

平成 21 年 6 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560822  
 研究課題名（和文） 高温亜臨界・超臨界水酸化環境に適用可能な腐食モニタリング法の開発  
 研究課題名（英文） Development of corrosion monitoring method applicable to high subcritical and supercritical aqueous oxidation environment  
 研究代表者  
 井上 博之（INOUE HIROYUKI）  
 大阪府立大学・大学院工学研究科・講師  
 研究者番号：40203252

研究成果の概要：これまで適当な手法が無かった、高温亜臨界ならびに超臨界水酸化環境での腐食モニタリングを、電位ノイズ法の適用によって実現することを試みた。380℃よりも低い高温亜臨界温度域では、汎用ステンレス鋼である SUS304 鋼、高耐食性の Ni 基材料である C-276 のいずれの試験片でも、全面腐食ならびに局部腐食の発生を、測定された電位ノイズ信号の波形から検出できることを確認した。超臨界水酸化環境では、臨界点に近い 400℃を除き、低 pH かつ高酸化性の溶液中でも、SUS304 鋼試験片に腐食の痕跡は認められず、また電位ノイズの信号の発生もなかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：腐食防食工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：高温亜臨界水酸化，SCWO，電気化学ノイズ，腐食モニタリング，電位ノイズ

## 1. 研究開始当初の背景

水の臨界点（純水では 374.4℃）よりも温度の高い水溶液を超臨界水、臨界点よりもやや低い温度の水溶液を高温亜臨界水と呼ぶ。近年、高温亜臨界水ならびに超臨界水に酸素や過酸化水素を添加した、酸化性の高温水溶液中で、PCB や特定フロンなどの化学的に安定な有害有機物質を、より無害な有機物に酸化分解する化学処理プロセス（高温亜臨界・超臨界酸化水処理）が検討されている。しかし、酸化性の高温亜臨界ならびに超臨界水（高温亜臨界ならびに超臨界酸化水環境）は、

(a) プロセスの熱交換器や反応容器の金属材料にとっても極めて厳しい腐食環境である。また、有害有機物質の多くが塩化物あるいはフッ化物であることから、(b) 全面腐食だけではなく局部腐食も容易に発生する。さらには被処理物質が、組成のばらつきの大きい、廃棄物であることから (c) プロセス流体の酸化還元特性がバッチ毎に大きく変動する。このような条件下において、重大な腐食損傷の発生を回避し、かつ高効率でプラントを操業するには、装置材料に対するプロセス流体の腐食性の変化を動的に監視する必要がある。

このため、高温亜臨界ならびに超臨界酸化水環境に適用できる腐食モニタリング法の確立が切望されてきた。しかしながら、実用に耐えうる腐食モニタリングシステムの開発は実現されていなかった。

## 2. 研究の目的

沸点以下の常温域での局部腐食発生をモニタリングする手法として、近年、電気化学ノイズ法が注目されている。特に、同法の一つである電位ノイズ法は、比較的簡便に測定がおこなえることから、実用的なモニタリングシステムの構築に適した方法と考えられる。本課題は、電位ノイズ法を、高温亜臨界ならびに超臨界水酸化環境での腐食モニタリングへ適用する手法を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

試験片(試験極)には、直径 1.5mm φ の C-276 合金 (Hastelloy<sup>®</sup> C-276) ならびに SUS304 鋼を使用した。C-276 合金は高耐食性材料として、SUS304 鋼は汎用耐食性材料として、いずれも化学プラントの材料として広く用いられている。試験液には、濃度が  $1.25 \times 10^{-1}$  ならびに  $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の塩酸(HCl)水溶液を用いた。

試験槽には、貫流型の2重管式オートクレーブを使用した。全長約 1m のステンレス鋼の外管 (SUS316, 外径:9.5mm, 肉厚:1.24mm) にチタン製の内管 (工業用純 Ti, 外径:6.35mm, 肉厚:1.0mm) を挿入した。内管の内部に試験液を、内管と外管のすき間部に熱媒体として純水を、それぞれ HPLC ポンプを用いて注入した。オートクレーブ内部を通過した試験液と純水は、オートクレーブの終端部で混合し、背圧弁を通じて系外に排出した。オートクレーブの加熱は、その中心部に設置した、全長 0.3m の管状電気炉でおこなった。試験極近傍の液温は、熱電対で測定した外管の外表面温度を基準として、120~650°Cの任意の値に制御した。予備実験として、試験極の位置に熱電対を設置して液温の測定をおこない、外表面温度と液温との校正曲線を作成した。オートクレーブの内圧は、背圧調整弁を用いて調節した。試験液の種類や温度に関わらず、内圧の水準は 24MPa とした。

試験極の電位ノイズは、高入力抵抗のデジタル電圧計ならびに参照極を用いて、0.5 秒間隔、 $1 \mu\text{V}$  の精度で測定した。一般に、高温水中での長期間の電位測定には、圧力平衡型の外部参照電極が用いられる。しかし、高温の酸化性水溶液中では、高温側の液絡スリーブが短時間で劣化し、時には内部溶液が流出するとの問題点がある。電位ノイズ法は、それぞれ自然状態あるいは微小な外部電流印加下での試験極の電位変化を測定する。し

たがって、電位の絶対値(標準水素基準電極との電位差)は未知であっても測定には差し支えない。このため、電位ノイズ法の参照極は内部溶液が必要なく、液絡スリーブも使用しない。本課題の研究では、圧力容器内の常温部に設置した純チタン線を参照極とし、内部溶液を介さず、直接に試験極の電位ノイズを測定した。純チタンは、常温下であれば、酸化性の塩化物水溶液中でも安定した電位を示す。

## 4. 研究成果

### (1) 高温亜臨界における電位ノイズ

#### ① 電位ノイズ測定

120°Cから水の臨界温度に相当する 380°Cまでの任意の一定温度において、C-276 合金ならびに SUS304 鋼の試験極の電気化学ノイズを測定した。試験液には、 $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の HCl 水溶液を用いた。試験極に C-276 合金を用いた測定では、酸化剤として 100ppm の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を試験液に添加した。SUS304 鋼を試験極とする測定では、同じ目的で、純酸素ガスを試験液に連続吹き込みした。図1と図2に、それぞれ、C-276 合金ならびに SUS304 試験極で測定された典

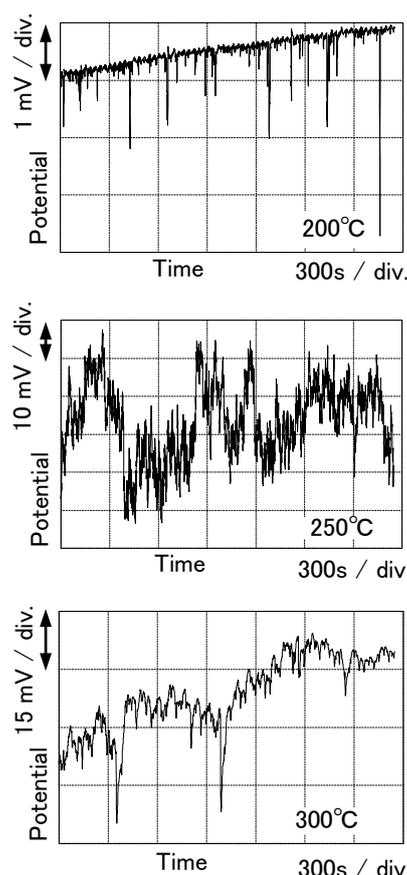


図1 200 ならびに 250, 300°C で C-276 合金試験極に発生した電位ノイズの典型波形 ( $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HCl )

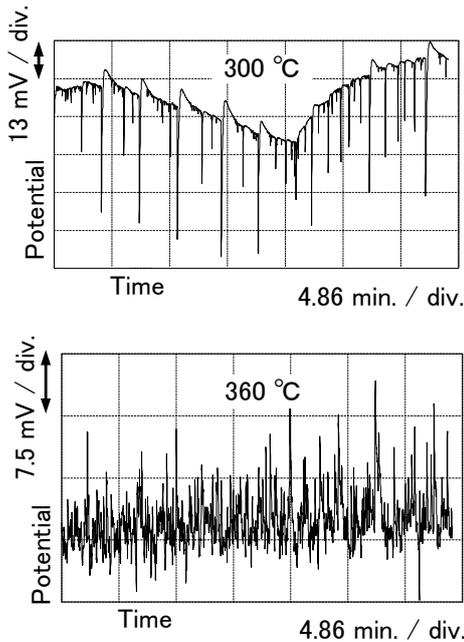


図2 300 ならびに 360°C で SUS304 鋼試験極に発生した電位ノイズの典型的波形 ( $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ )

型的なノイズ波形を示す。両図に示したとおり、C-276 合金では 250°C、SUS304 鋼の場合は 360°C において、ランダム型の波形を持つ電位ノイズ信号が測定された。ランダム型の電位ノイズは、電極上での酸化還元反応が、時間的あるいは空間的に不規則に生じていることを示唆しており、100°C 未満の常温域では、全面腐食の進行に対応して発生することが知られている。電位ノイズの測定終了後に、使用した試験極の表面形態を観察したところ、いずれも露出面全体が腐食生成物で覆われていた。この結果より、250°C を超える高温亜臨界温度域においても、常温域と同じく、全面腐食が進行する条件下では、ランダム型の電位ノイズが発生することが確認できた。

C-276 合金の 200°C と 300°C (図 1)、ならびに SUS304 の 300°C (図 2) では、卑電位側へスパイク状に変化する電位ノイズが測定された。これらの電位ノイズをさらに拡大すると、卑電位側への変化速度と元の電位への回復速度は同じではなく、前者の方が後者よりも大きい。このような波形の電位ノイズは RD (Rapid Drop followed by slow recovery) 型と呼ばれ、電極表面での酸化皮膜の破壊と再不働態化によって発生する。100°C 未満の常温域では、孔食や応力腐食割れなど、皮膜破壊に起因する局部腐食が発生する条件下において、RD 型の電位ノイズが発生することが知られている。図 1 ならびに 2 に示した測定の終了後に、試験極表面を観察した。その結果 C-276 合金ならびに SUS304 鋼の 300°C では、いずれも食孔や食孔を起点とする粒界割れ

が観察された。つまり常温域と同じく、局部腐食が進行する条件下では、RD 型の電位ノイズが発生することが確認された。なお、C-276 合金の 200°C では、図 1 に示したとおり、RD 型の電位ノイズが発生していたにも関わらず、全面腐食・局部腐食のいずれの痕跡も確認されなかった。200°C と実際にマクロな局部損傷が確認された 300°C とでは、波形は同じく RD 型であっても、振幅は 300°C の方が 10 倍程度大きい。両温度での電極の二重層容量が同等と仮定すると、後者は前者と比較し 10 倍程度体積が大きい損傷が発生していたことになる。つまり、200°C では局部腐食発生に対する環境の助長性が比較的 low、マクロな損傷の発現までには至らなかったものと推測される。

## ② 分極抵抗測定

皮膜の保護性と電位ノイズ波形との関係を検討するため、電極の分極抵抗 ( $R_p$ ) の温度変化を測定した。結果を図 3 に示す。縦軸 ( $R_p$  の逆数) の値が大きいほど電極の全面腐食傾向が高く、皮膜の保護性が低いと考えられる。C-276 合金ならびに SUS304 鋼試験極の  $R_p$  の逆数は、それぞれの測定環境において、250°C ならびに 360°C 近傍でピーク値を示している。この傾向は、先の電位ノイズ測定において、これらの温度域でランダム型のノイズが測定され、かつ測定後の試験極に全面腐

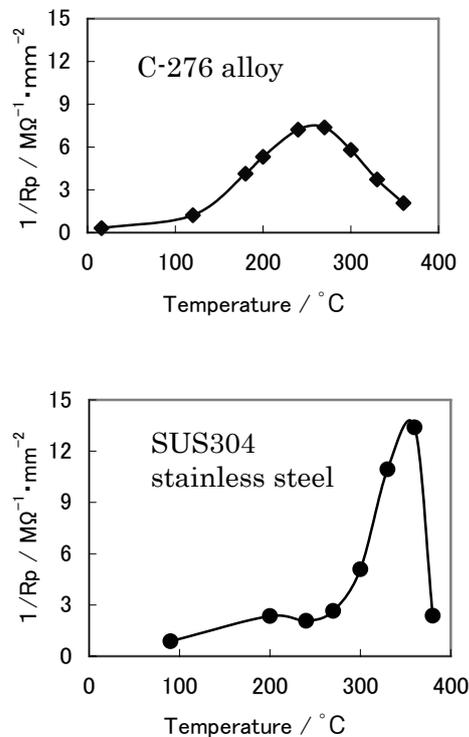


図3 C-276 ならびに SUS304 鋼の分極抵抗の逆数の温度依存性

食が生じていたことと良く一致する。また、RD型のノイズが測定された、C-276合金の200°Cと300°C、ならびにSUS304鋼の300°Cは、いずれも $R_p$ の逆数が中程度に高い温度域に相当する。これらの温度域では、皮膜の形成により全面腐食は抑制されているものの、その保護性が不十分であることから、皮膜の破壊と再不動態化が生じRD型の電位ノイズ発生、されにはマクロな局部腐食損傷が発生したと考えられる。

## (2) 超臨界における電位ノイズ

最初に、500ならびに600°Cの超臨界環境において、前節①の高温亜臨界環境と同じ、酸化剤を添加した $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HCl水溶液中で、C-276合金ならびにSUS304鋼の試験極の電位ノイズを測定試みた。しかしながら、いずれの試験極においても、1mV以上の振幅の電位ノイズは測定されなかった。測定終了後の試験極の表面は、光沢が保たれており、500ならびに600°Cという高温であるにも関わらず、亜臨界環境での測定後に認められた顕著な全面腐食や局部腐食の痕跡は無かった。そこで、超臨界域で試験極に腐食を発現させるため、塩化水素の濃度を2桁程度高めた $1.25 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  HCl溶液を環境中において、SUS304鋼の試験極を用いて電位ノイズの測定をおこなった。酸化剤には、亜臨界環境でのC-276合金試験極の場合と同じく、100ppmの $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加した。400°Cならびに600°Cで測定された典型的な電位ノイズ波形を図4に示す。図に示したとおり、400°Cでは、ランダム型

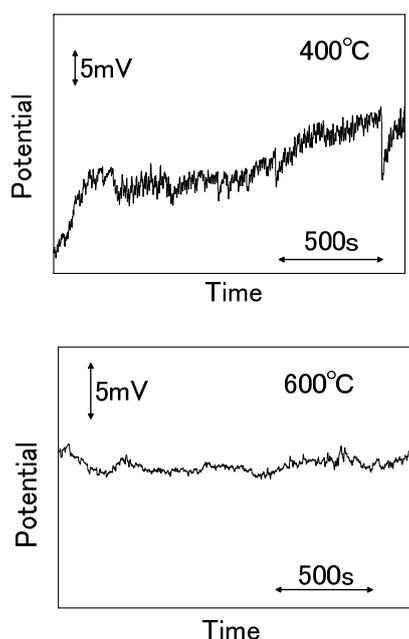


図4 400ならびに600°CでSUS304鋼試験極に発生した電位ノイズの典型波形( $1.25 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  HCl)

の波形の電位ノイズが測定されたものの、その振幅は、より塩化水素濃度が低い高温亜臨界環境中での結果(図1の250°Cならびに図2の360°C)よりも小さかった(図4)。また500°Cならびに図4に典型例を示した600°Cでは、振幅が1mVに満たない、微少なノイズ信号しか観測されなかった。測定後の試験極の表面状態を観察したところ、いずれの温度においても、測定後の試験極の表面に、顕著な腐食反応の進行は認められなかった。

以上の結果より、超臨界域では、極めて高酸化性の環境中においても、SUS304ステンレス鋼は優れた耐食性を示すことが確認された。ただし、電極の腐食反応自体が軽微であるため、電位ノイズの振幅も微少なレベルにとどまった。

## (3) 結論

350°C以下の高温亜臨界酸化水中ならびに400から600°Cまでの超臨界酸化水中で、汎用ステンレス鋼であるSUS304鋼ならびに高耐食性のNi基材料であるC-276合金を試験極に用い、電位ノイズの測定をおこなった。測定後の試験極の表面形態、ならびに試験極の分極抵抗の温度依存性と、測定された電位ノイズの波形の特徴との相関を検討した。検討結果から、上記の環境中において、電位ノイズ法による腐食モニタリングが可能か考察した。

300°Cよりも低い高温亜臨界域では、SUS304鋼、C-276合金のいずれの試験極でも、電位ノイズ信号の波形の特徴から、全面腐食ならびに局部腐食の発生を、区別して検出できることが確認された。超臨界水酸化環境では、臨界点に近い400°Cを除き、高酸化性の溶液中においても、SUS304鋼試験極の表面に腐食の痕跡は認められず、また、有意な信号強度を持つ電位ノイズの発生も無かった。

本研究の成果から、少なくとも高温亜臨界水酸化環境では、電位ノイズ法を用いることにより、腐食の生成やその形態をモニタリングできることが確認できた。これまで、同環境に適用可能な腐食モニタリング法が皆無であったことから、実用化試験への展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3件)

① H. Inoue, K. Kawada, R. Nishimura, "Corrosion behavior of type-304 stainless steel in supercritical aqueous hydrochloric acid solution", The 4th International Symposium on Material Cycling Engineering, March 10, 2009, Osaka, Japan

② H. Inoue, "Electrochemical noise analysis for monitoring the initiation of localized corrosion", 4th International workshop on risk-based engineering, November

20, 2009, Tokyo

③ K. Kawada, H. Inoue, R. Nishimura

“Study on corrosion behavior of metallic materials in supercritical water oxidation environment by electrochemical methods”, The 3rd International Symposium on Material Cycling Engineering, March 13, 2008, Osaka, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 博之 (INOUE HIROYUKI)

大阪府立大学大学院工学研究科

研究者番号：4 0 2 0 3 2 5 2