下水汚泥湿式酸化処理環境中における炭素鋼の応力腐食割れ

香 川 義 治*, 森 伸 行*, 原 泰 弘*
塚 原 宏*

* 株式会社新潟鉄工所

Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Wet Air Oxidation Environment

Yoshiharu Kagawa*, Nobuyuki Mori*, Yasuhiro Hara*
and Hiroshi Tsukahara*

*Niigata Engineering Co., Ltd.

In order to investigate the stress corrosion cracking (SCC) behavior of carbon steel in a wet air oxidation (WAO) environment, the slow strain rate tensile test (SSRT) and anodic polarization measurement were conducted in sewage sludge oxidized liquor at 260°C. The same kinds of measurements were also conducted in a chloride solution, which has the same Cl^- concentration of 300 ppm as the oxidized liquor, and results were compared with those in the oxidized liquor. The results obtained in this study are summarized as follows: (1) SCC of carbon steel occurs in an oxygenated oxidized liquor and the SCC susceptibility is increased by deaeration. (2) The SCC susceptibility in oxidized liquor is lower than that in chloride solution. (3) SCC in the oxidized liquor seems to be related to the scale formation, i.e., carbon steel shows SCC susceptibility by the formation of Fe_3O_4 .

1. 緒 言

湿式酸化処理 (Wet Air Oxidation: WAO) 法は溶液中に溶解、もしくは固体として懸濁している有機物や還元性無機物を、高温 (240~260°C)・高圧 (60~90 kgf/cm²) で空気を吹き込み液相において酸化処理を行うものである。従って、本方法では加圧により水分の蒸発が抑制されるため、余剰な酸化反応熱を熱エネルギーとして回収することができる。

WAO 装置反応塔などは、上記のような過酷な条件下で運転されるため、従来、SUS 316L や Ti クラッド鋼が使用されてきた。しかし、より低級材料である炭素鋼については、これまで高温高圧純水中における SCC 特性に関する報告^{1)~3)}が幾つか見られるものの、WAO 環境中での腐食挙動についての報告⁴⁾は極めて少ない。

そこで本研究では、炭素鋼について下水汚泥酸化液を使用して低歪速度引張試験 (SSRT) を行い、電気化学的測定、生成スケールの同定などにより酸化液中での SCC 特性を調査した。また、酸化液中での SCC 特性

をより明らかにするため、純水中に酸化液中と同濃度の塩素イオンを添加した、同温度の塩化物溶液中でも SSRT 試験を行い、酸化液中での結果との比較、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験片

供試材としては、Table 1 に示す化学成分組成を有する市販の压力容器用炭素鋼板 (JIS SPV 24) を使用した。Fig. 1 に示す各試験片は、受け入れままの厚さ 12 mm の板材より採取し、SSRT 用試験片の場合、長手方向と圧延方向が一致するようにした。各試験片ともエメリー紙で #800 まで研磨し、アセトン脱脂、水洗、乾燥後各実験に供した。

2.2 試験溶液及び試験条件

2.2.1 試験溶液

試験溶液として使用した下水汚泥酸化液 (酸化液) は、WAO プラント酸化反応塔より採取したもので、主な性状は、電気伝導度: 9,800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH: 7.5 (18°C), Cl^- : 300 mg/l, COD-Cr: 19,200 mg/l である。 Cl^- 濃

* 〒144 東京都大田区蒲田本町 1-3-20 (1-3-20, Kamata-honcho, Ohta-ku, Tokyo, 144 Japan)

Table 1 Chemical composition of material. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S
SPV 24	0.13	0.21	0.87	0.020	0.007

Fig. 1 Shapes of test specimen.

度は、一般に下水汚泥中に含まれる Cl^- が 50~300 ppm である⁶⁾ことから、試薬特級の NaCl により 300 ppm に調製した。

また比較のために用いた塩化物溶液は、脱イオン水 ($<0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$) 中に NaCl により Cl^- : 300 ppm を添加したもので、pH は 6.3 であった。

後述の SSRT 試験で、溶存酸素の影響を調べるために脱気条件下で試験を行ったが、この場合、試験溶液を室温で高純度アルゴンガスにより、約 20 h バブリングした。脱気後の溶存酸素量は、酸化液中では 0.35 ppm、塩化物溶液中では 0.2 ppm 以下であった。

2.2.2 試験条件

上記試験溶液 2.4 l を、容量 3.4 l のオートクレーブ

中に入れ、バッチ式で各試験を行った。試験温度は、反応塔の運転温度である 260°C とし、反応塔内の酸化反応を再現するため、室温において酸素ガスにより $10 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 加圧後、昇温した。昇温後の圧力は、約 $60 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ であった。脱気条件下の試験圧力は、 260°C の飽和蒸気圧である。

2.3 SSRT 試験及び電気化学的測定

前述の酸化液及び塩化物溶液中において、SSRT 試験を行った。歪速度 ($\dot{\epsilon}$) は、前者では 4.17×10^{-6} , 8.33×10^{-7} 及び $4.17 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 後者では 8.33×10^{-6} , 4.17×10^{-6} 及び $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ を用いた。また、引張試験中の試験片の腐食電位 (E_{corr}) を、Ag/AgCl/0.1 M KCl 内部照合電極を用いて測定した。

アノード分極曲線の測定は、上記内部照合電極を用い昇温後 1 h 保持した後、その時点の E_{corr} よりアノード方向へ、 $20 \text{ mV}/\text{min}$ の掃引速度で行った。

260°C における電位は、Greely ら⁶⁾のデータなどから、同温度の標準水素電極 (SHE) 基準電位に換算した。

2.4 生成被膜の同定

酸化液及び塩化物溶液中で形成されるスケールの性状と、SCC 感受性との関係を検討するため、SSRT 試験後の試験片表面のスケールを、X線回折法により同定した。回折には、Cr- K_α 線を用い管電圧: 42 kV、管電流: 35 mA とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸化液中での SSRT 結果

酸素加圧酸化液中での応力-歪曲線を、Fig. 2 に示す。歪速度の変化による引張強さの低下はほとんど認められなかったが、破断伸びは $\dot{\epsilon}$: 8.33×10^{-7} 及び $4.17 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で低下が見られ、Table 2 中に示すアルゴンガス中の結果に比べ脆化現象を示した。しかし、これらの歪速

Fig. 2 Effect of strain rate on stress-strain curves in oxidized liquor.

Fig. 3 Surface morphology of carbon steel after SSRT test in oxidized liquor.

Fig. 4 Cross sectional micrographs of carbon steel after SSRT test in oxidized liquor.

度でも Fig. 2 に $\dot{\epsilon}: 8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の例を示すように破断伸びのバラツキが認められた。

Fig. 3, 4 は、破断後の試験片の SEM 観察及び長手

Fig. 5 Surface morphology and cross sectional micrograph of carbon steel in deaerated oxidized liquor. ($\dot{\epsilon}: 8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)

方向断面のミクロ観察結果である。同一歪速度 ($\dot{\epsilon}: 8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) における割れの発生は、試験片表面の腐食状況に影響された。すなわち、Fig. 3, 4 中央左の写真に示すように破断伸びの低下を生じた試験片では、腐食のほとんど認められない部分で、粗大な割れが観察された。一方、破断伸びの低下を生じなかった試験片では、腐食の進行している部分の割合が多く、割れは認められなかった。この傾向は、 $\dot{\epsilon}: 4.17 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ においても同様であった。

一般に、WAO プロセスでは、燐酸カルシウムや硫酸カルシウムを主体としたスケールが発生する。本実験においても試験片表面に、コロイド状の茶色いスケールの付着が認められ、これが腐食状況の差異、すなわち、割れ発生バラツキの一因になったものと思われる。

脱気酸化液中における破断後 ($\dot{\epsilon}: 8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) の試験片表面及び断面の観察結果を、Fig. 5 に示す。これ

Table 2 Results of SSRT test in oxidized liquor. ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)

	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Fracture mode	Secondary crack
Oxygenated	500	36.4	67.7	Ductile	none
	521	26.9	51.7	TG SCC+Ductile	few
Deaerated	503	34.4	56.4	TG SCC+Ductile	many
in Ar gas	518	36.3	70.1	Ductile	—

Fig. 6 Effect of strain rate on stress-strain curves in oxygenated chloride solution.

より試験片表面の腐食スケールは、ほとんど発生していないのに対し、鋭いノッチ状の粒内割れが多数認められ、溶存酸素の低下により、割れの発生が顕著になることが分かった。

Table 2 に、 $\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の結果をまとめて示す。脱気酸化液中で破断伸びの低下がほとんど認められないのは、上述のように試験片全面に多数の割れが発生し、割れの進展が局所化されないためと考えられる。

3.2 塩化物溶液中での SSRT 結果

加圧塩化物溶液中における応力-歪曲線を Fig. 6 に示す。アルゴンガス中及び加圧酸化液中の結果に比べて顕著な脆化現象を示した。また歪速度の低下により引張強さ、破断伸びとも減少した。試験片表面のスケールの発生状況は、歪速度（浸漬時間）によらず一様で、酸化液中に比べ厚いスケールが付着しており、Fig. 7 に示すように歪速度の低下に伴い、粒内割れが直線状に内部に進展していた。

脱気溶液中の応力-歪曲線 ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) は、アルゴンガス中の結果とほぼ同じで、割れの発生は見られず、溶存酸素の減少により感受性が著しく低下した。

3.3 腐食電位変化

Table 3 は、酸化液及び塩化物溶液中における SSRT

Fig. 7 Cross sectional micrographs of carbon steel after SSRT test in oxygenated chloride solution.

Table 3 Corrosion potential of specimens during SSRT test. ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)

		E_{corr} (mV vs. SHE)	R_t/R_0	Fracture mode
Oxidized liquor	Oxygenated	-380 ~ -430	0.97	Ductile
	Deaerated	-590 ~ -630	0.80	TG SCC-Ductile
Chloride solution	Oxygenated	+220 ~ +300	0.29	TG SCC-Ductile
	Deaerated	-595 ~ -600	0.94	Ductile

R0 : Reduction of area in Ar gas.

Rt : Reduction of area in test solution.

Fig. 8 Corrosion potential of specimen during heating process in oxygenated oxidized liquor.

試験 ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) 中の試験片の腐食電位 (E_{corr}), 試験後の絞りの減少率 (R_t/R_0) などを比較した結果である。加圧酸化液中の E_{corr} は、加圧塩化物溶液中の E_{corr} に比べ 600 mV 以上卑であり、脱気した酸化液及び塩化物溶液中の E_{corr} に近い値である。

Fig. 8 は、SSRT 試験前のオートクレーブ加熱時の加圧酸化液中における試験片の腐食電位変化を示したも

ので、260°C における塩化物溶液中の E_{corr} も併わせて示してある。加圧酸化液中での E_{corr} は、250°C 以上で急激に卑に移行し、脱気塩化物溶液中での E_{corr} に近い値となる。従って、250°C 以上では酸化液中の溶存酸素の低下が示唆されるが、これは 240°C 以下の低温域では、液中の有機物の酸化分解、低分子化の反応が主体であるのに対して、それ以上の高温域では二次的生成物の酸化反応が主体となり、溶存酸素の消費が多くなるためと推測される。

3.4 生成スケール及びアノード分極挙動

Table 4 は、加圧した酸化液及び塩化物溶液中での SSRT 試験後の試験片表面に形成されたスケールの X 線回折による同定結果を示す。Fig. 9 は、酸化液中での破断時間の長い試験片 ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) の回折パターンを示しているが、この場合 $2\theta = 53.8^\circ$, 100.5° 及び 45.4° の Fe_3O_4 と、 $2\theta = 50.4^\circ$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークが認められる。これに対し、破断時間の短い試験片 ($\dot{\epsilon}$: $4.17 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークが認められず、前述の酸化反応による溶存酸素の低下を裏付けるものと判断される。一方、加圧塩化物溶液中では、破断時間によらず Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出され、これは破断後の試験片が一様に厚いスケールに覆われていた事実とも一致する。

Table 4 Results of X-ray diffraction analysis for the specimens after SSRT test.

Oxidized Liquor (Oxygenated)		Chloride Solution (Oxygenated)	
Time to Failure (h)	Oxide Scale	Time to Failure (h)	Oxide Scale
21 ($\dot{\epsilon}$: $4.17 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	Fe_3O_4	5 ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
190 ($\dot{\epsilon}$: $4.17 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	44 ($\dot{\epsilon}$: $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 9 Typical X-ray diffraction pattern of carbon steel in oxygenated oxidized liquor. ($\lambda: 8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)

Fig. 10 Anodic polarization curves of carbon steel at 260°C.

260°C, pH: 7.5 における Fe-H₂O 系の反応:
 $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の平衡電位を,
 Townsend ら⁷⁾のデータなどから計算すると, 約-590
 mV (vs. SHE) である。Table 3 に示したように加圧酸
 化液中の試験片の腐食電位は, この平衡電位よりも貴で
 あり, 脱気によってより卑な Fe₃O₄ の安定な電位域に
 移行し, 割れの発生は顕著となる。

Fig. 10 は, 加圧酸化液及び加圧塩化物溶液中におけ
 るアノード分極曲線の測定結果である。これより加圧酸
 化液中では, 0～+100 mV (vs. SHE) の間で不働態化
 傾向が認められるが, 電位の上昇に伴い +150 mV 付近
 から電流密度が急激に上昇し, 塩化物溶液中の安定な電

流密度の値より 1 デカッド以上大きくなる。その後も電
 流密度の変動が激しく, 不安定で, 酸化液中において形
 成される Fe₂O₃ 被膜は保護性に乏しいことが分かる。

従って, 酸化液中における炭素鋼の SCC は, 液中の
 溶存酸素の減少, すなわち, Fe₃O₄ 被膜の形成に関係し
 ており, 一方 Fe₂O₃ の形成は, 全面腐食に移行すること
 によって SCC 感受性を低下させるものと推測される。
 また, 加圧酸化液中における感受性のバラツキは, 酸化
 反応によって生じたスケールの付着などによる試験片表
 面の溶存酸素の濃度差による被膜の形成傾向の差異に,
 起因するものと思われる。

一方, 加圧塩化物溶液中の SCC は, α-Fe₂O₃ の安定
 な電位域で発生しており, 梅村らによる高温純水(250°C)
 中における実験結果⁸⁾と同様な傾向を示している。とく
 に, 酸素 10 kgf/cm² 加圧の塩化物溶液中には, 200ppm
 近い溶存酸素が存在する⁹⁾と考えられ, こうした環境で
 は Fig. 10 のアノード分極曲線に見られるように, Fe₂O₃
 生成域での電流密度が, 比較的に広い電位域 (+300～+
 900 mV vs. SHE) で安定であることから, この安定な
 Fe₂O₃ 被膜の生成が SCC の発生に関係していると判断
 される。

4. 結 論

高温高压の下水汚泥湿式酸化処理環境中における炭素
 鋼の SCC 挙動を調べるため, 下水汚泥酸化液及び塩化
 物溶液を使用し, SSRT 試験, アノード分極曲線の測定
 を行い, 以下の結果が得られた。

- (1) 炭素鋼は, 酸素加圧酸化液中で SCC を発生し,
 脱気により SCC の発生は促進される。
- (2) 酸化液中の SCC 感受性は, 酸素加圧塩化物溶

液中よりも低い。

(3) 酸化液中での SCC は、生成スケールの性状と関係があり、溶存酸素の低下、すなわち、 Fe_3O_4 被膜の形成により感受性を示すとみられ、塩化物溶液中とは異なった挙動を示す。

以上の結果より判断して、WAO 装置では常時過剰な空気が供給されており、炭素鋼の SCC 感受性は小さいものと推察される。

(Received September 25, 1984)

文 献

- 1) D. C. Vreeland, G. G. Gaul & W. L. Pearl: *Corrosion*, **17**, 386t (1962).
- 2) E. G. Brush & W. L. Pearl: *Corrosion*, **28**, 17, (1972).
- 3) S. Pednekar, T. Mizuno & Z. Szklarska-Smialowska: *Corrosion*/82, Paper No. 244 (1982).
- 4) T. P. Oettinger & M. G. Fontana: *Mater. Perform.*, **15**, No. 12, 29 (1976).
- 5) 佐藤昌之, 田中芳雄: 下水道協会誌, **15**, No. 165 (1978).
- 6) R. S. Greely, W. T. Smith, R. W. Stoughton & M. H. Lietzke: *J. Phys. Chem.*, **64**, 652 (1960).
- 7) H. E. Townsend, Jr.: *Corrosion Science*, **10**, 343 (1970).
- 8) 梅村文夫, 川本輝明: 防食技術, **30**, 276 (1981).
- 9) H. A. Pray, C. E. Schweikert & B. H. Minnich: *Ind. and Eng. Chem.*, **44**, 1146 (1952).