

模擬製塩環境での現場型電位ノイズ応力腐食割れモニタリングセンサの実証試験

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 製塩装置の応力腐食割れ(SCC)感受性を、現場で連続評価できる腐食モニタリング手法の確立が望まれている。電位ノイズ法は、SCCの前駆現象である孔食や進展初期の腐食き裂を検出できる。このため、局部腐食のモニタリングを必要とする、化学プラント装置への適用が進められている。本研究は、電位ノイズ法によるSCCモニタリングの製塩装置への適用性を実証することを目的とした。試験体に製塩装置の配管に多用されているSUS316L鋼を使用したセンサーを製作し、実装置に相当する流速の濃厚な塩化物水溶液中でノイズ測定を実施した。

試験体にはSUS316L鋼製のフランジ付き短管を用いた。加工後、高周波加熱法で、短管の中央付近の内面に引張残留応力を付与した。センサーの参照電極には、試験体と同様の形状の純チタン製のフランジ付き短管を使用した。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高濃度塩化物水溶液流動試験装置を用い、実機配管に相当する2 m/sの流動条件下でおこなった。電位ノイズは高入力抵抗のデジタルボルトメータで試験体と参照電極の電位を0.5秒間隔で連続測定することによって得た。試験液には大気開放された27 mass% MgCl₂水溶液を用いた。

試験液の温度は50°Cから、約2日毎に10°Cずつ、80°Cまで上昇させた。Fig. 1に50°Cから70°Cまでの試験体の腐食電位を示す。浸漬直後の20時間程度を除くと、70°Cの腐食電位の変化速度は50°Cならびに60°Cよりも大きい。これは60°Cで生成した局部腐食が70°Cにおいて成長し、局部アノード電流の増加によって腐食電位が低下したことを示している。60°Cの67時間前後の腐食電位の拡大図をFig. 2に示す。準安定局部腐食の発生と再不働態化に対応するRD型の電位ノイズが連続して発生している。試験後の試験体表面を観察したところ、数箇所食孔の生成が確認できたことから、測定された電位ノイズは、SCCの前駆現象である、孔食萌芽の生成と再不働態化による信号と判断される。

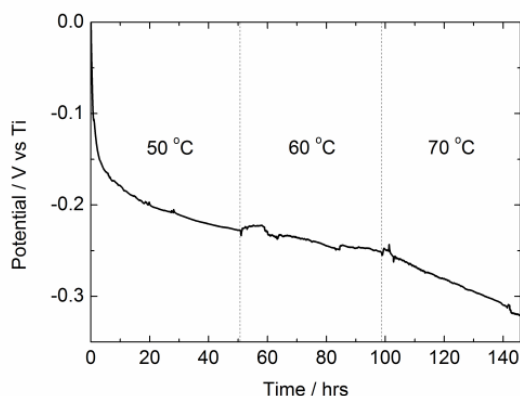


Fig. 1. Time record of the corrosion potential

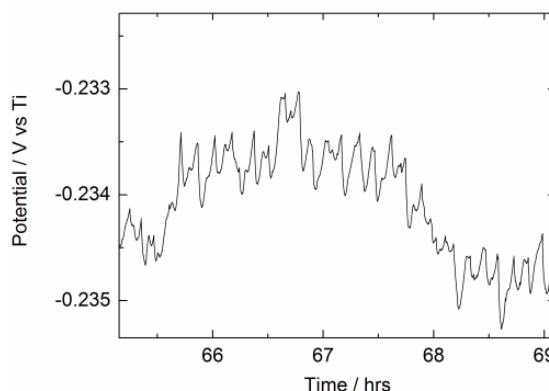


Fig. 2. Magnified representation of the time, recorded at 60°C

1. 緒言

製塩機器の配管やバルブの材料には、SUS316L 鋼や同等の組成を持つ SCS16 ステンレス鋳鋼などの、汎用のオーステナイト系ステンレス鋼(以下「ステンレス鋼」とする)が用いられている。ステンレス鋼は耐食材料の中では比較的安価であり、かつ製塩の濃厚な塩化物水溶液中でも良好な耐全面腐食性を有する。その反面、孔食や応力腐食割れ(SCC)、すき間腐食などの局部腐食に対する感受性が高いとの課題がある。とりわけSCCは進展速度が大きいため、その発生や進展を効果的に抑制する保全手法の開発が求められている。

製塩機器の SCC 感受性は、運転期間を通じて一定ではなく、溶存酸素濃度や pH などの環境条件によって経時的に変化すると推察される。したがって、生産と防食の両面において最も適切な条件を維持するには、機器材料の SCC 感受性を動的に監視(モニタリング)する技術が必要となる。本研究で用いる電気化学ノイズ法は、非進展性の SCC き裂の生成・再不動態化によって生じる腐食電位のゆらぎから、材料の SCC 感受性をリアルタイムで評価できる。今日、電気化学ノイズ法による SCC 感受性評価技術は、実験室レベルでは、概ね確立されたと言える。しかし、製塩設備に限らず、同法を化学装置実機のモニタリングに適用した例は報告されていない。この理由の一つとして、実機に安全に適用でき、かつ付加応力に再現性のある SCC モニタリングセンサが提案されていないことが挙げられる。

申請者らは、2007 から 2009 年度に本研究財団が助成する理工学プロジェクト研究「製塩環境における腐食の機構解析と評価技術の開発」(以下、「プロジェクト研究」とする)において、実機に適用可能な SCC モニタリングセンサの開発を試みた¹⁻³⁾。同センサは、高周波熱処理により、短管の中央部内面に引張応力を付加しており、従来提案されていた U 字曲げ試験体を用いたセンサとは異なり、SCC の進展により破壊した試験体が製塩溶液中へ脱落する危険性がない。また、熱処理時の短管の内外面温度差により、付加応力の強度を任意のレベルに制御できるとの利点もある。

プロジェクト研究では、SUS304 鋼でセンサを製作し、実製塩設備の配管に相当する流速の塩化物水溶液中で、SCC き裂の生成・再不動態化にともなう電位ノイズを検出

することに成功した。ただし、プロジェクト研究では、最初の試みであることから、センサの材料には、製塩設備において広く使用されている SUS316L ではなく、同じステンレス鋼でかつ比較的容易に SCC の発生期待できる SUS304 鋼を使用した。また、溶液も実際に SCC が問題となる、濃縮かん水や母液よりも希薄な 10 mass% NaCl 水溶液とした。本研究は、実際の製塩設備に、開発した SCC モニタリングセンサが適用可能であることを実証することを目的とした。SUS316L 鋼でセンサを製作し、実機環境に相当する濃厚な塩化物水溶液中で電位ノイズの測定をおこなった。

2. 実験方法

2.1 試験体の概要

実験室で腐食モニタリングなどの SCC 環境での電気化学測定をおこなう場合、その試験極には定荷重や低速度ひずみが付加された引張試験片や U ベンド型の試験片が多用されている。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。つまり、実機のセンサにこれら実験室型の試験片を使用することは高いリスクを伴う。本研究では、本財団の理工学プロジェクト研究(2007-2009)で開発した手法を用いて SUS316L 鋼の SCC モニタリングセンサを製作した。手法の概要を以下に示す。

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)が適用されている⁴⁾。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asket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。さらに

は、外面側に、内面と等価な強度の圧縮残留応力が発生するため、内面側で発生したき裂が外面へ貫通せず、進展の途中で停止することが期待できる。

2.2 試験体の製作

図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140 mmのSUS316L鋼を用いた。ミルシートに示された材料の化学組成はC:0.021、Si:0.27、Mn:1.64、P:0.035、S:0.016、Ni:12.00、Cr:16.75、Mo:2.01 mass%であった。材料は、切削法により短管部の外径が40 mm、内径が20 mmまで一次加工をおこなった。その後、加工によるひずみを除くため1,100°C×1時間のひずみ取り焼鈍をおこなった。その後、同じく切削法により、図1の寸法まで仕上げ加工した。

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加熱した。高周波加熱と同時に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。試験体と同じ材料・形状で内面の中央ならびに外面の数箇所に熱電対を溶接したSUS304鋼製のダミー試験体を製作し、試験体内面が外面よりも400°C高くなる、コイルへの通電条件を探索した。決定した通電条件での各熱電対の温度プロファイルを図2に示す。この通電条件を用いて各試験体に60秒間の高周波加熱をおこなった。その際、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。

2.3 参照電極の製作

参照電極には図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。寸法を図3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。

2.4 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(小田原市)に設置されている循環試験装置を用い、製塩の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図4に示す。なお、試験体と参照電極の間

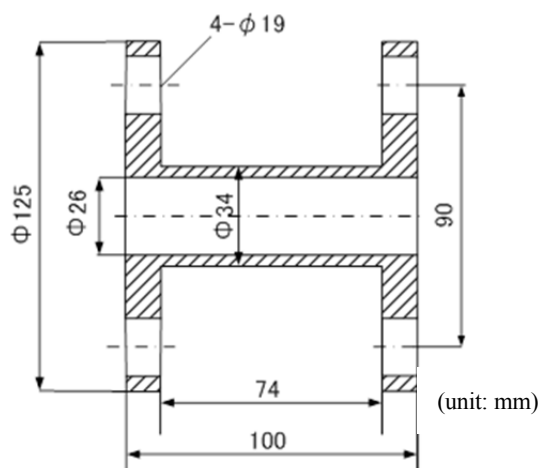


図1. 試験体の断面図

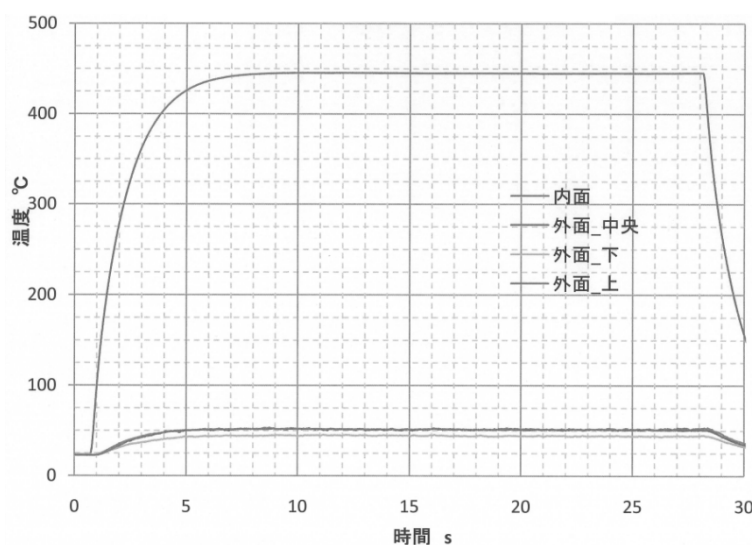


図2. 使用した通電条件下におけるダミー試験体の内面中央ならびに外面の中央・上部・下部の温度プロファイル (内面:約450°C, 外面:約50°C)

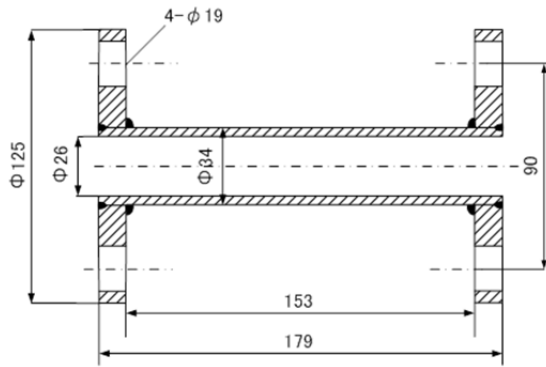


図 3. 参照電極の断面図(unit: mm)

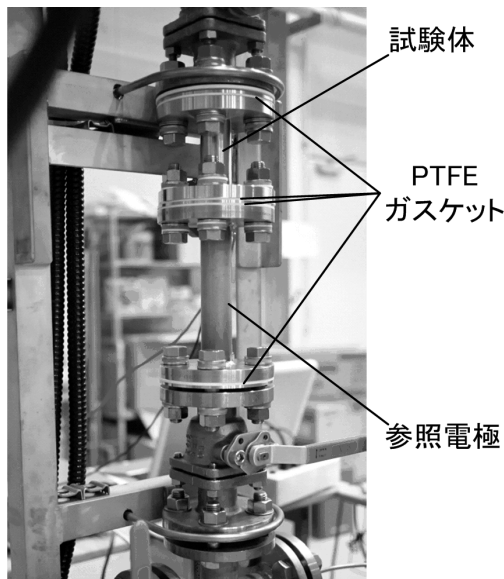


図 4. 循環試験装置への試験体ならびに参照電極の取り付け状況

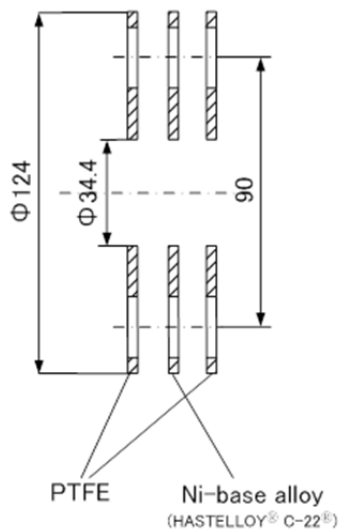


図 5. 絶縁インシュレータの断面図

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図 5 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 27 mass% $MgCl_2$ 水溶液を用いた。

3. 結果と考察

測定結果の一例を図 6 から 8 に示す。同図の試験では試験液の温度を 50°C から、約 2 日毎に 10°C ずつ、80°C まで上昇させた。図 6 に 50°C から 70°C までの試験体の腐食電位を示す。70°C の腐食電位の変化速度は、液温を 60°C から 70°C に変化させた当初の 20 時間程度を除くと、50°C ならびに 60°C における変化速度よりも大きい。腐食電位は試験片表面のアノード電流に応じて増加する。図 6 に示された腐食電位の変化傾向は、50°C では経時的にアノード電流が低下したのに対して、60°C では増減を繰り返しながらやや低下したことを示している。さらに 70°C では、60°C と比較し電位の低下速度が大きくなっており、大きくアノード電流が増加したことが推察される。ステンレス鋼などの不動態金属は、中性の塩化物水溶液中においては、局部腐食を発生しない限り、表面皮膜の成長に応じて経時的にアノード電流（不動態保持電流）は低下する。つまり 50°C での腐食電位の変化傾向は同温度において局部腐食は発生していなかったことを示唆している。これに対して、60°C ならびに 70°C での腐食電位の変化傾向は、60°C では初期の局部腐食が、70°C では進展性の局部腐食がそれぞれ生じたことを示している。60°C の 67 時間前後の腐食電位の拡大図を図 7 に示す。準安定局部腐食の発生と再不動態化に対応する RD 型の電位ノイズが連続して発生している。試験後の試験体表面を観察したところ、数箇所にも食孔痕が確認できた（図 8）。これらの結果から、60°C で測定された図 7 の電位ノイズは、SCC の前駆現象である、孔食萌芽の生成と再不動態化による信号と判断される。

4. まとめ

製塩装置の主要配管に相当する SUS316L 鋼材料とする試験体を用い、同じく製塩環境に相当する高濃度塩化物水溶液 (27 mass% $MgCl_2$ 水溶液) 中で、電位ノイズ応力腐食割れモニタリングセンサの実証試験をおこなった。

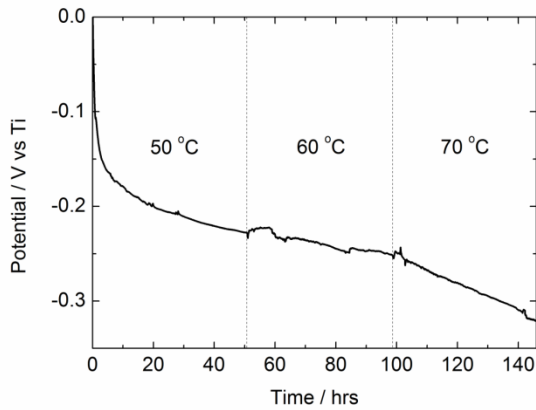


図 6. 50°C～70°Cにおける試験体の腐食電位の変化

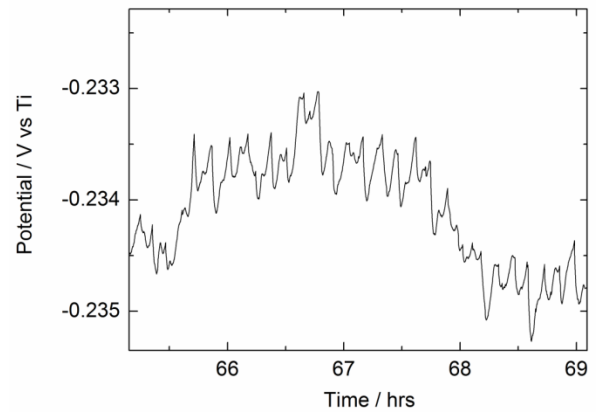


図 7. 60°Cにおける腐食電位の変化

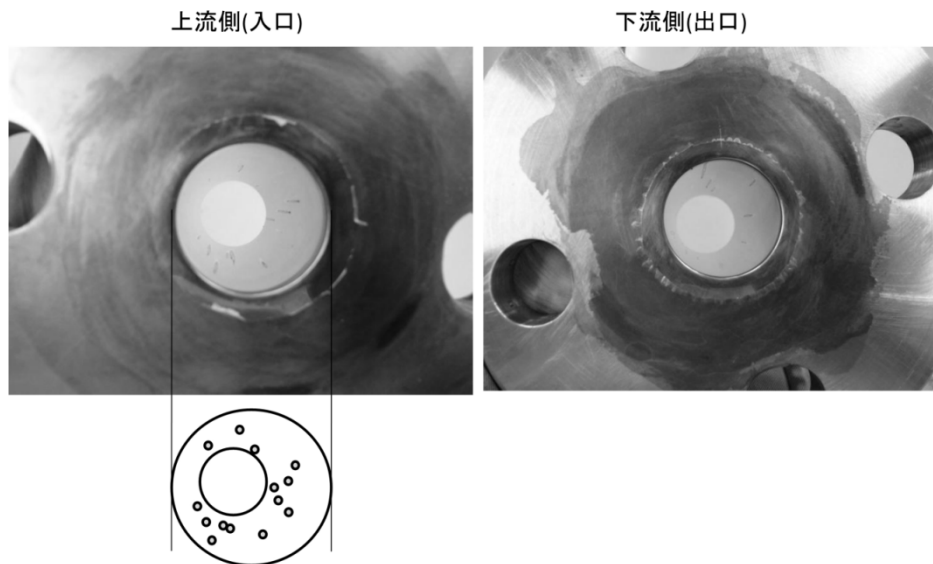


図 8. 試験終了後の試験体内面側の表面形態

その結果、60°Cにおいて SCC の基点となる、準安定性食孔の生成と再不働態化による電位ノイズ信号が観測された。60°C以上では、進展性の食孔が生成し腐食電位が低下した。実際、測定後の試験体表面に食孔痕が確認された。

文献

- 1) 井上博之, 中村彰夫, 電気化学ノイズ解析による応力腐食割れ感受性のモニタリング, 日本海水学会誌, **65**(2), 64-69 (2011)
- 2) 井上博之, 現場型 SCC モニタリングセンサーの開発, 第 174 回腐食防食シンポジウム, 43-47 (2011), 腐食防食協会
- 3) 中村彰夫, 井上博之, 高濃度塩化物水溶液での電気化学ノイズ SCC モニタリングに関する基礎的検討, 48-51 (2011), 腐食防食協会
- 4) 矢川元基, 早瀬佑一, 荒木昌三, 中山秀一, 梅本忠宏, 渡辺隆之, 安藤良夫, 原子炉一次系配管の高周波加熱による残留応力の改善 (IHSD) に関する理論解析と実験, 圧力技術, **21**(4), 169-178 (1983)

Demonstration Tests of the Potential Noise Sensor for Field Use for Monitoring Stress Corrosion Cracking in Simulated Salt-Manufacturing Environments

Hiroyuki Inoue¹, Akio Nakamura²

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

Summary

The objective of this study is to demonstrate the applicability of the potential noise technique to the corrosion monitoring for salt production equipments in actual use.

An electrochemical sensor for the potential noise measurement was made up of a pair of double flanged short-pipes; one flanged pipe made of type-316L stainless was a working electrode and the other one made of pure-titanium acted as a reference electrode. They are coupled each other through an insulating gasket. The working electrode was machined by turning and drilling from a type-316L bar with 140 mm in diameter, and a tensile residual stress was applied around the center of its inner surface with an induction heating technique.

The measurement was carried out by using a flow-test equipment, at the research institute of salt and sea water science, the salt industry center of Japan. A 27 mass% MgCl₂ solution at 50 to 70°C was used for the test solution, which was opened to air and flowed at 2 m/s. The potential noises were obtained from the potential differences between the working and the reference electrode. The potential differences were sampled every 0.5 s continuously, through a voltmeter with high input-impedance.

Fig. 1 shows the typical example of the potential noise measured at 60°C. As shown in the figure, the RD-type potential noises, which corresponds to the initiation and the repassivation of metastable localized corrosion, were obtained. Since the small pits were confirmed at the some parts of inner surface of the working electrode that was used for the measurement shown in Fig. 1, the measured RD-type potential noises were estimated to have been generated by the initiation and the repassivation of metastable pits, which are widely recognized as precursory phenomena of SCC.

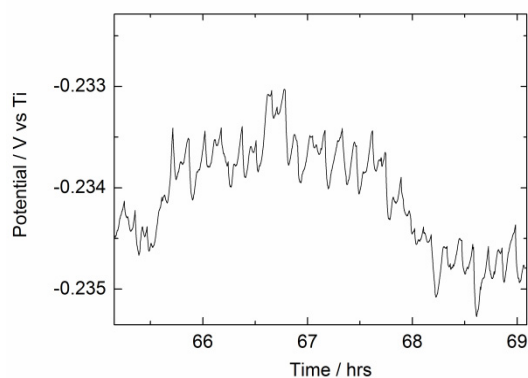


Fig. 1. Typical example of the potential noise measured at 60°C