がもっとも優位である WE1 でのカップリング電流はあまり変化しないことから、腐食反応の律速過程が溶存酸素還元反応ではないことが示唆される。

図13に示した NAS185N の場合は、常に WE1 上でカソード電流が見られるが、90 ks 以降で Air 導入により DO 値が増加してもカソード電流は増加していない。このことから、NAS185N では NAS64 と同様に腐食反応が溶存酸素還元反応ではなくアノードで律速されていると推定される。

図14に示した NAS254N の結果もほぼ同様であるが、全体的にノイズが大きく、また他の鋼種よりもカップリング電流が時間とともに減少する速度が大きかった。

図13～14に示したスーパーステンレス鋼では、カップリング電流は初期に大きいですが、その後急速に減少し、一定時間後ではノイズレベル以下となりほとんど観察できなくなった。しかしながら長期間に渡る測定データを平均化することで、おおよその傾向がつかめる。

図15に、NAS185N および NAS254N についてほぼ定常状態となったカップリング電流を平均化処理した結果を示す。微小な電流のため、測定用アンプのオフセット値がずれているが、いずれもカップリング電流は 1 nA 以下であり、またすきま外 (WE1) がカソードを、すきま内 (WE2 - 5) がアノードを分担していること、特に NAS254N で、すきま奥部の試料がアノード分担電流が大きいことがわかる。なお、このようなカップリング電流の平均化処理を行っても、DO 値との間に相関は認められなかった。

3.3 銅添加の影響

水溶液中に微量の Cu が含まれるとすきま腐食が加速されるという報告がある。本研究において、スーパーステン

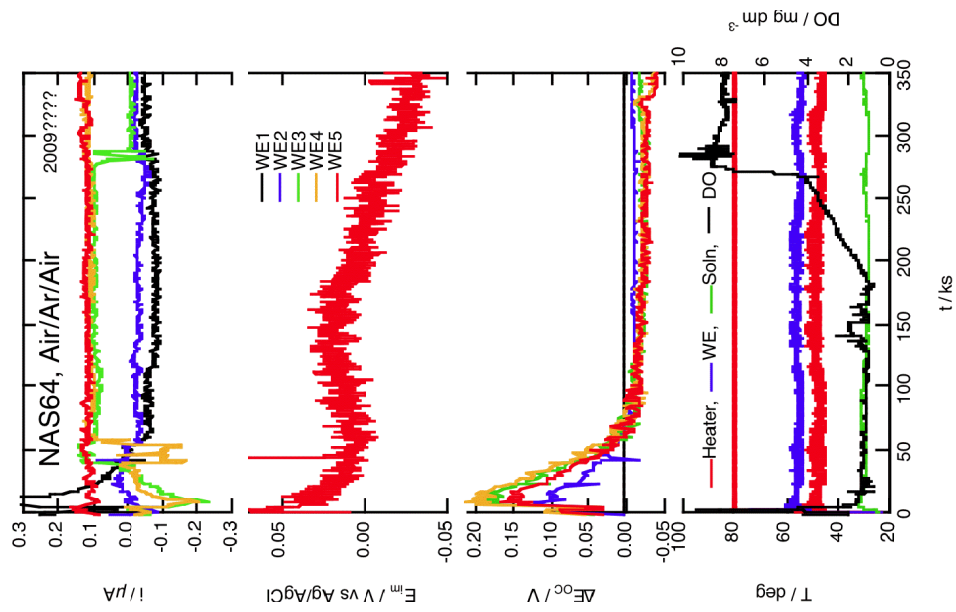


図12. Ar/Air バブリングにより溶存酸素濃度を変えた際の NAS64 のすぎま腐食試験結果

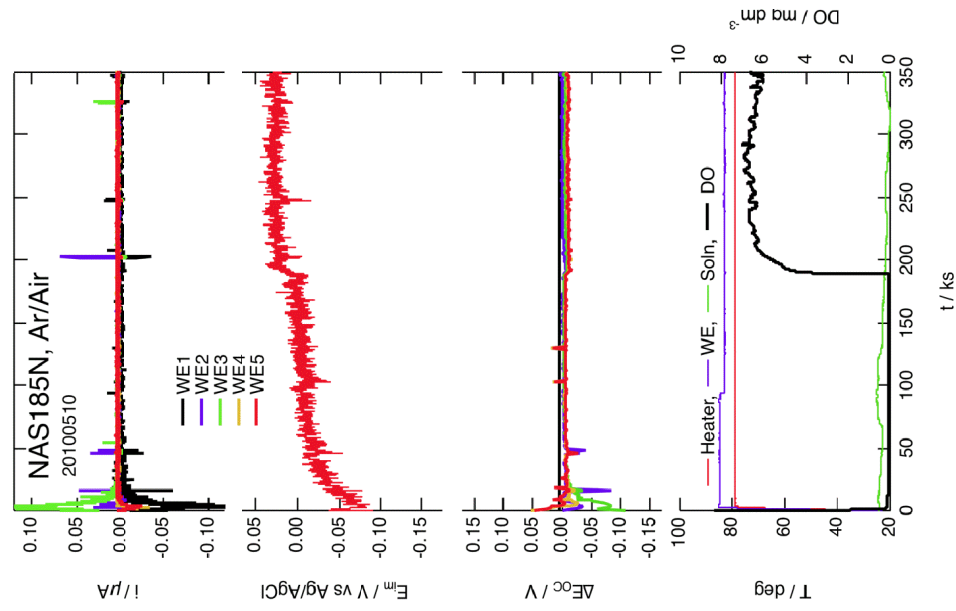


図13. Ar/Air バブリングにより溶存酸素濃度を変えた際の NAS185N のすぎま腐食試験結果

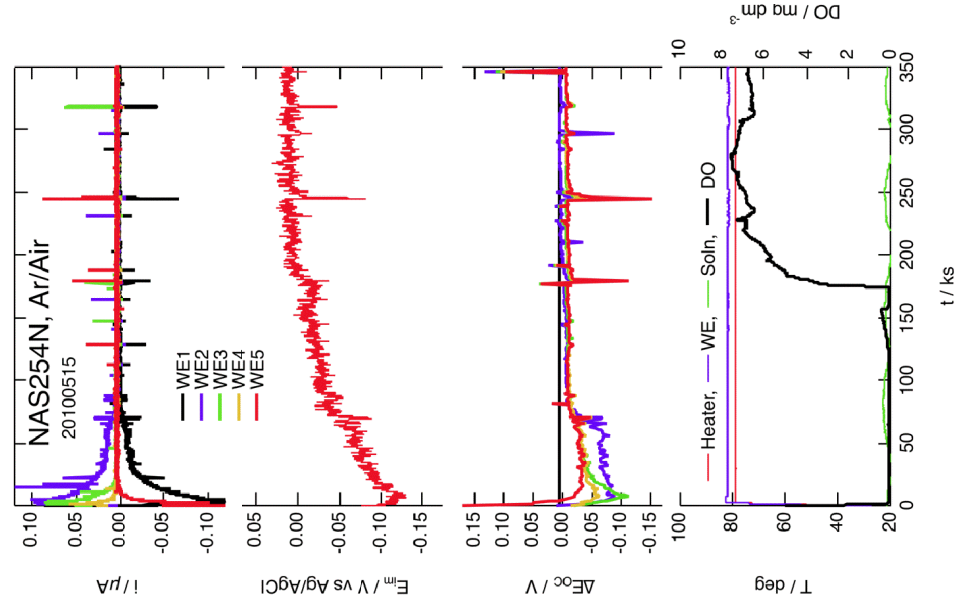


図14. Ar/Air バブリングにより溶存酸素濃度を変えた際の NAS254N のすぎま腐食試験結果

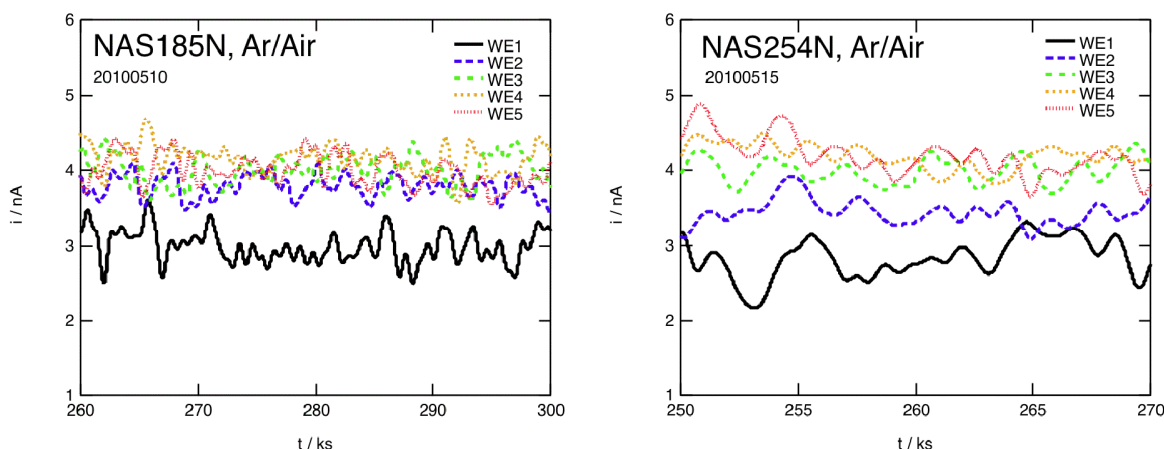


図15. 図13～14のカップリング電流軸を拡大し、スムージング処理したもの

レス鋼では初期の腐食進行後、すきま内外ともカップリング電流が大幅に低下したが、この時すきま内外の試料表面は不動態化していると考えられる。不動態皮膜の本質は、表面酸化物皮膜の化学的安定性(機械的強度も含む)であるが、もしすきま内外のカップリングが酸化物皮膜の低い電気伝導性によりもたらされるのであれば、すきま外の皮膜表面への銅(あるいは電導性銅酸化物)の析出によりカソード還元反応の電流パスが形成され、カップリングが復帰してすきま腐食が加速することが考えられる。このことを確かめるために、図13～14に示したスーパーステンレス鋼について、カップリング電流低下後に DO 値を上昇させた状態で、約 100 ppm の Cu^{2+} イオンを添加したが、カップリング電流の増加は検出されなかった。これに関しては、より長期間の測定、およびすきま条件の厳しい試料を用いて再度測定すべきと考えている。

3.4 すきま内外の同時分極特性計測の試み

上述の多分割電極法の測定では、全ての試料電位をカップリング電流の総和が 0 になる電位に保持したが、この電位は任意に設定することができる。すなわち、浸漬電位を中心に設定電位を掃引することで、個別電極の分極曲線を得ることができる。すきま内外の各電極の分極曲線や分極抵抗が測定できれば、すきま腐食系の研究およびモニタリングに有効である。そこで、図16に示した多チャンネル同時分極測定が可能な装置を試作した(なお、本実験装置のみ実験方法に示すと混乱するので、独立節として記した)。この回路は、図2の回路に分極のための対極とその駆動回路(ポテンシostat、図中 PS と表記した

オペアンプ)を追加している。この回路は通常のポテンシostatと同様に、基準電位(Com)と参照電極間の電位差が、設定電位(V_{in})と等しくなるように動作する。この系では複数の試料電極が同一電位に保持され、また個別に電流測定できることから、設定電位を掃引することで、複数電極の個別分極曲線が測定できる。本回路はデータ収集装置(DAQ, NI 社製 USB-6218)に接続し、AD 変換による電流・電位測定、DAC 出力からの電位掃引パターン発生などは DAQ 側で分担し、基板側は必要最低限の構成とした。ソフトウェアは LabView を用いて自作した。

この装置を用いて、多分割電極試料を 100℃の飽和 NaCl 水溶液に長期間浸漬しながら分極特性の経時変化測定を試みた。図17に、長期浸漬実験用の試料写真とセルの構造を示す。試料は NAS64 と NAS185 で、すきま内を想定した4つの小面積片とすきま外を想定した1つの試料をエポキシ樹脂に埋め込んだものである。すきま想定試料の表面にはガラス板を密着させ、さらに試料横に pH 試験紙を配置した。ここで用いた pH 試験紙(Macherey-Nagel 社製 pH-Fix 0.0-6.0)は、紙の繊維に pH 指示薬を化学結合させたもので、試薬の流出がほとんど無いという特徴を持つ。また複数の試験紙片で異なる発色をさせることで pH の分解能を上げている。ガラス板はシリコンシートですきま厚さを規定した上でチタン製ボルトで固定した。電解セルはパイレックスガラス製で、蓋部にヒーター、参照電極用液絡、温度センサ収納用ガラス管、水蒸気凝縮用ガラス管等を取り付け、底部にはスターラーを配置し、全体を断熱材で覆った。また正面には試料観察用ビデオ

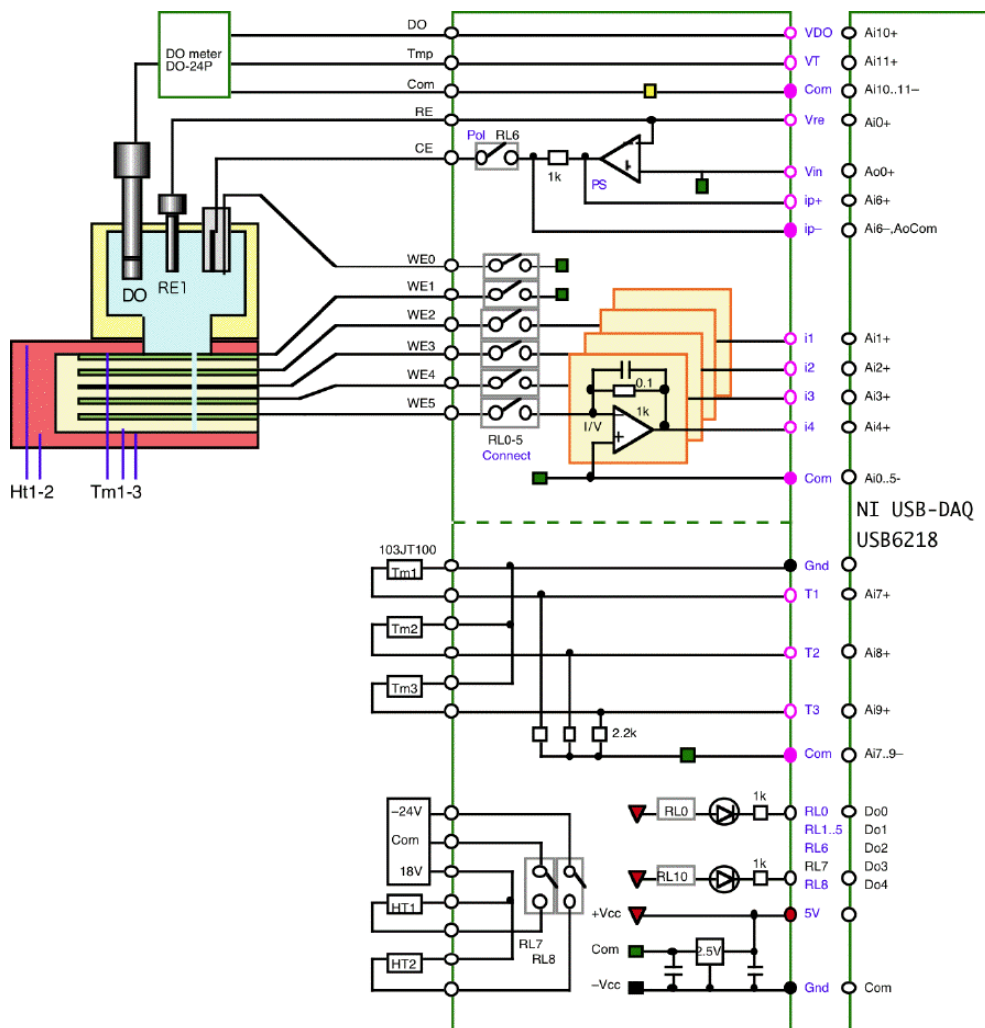


図16. 多チャンネル同時分極可能なカップリング電流測定兼分極装置の回路図

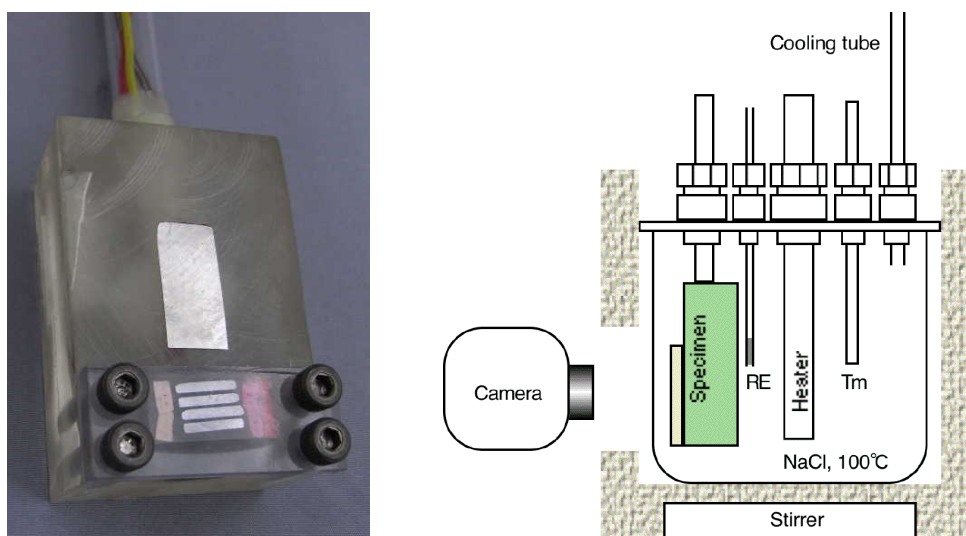


図17. 長期間浸漬用の試料(左)と電気化学セルの構造(右)

カメラを配置した。浸漬実験は大気開放条件で行った。実験中は徐々に水量が減少するので、蒸留水を適時追加した。

NAS185 試料を用いて 100°C、30 日間以上浸漬試験を行ったが、すきま内外でのカップリング電流はごくわずかで、腐食や pH 試験紙の変色も認められなかった。また適当な間隔で全試料の分極曲線測定を行ったが、試料毎の差異は見られなかった。すなわち、本試料ではすきまとしての条件が成立しなかったと考えられる。後述のように、本研究で用いた人工すきま環境は、おそらく実プラントのフランジ部よりマイルドなのではないかと考えられるので、今後はさらに厳しい人工すきま条件の試料を設計する必要がある。

4. 考 察

4.1 すきま腐食と鋼種の関係

図18に鋼種によるすきま腐食挙動を模式的にまとめた。汎用ステンレス鋼である SUS316L は、基本的に製塩装置環境ではそれほど耐食性が高くないため、各電極上で起こるアノード/カソード反応速度に応じてカップリング電流の極性が変わるが、すきま内外に関わらず腐食が進行す

ることに違いはない。腐食速度は DO 値に大きく影響される。表面をある程度腐食生成物が被覆すると、電荷移動反応が抑制されてカップリング電流が小さくなる。すきま外が腐食生成物で覆われてカソード反応が困難になり、すきま内部で溶解反応が持続する場合、すきま奥部でアノード溶解反応が、すきま入り口付近でカソード分担が起こることがある。この場合、すきま奥部が深くえぐれるような腐食形態になると考えられる。これに対して高耐食鋼およびスーパーステンレス鋼では浸漬初期の溶解反応により表面に耐食性皮膜が形成されて不働態化し、本研究で設定した程度のすきま環境ではすきま内部での激しい溶解反応は見られなかった。ただしすきま内でのアノード分担とすきま外でのカソード分担は確認できるので、すきま腐食条件は基本的に成立しており、すきま内条件によって溶解反応が加速されることになる。すきま内部の不働態/脱不働態化はすきま内条件に依存し、例えば脱酸素状態で長時間浸漬した図13～14の条件ではすきま内部も不働態化しているが、100°Cで保持された図8の条件ではすきま内部が十分不働態化しておらず、カップリング条件によってはアノード溶解電流が顕在化する。いずれにせよ過酷なすきま内部環境では脱不働態化してすきま腐食が進

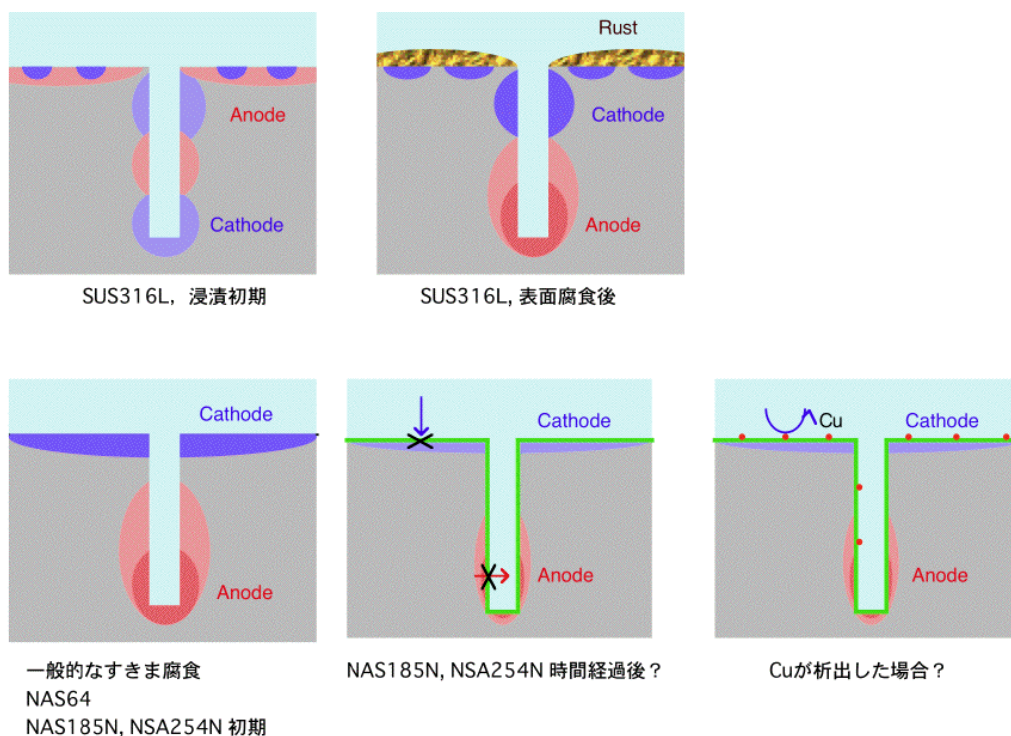


図18. 各種ステンレス鋼のすきま内外でのアノード(赤)/カソード(青)カップリングの分担状態

行すると考えられ、プラントなどの実用系ではその条件の見極めが重要である。またこの際すきま内部の pH が重要な因子となるが、現在のところすきま内部のような狭隙部微小環境の pH 計測には成功していない。また銅添加の影響も調べたが、今回の計測では影響評価ができなかった。

4.2 溶存酸素の影響

結果で示したように、常に腐食反応が進行する SUS316L の場合は溶存酸素の影響は極めて大きかったが、高耐食鋼、スーパーステンレス鋼となるにつれて溶存酸素の影響は小さくなり、むしろすきま内部環境の腐食性の強さが大きく影響する。従って、実機においては使用鋼種および想定される腐食の種類によって、DO 値管理やすきま内環境の評価・モニタリングを適切に選択する必要がある。

4.3 フランジ部のすきま腐食実機用モニタリング

以上見てきたように、SUS316L、NAS64 ではすきま腐食内外のカップリング電流計測ができたが、スーパーステンレス鋼では定常状態でのカップリング電流は 1 nA 程度である。これに対して各平板電極の孔内部の面積は $A = 2\pi rL = 2\pi(1.5 \text{ or } 2)2 = 10 \text{ or } 25 \text{ mm}^2$ 程度であるから、電流密度は $4 \sim 5 \text{ nA cm}^{-2}$ 程度となる。今回の試料でスーパーステンレス鋼のカップリング電流がきわめて小さかったのは、すきま部の形状・サイズ・浸漬時間が、すきま内部の酸性化が進行するのに不十分であったことによると考えられる。今回の人工すきまは、入手できた試料サイズの関係で深さ 10 mm 程度であり、またすきま内部の電極面積は小さいものであった。またすきま条件を確保するために

孔内に濾紙を充填した。これに対して現実のすきまは深さ、面積ともに大きく、またすきまは金属／シーリング間に形成されるためすきま内空間のアスペクト比が大きく、例えば酸性化が維持されやすい過酷な環境になると推定される。このようなすきま環境におけるスーパーステンレス鋼の腐食特性を評価するためには、現実の系が反映するような人工すきまを再検討する必要がある。

また、実機を想定したすきま腐食モニタリング手法も再検討を加えた。当初、**図19**(左)のようなモニタリング法を考案した。すなわち、すきま内部に複数の微小電極を組み込み、これら電極とすきま外部のフランジおよびパイプ間のカップリング電流計測を想定した。しかしながら、スーパーステンレス鋼の場合カップリング電流が非常に小さかったことから、電極面積を大きくする必要がある。このため、深さ方向の電極配置を断念し、すきま内と外の2つの電極だけを用いる方法を考案した(**図19**(右))。フランジ間に、フランジと同一材料・形状の薄板をシーリングと共に挟み、これをすきま内電極として、これ以外のパイプライン部材との間のカップリング電流をモニタリングする。すきま内電極の面積のほとんどはフランジ接触面にあり、またパイプライン部材の面積は巨大であるため、カップリングによるすきま内電極からのアノード電流が測定しやすいのではないかと推察される。また電極構造が簡単になる利点もある。しかしながら、実際の製塩プラントに本手法を適用した場合、フランジ間の絶縁状況やカップリング形成可能な範囲、パイプライン内の電流分布状態、プラントのノイズ状況など複雑かつ不明な点が多くあるので、適用においては事前に十分検討する必要がある(**図20**)。

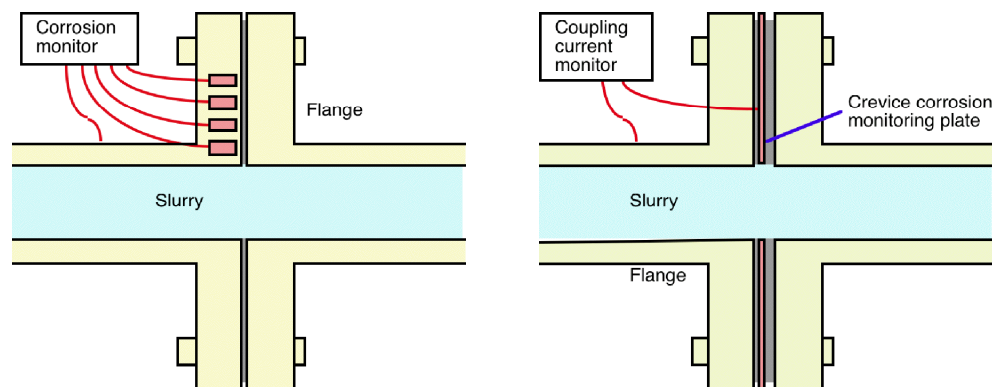


図19. フランジ部のすきま腐食モニタリング電極の構造

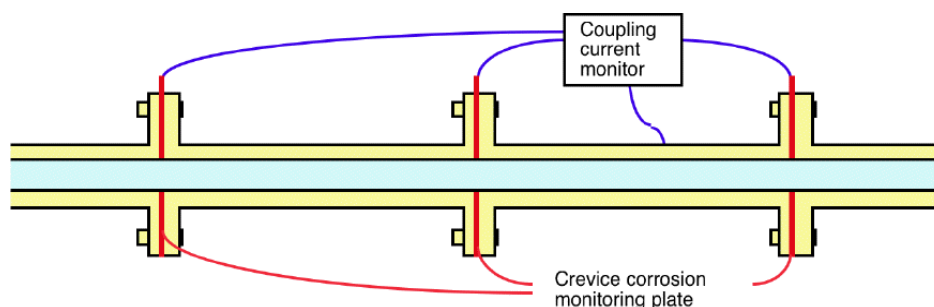


図20. プラントにおけるフランジ部すきま腐食モニタリングシステムの構成例

5. 今後の課題

これまでの研究成果から明らかとなった課題を以下にまとめると。

(1) 高耐食性のステンレス鋼のすきま腐食挙動は、すきま内部の腐食環境(すきまサイズ、形状、pH など)に影響される。従って、実機を反映した人工すきまの設計、およびすきま内環境の評価が重要となる。

(2) 本研究で使用した多分割電極法は製塩装置のすきま腐食解析に有効であることが示されたが、上述のように、実機を反映したより適切な人工すきまを用いて測定を行うべきである。

(3) 適切な人工すきまを規定した上で、すきま内環境での腐食進行速度、すきまの進展を測定評価あるいはシミュレートし、高耐食性の各種ステンレス鋼の鋼種による腐食挙動および速度を評価比較する必要がある。

(4) 本実験では飽和 NaCl 水溶液を用いたが、MgCl₂ の影響評価が未着手である。MgCl₂ は腐食を抑制または促進する効果があるとされ、特に濃縮時の効果は未解明である。

(5) 多分割電極法を実機フランジ部のすきま腐食モニタリングとして使用する可能性の検討。

6. 結論

高温・高塩化物イオン濃度に曝される製塩プラントに関して、特に腐食損傷の著しいすきま部の腐食を解析するために、多分割電極法を用いて鋼種、温度、溶存酸素濃度と人工すきま部のカップリング電流分布との関係を調べた。その結果、以下の点が明らかとなった。

(1) 製塩プラント環境を模擬した電気化学セルと多分割電極測定装置を用い、汎用ステンレス鋼 SUS316L、高耐食ステンレス鋼 NAS64、スーパーステンレス鋼 NSA185N

および NSA254N の常温～100℃ までの 5 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中におけるすきま深さ方向のガルバニック・カップリング電流分布を測定することができた。

(2) 鋼種によりアノード/カソード分担電流分布が異なり、SUS316L では表面とすきま内部で腐食が進行し、腐食進行の状況によってアノード/カソード分担が入れ替わった。これに対して NAS64、NAS185N、NAS254N では、最表面の電極が常にカソード電流を、すきま内部の電極がアノード電流を分担した。ただし、アノード/カソード面の境界は温度や酸素濃度等により移動した。

(3) 400 ks までの浸漬実験において、高耐食ステンレス鋼およびスーパーステンレス鋼のカップリング電流は初期には大きく、その後 nA オーダーまで小さくなった。減少の程度はスーパーステンレス鋼で顕著であった。しかしながら、すきま腐食の進展段階には至っていないため、より長期間にわたる測定を行うことが望ましい。

(4) SUS316L の腐食速度およびカップリング電流分布は溶存酸素濃度に影響を受けたが、高耐食ステンレス鋼およびスーパーステンレス鋼では影響は顕著ではなかった。

謝辞

本研究の遂行にご援助頂いた財団法人ソルト・サイエンス研究財団に謝意を表します。

文献

- 1) K. Fushimi, A. Naganuma, K. Azumi, Y. Kawahara, *Corrosion Science*, **50** (2008) 903-911
- 2) A. Naganuma, K. Fushimi, K. Azumi, H. Habazaki, H. Konno, *Corrosion Science*, **52** (2010) 1179-1186

Corrosion Monitoring of Metals Used in Salt Production Line Using Multiple Electrodes System

Kazuhisa Azumi

Labo. Advanced materials Science
Graduate school of Engineering, Hokkaido University

Summary

Saltery plant has been running under severely corrosive condition of aqueous solution saturated with sodium chloride and magnesium chloride at high temperature higher than 100°C. Crevice corrosion is one of serious problem found frequently between flanges in pipeline of the plant. The object of this study is therefore development of monitoring method for crevice corrosion under operation condition of the plant. For this purpose, we developed the multichannel electrode system and applied it to the artificial crevice corrosion of SUS316L, NAS64, NAS185N and NAS254N stainless steels immersed in 5 mol dm⁻³ NaCl solution at temperature up to 100°C. The specimen was constructed from five sheets of stainless steels to be wired, insulated, piled and embedded in epoxy resin. Small holes were made through five sheets to reproduce the crevice condition. These stainless sheets were connected to electronic circuit which enables measurement of galvanic coupling current on individual electrode under the coupling condition. Using this system, following results were obtained. (1) Distribution of coupling current as a function of crevice depth was evaluated for each stainless steels. (2) Coupling current distribution depends on kinds of stainless steel. For example, anodic or cathodic contribution in SUS316L crevice changed with immersion time, temperature, and concentration of dissolved oxygen. Transition of coupling current distribution was explained by the precipitation of corrosion product on the surface which suppresses charge transfer for, for example, reduction reaction of dissolved oxygen. On the other hand, for NAS64, NAS185N and NAS254N, the surface outside of the crevice always contributes as cathode and the surface in the crevice as anode. (3) For NAS64, NAS185N and NAS254N, the coupling current was large at the initial stage of immersion and then decreased down to in the order of nA for the case of NAS185N and NAS254N. However, this small coupling current may increase after development of corrosive condition in the crevice. Longer measurement for more severe crevice condition is thus desirable. (4) Dissolved oxygen affected the corrosion rate and coupling distribution for the case of SUS316L. For NAS64, NAS185N and NAS254N, however, DO value did not affect corrosion rate or coupling current distribution in the steady state condition. (5) For better simulation of practical saltery plant, severe crevice condition should be used as an artificial crevice. (6) Effect of NgCl_2 should be also evaluated. (7) Crevice corrosion monitoring system using the multichannel electrode system for practical saltery plant is proposed although some adaptation is necessary for, for example, complicated current path and large electric noise in the plant.

まとめ

井上 博之

大阪府立大学大学院工学研究科

本プロジェクトの主な成果を以下に列記する。

(1) 渡辺は、製塩装置に多用されているステンレス鋼、スーパーステンレス鋼ならびにニッケル基合金の、溶存酸素を含む環境中での塩化物水溶液中での応力腐食割れ発生マップを作成した。耐孔食性を示す指数である(PRE, Pitting Resistance Equivalent)が高いスーパーステンレス鋼やNi基合金は、製塩環境中でのSCCに対しても、同じく高い抵抗性を有することが確認された。また、材料の加工度が応力腐食割れの感受性に大きく影響を及ぼすことが判明した。

(2) 矢吹は研究の結果、銅合金の流れ誘起腐食に対する、流れの強さと溶存酸素、塩化物濃度の影響を解明した。塩スラリーによる流動腐食の加速が、機械的なエロージョンではなく、保護性の乏しい皮膜を介した活性溶解によってもたらされていることを示した。また、同環境中では、C7060ならびにC7150合金の浸食速度はニッケル含有量が異なるにも関わらず同等であった。

(3) 八代は、種々の酸素測定法を比較検討した結果、製塩環境での測定には白金回転電極のサイクリックボルタンメトリーが最も適当であるとの結論に達した。プラントのラインからの溶液を直接回転電極に送るフロー型のセルを試作し、バッチ型セルと同じく酸素の拡散限界電流密度を適切に測定できることを示した。

(4) 井上の研究により、微量の銅イオンの存在によ

ってステンレス鋼の応力腐食割れ感受性が著しく増加することが明らかとなった。また、高周波熱処理により残留応力を付加した、現場での測定に適した応力腐食割れモニタリング用の電気化学ノイズセンサーが開発された。

(5) 長は、すき間腐食の発生をAEで検出することに成功した。光ファイバを用いたマルチチャンネル型のセンサーやノイズ低減化機能を有するセンサーを開発した。測定点の拡張が容易であることから、製塩プラントでのすき間腐食モニタリングセンサーとしての実用化が期待される。

(6) 安住は、多分割電極を用いた解析結果から、SCCと同じく、PREが高い材料は、製塩環境中でのすき間腐食に対しても優れた抵抗性を有することを確認した。また、腐食しているすき間内の電気化学的形態が、すき間を形成している材料の耐食性の水準によって大きく異なるという興味深い結果が示された。

以上にまとめたとおり、各メンバーは、それぞれのサブテーマに沿って大きな研究成果を上げた。プロジェクトリーダーとして「製塩環境の腐食」に関して新たな知見を積み重ねられたことに対しメンバー各位に感謝したい。また、プロジェクトの過程で交わされた活発な情報交換が、将来の本分野の発展に多大な効果をもたらすと期待される。

Conclusion

Hiroyuki Inoue

School of Engineering, Osaka Prefecture University

The principal products achieved on this project are as follows:

(1) Dr. Watanabe gave the map of SCC susceptibility on the conventional and the super stainless steels as well as the Ni-base alloy in concentrated chloride solutions containing dissolved oxygen (DO). It was confirmed the materials with high Pitting Resistance Equivalent (PRE) also performed a good resistance to SCC, despite the index primarily indicates the resistance to pitting. It was also shown the degree of plastic working greatly affected the SCC susceptibility of the material.

(2) Dr. Yabuki clarified the effects of flow intensity, dissolved oxygen and chloride concentration to the flow-assisted corrosion of copper alloys. He showed the acceleration of flow-assisted corrosion with salt slurry was brought by active dissolution through the less protective films, not by mechanical erosion. The erosion rate of C7060 and C7150 alloy was identical in spite of the difference in Ni content.

(3) Dr. Yashiro came to a conclusion that the most suitable method for measuring the concentration of DO under the salt-manufacturing environments was a cyclic-voltammetry with rotating Pt electrode. He devised a flow-type cell that enable to conduct the test solution from the line of the plants to the surface of the rotating disk directly, and showed the limiting diffusion-current density could be measured properly by this cell, as same as by a batch-type cell.

(4) Dr. Inoue showed the existence of copper iron highly increased the SCC susceptibility of stainless steel even though its amount was reasonably small. He also developed a SCC monitoring sensor based on electrochemical noise method; the residual stress was applied to the sensor by induction heat treatment. The developed sensor was considered to be suitable for measurement on the sites.

(5) Dr. Cho succeeded to detect the initiation of crevice corrosion with AE. A multi-channel type sensor using optical fiber and a sensor with a noise-reduction mechanism were developed. The sensor he developed could be looking for being applied to the monitoring sensor for the salt-manufacturing plants because of its easiness to extend the number of measuring points.

(6) Dr. Azumi confirmed that the materials of high PRE showed a good resistance to crevice corrosion as well as for SCC. He also showed the impressive results that an electrochemical morphology inside the corroding crevice is substantially different in the corrosion resistance of the material forming the crevice.

As summarized above, each member achieved impressive products respectively. I would like to greatly appreciate to them to be accumulated the new knowledge about the corrosion in salt-manufacturing environment. It is expected that the lively discussion exchanged among the members during the project will add beneficial effect to the advancement of this field.

プロジェクト助成研究報告書 (理工学)
Project Research Report (Physical Science, Engineering)

平成23年3月
March, 2011

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団
The Salt Science Research Foundation

〒106-0032 東京都港区六本木7-15-14 塩業ビル
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106-0032, Japan

Tel. 03-3497-5711 Fax. 03-3497-5712
URL <http://www.saltscience.or.jp>

I S B N 9 7 8 - 4 - 9 0 2 1 9 2 - 2 7 - 8