気泡の腐食に及ぼす影響*

角 野 彌 彦**

The Effect of Bubbling on Corrosion

Yahiko Kadono

The local corrosion which can not explain the cause by conventional theorys, ununiform material, concentration cell, or erosion, are frequently found actual equipment as petroleum refinery.

And these corrosion has relation with the bubbling.

The author studied the influence of the bubbling on such local corrosion by experience and experiment.

The results obtained were as follows:

(1) Owing to contact with gas phase and liquid phase alternately, distribution of energy are changed on metal surface, and accelerated the corrosion.

(2) The bubbles in the liquid has equivalent energy to heat and mechanical in order to make the bubbles.

(3) Kind of gas, liquid and metal are make change the energy of metal surface.

(4) The name "alternate phase effect" are proposed as new theory.

1. 緒 言

筆者は石油精製設備の保全管理に関する研究を進めるために文献の外に、ここ数年間実際の腐食様式を多数見てきたのであるが、その中、従来の部分腐食因子として考えられているもので説明のつかない部分腐食に幾度となく遭遇し、これに対して種々考究した結果、作業環境において気泡が存在していることに気付き、事例の因子分析および簡単な確認実験等を行なった結果、気泡がこれら部分腐食の起因に少なからず影響しているという確信を得たので、その経過をここに報告し参考に使いたいと思う。

2. ある部分腐食例とその起因

従来部分腐食の起る因子として考えられているものは、材質の不均一、機械的作用、あるいは流電作用等があるが、これらの説明では納得のできない部分腐食が実装置に多数見られるので、その二、三の例をここに列挙して見る。

2.1 原油加熱炉チューブの偏食

a) 状況：原油加熱炉チューブの内面（油側）に火焰に面した方向に偏食（偏った腐食）が見られる。ただしこの場合、偏食は加熱炉出口チューブに見られ、油中の電解物質としては原油の種類によっても異なるが、アラビヤ原油の場合、全硫黄分が 1.62~1.85%，塩化物が NaCl として 1lb/1000 パレル、また水分は 0.1% が含まれている。

b) 原因考察：この偏食を起す原因については、温度関係は直接の因子ではない（別報）。また食耗が一定方向の偏食型式であることから、流れによる機械的作用および材質の不均一ということは因子として考えられない。

また更に内部を流れる流体は油であるので流電作用によるものとはいえない。して見るとチューブ内面に起る軽質油分の発泡が金属面になんらかの影響を与えるのではないかということが考えられる。

2.2 プロパン・ポンプ内面のピッチング

a) 状況：遠心型プロパン・ポンプのケーシング、およびインペラー入口等にキャビテーションを起したと思

われる部分に米粒大の連鎖ピッチングが見られる（写真1）。ただしポンプ材質は鋳鋼で、プロパンには水分は含まない。

b) 原因考察：キャビテーションといえはエロージョンということが第一に頭に浮ぶのであるが、腐食型式が流線状である一般のエロージョンの型式と異なり

写真1 プロパンポンプ
内部ピッチング

* 昭和33年2月14日本委員会にて発表

** 日本石油精製(株)横浜製油所

米粒大の連鎖ピッチングであるところから必ずしもエロージョンとはいきれない。またピッチングの発生場所がキャビテーションを起す場所に限られ、更に内部流体は電氣的に不導体であるプロパンであるので材質の不均一および流電作用等は因子として考えられない。このようにして考えて見るとピッチング発生因子はキャビテーションによる金属面よりの発泡の影響ではないかということが想像される。

以上列举せる実例の外、ガソリン・ポンプ、塔キャップ、軽質油送り用配管、熱交換器チューブ等にもこれに類する例が多数あるが紙面の関係上この程度に止めるが、これらの実例はいずれも従来考えられていた材質不均一、機械的作用、あるいは流電作用等の部分腐食因子では十分説明のできないものであり、これらの部分腐食に見られる共通点である気泡の存在ということが何か腐食原因に関係があるのではないかということが思いあたるわけである。

3. 実 験

そこでこの気泡の金属面の腐食に及ぼす影響を調べるために最も手近な鉄、水、空気を利用して次のごとき簡単な二、三の実験を行なって見た。

3.1 第 1 実験

装置としては第1図および写真2に示すごとく、鉄製

第1図 噴射試験装置

写真 2

容器中にベークライト板にて絶縁された試片を置き、(試片は円形板で中心に穴があり、ベークライト板上の突起部に入れられるようになっている)この試片に向かって液が噴射されるようにノズルが試片に向けて取付けられ噴射液は容器、ポンプ、ノズルの順に循環される構造になっている。また装置全体は接

地等の影響を防止するためにコンクリート床とベークライト板にて絶縁した。まず第一に行なった実験は第2図

第 2 図

く単にこのような回路を結んだ場合は試片と容器との水に接する面積の違いにより容器が陰極、試片が陽極となって若干の電流が流れる。しかし一旦試片に液を噴射した場合はこれと逆に試片が陰極、容器が陽極となって電流が流れる。

この電位差によって生ずる電流を水の場合と気泡を混入した場合とに分けて比較すれば気泡のエネルギーの状態がわかるわけである。方法としてはノズルの位置を変化させず、水位を変えてこの電流を測定したところ、第3図のごとく水の場合から気泡を巻込んだ噴流に移る点を界として急に電流が大きくなり、また水位の減少とともに電流はますます大きくなる傾向を示している。ただしこの場合の噴流速度は 15m/sec である。

第 3 図

この実験、観察の結果を考察して見ると、

1) 水の場合から気泡を巻込んだ噴流に移る点を界として電流の大きさが急に大となることから、気泡は確かに金属面にエネルギー的に作用を及ぼすことがわかる。

2) しかも気泡の巻込んだ噴流のため試片は陰極になる傾向を示す。この現象はあるいは酸素濃淡電池の構成によるものではないかとも考えられがちであるが、本実験方法のごとく同一の容器内で激しく流体を噴流させている場合、容器内の液は激しく攪拌され酸素その他の成分の濃度差は全く生じないと見てよい。従って生じた電位差は従来の濃淡電池等の説では説明できない。

3.2 第 2 実験

第1実験では回路を形成してその電流を測定することによって現象を観察したのであるが、これを電氣的に絶縁体である油には適用できない。また回路を形成したのでは容易に電流が流れ、更に容器表面における変化の影響をも受けるので試片の表面のみにおけるエネルギーの変化の状態を観察するにはまだ不十分である。その意味

第 4 図

でもって液のみ、および気泡を巻込んだ噴流が金属面に衝突した場合の金属面におけるエネルギーの変化状態を見るために第4図のごとく液中の試片とアースとの間の電位変化を観測した。ただしこの場合の導線は液中においては試片と同材質の導線を使用し、外気中においては銅線を使用した。この場合計器に結線したままでは針の動きが微小なため、計器のターミナルと導線を接触せしめた瞬間の針の動きを観測した。すなわち試片の帯電の状態を観測したことになる。この結果電圧計の指針は $\oplus$ ・ $\ominus$ 両方向に激しく変動することが観測された。またその値は $0.2 \sim 0.4 \text{ mV}$ であり、水のみの流れの場合よりも、気泡を巻込んだ流れの方が起電力が大きい傾向を示している。また油の場合はタービン油よりも灯油の方が起電力が若干大きい（タービン油： $0.1 \sim 0.2 \text{ mV}$ ，灯油： $0.2 \sim 0.4 \text{ mV}$ ）。この観測によると噴流の衝突部には金属面とその環境との間のエネルギー差の変動が激しく起きていること、またそれが気泡によるものであろうということが想像できる。

この電位の変動、すなわち電氣的に $\oplus$ 方向、 $\ominus$ 方向と変化する原因は気泡の金属面への衝突および金属面よりの離脱が電氣的に表われてきたのではないかと想像される。

しかしこれまでの実験ではその方向性はわからない。

3・3 第 3 実験

第2実験によって気泡が金属面に衝突、および金属面より離脱する場合、金属面は電氣的に $\oplus$ 方向あるいは $\ominus$ 方向と瞬間的に変化し、エネルギーの激しい変動のあることが想像されるが、その方向性を確認するために次の実験を行なって見た。すなわち第5図のごとく同一材質

第 5 図

である鋼製パイプを水中に入れ、このパイプ間を導線にて連結し、その間に電流計を入れた簡単な装置であるが、この二つのパイプの中の一つから軽く空気の泡を出すとき空気が出たパイプの方が陰極となる。この際電流計の動きは一つの気泡

がパイプから離脱する瞬間に作動する（ $0.5 \mu\text{A}$ 程度）。このことから気泡が金属面（この場合は鉄面）より離脱す

る場合は、金属面は電気化学的にいって陰極となることがわかる。ただしこの場合金属の種類、また気泡のガスの種類によって異なってくる。たとえば同様な実験方法で銅パイプを使用し、炭酸ガスの気泡を出した場合は気泡を発生した銅パイプは陽極となる。

3・4 第 4 実験

第3実験において鉄面から気泡（空気）が離脱する場合は、その鉄面は陰極になることがわかったが、この現象が水の沸騰に際しても見られるか否か、また水蒸気の気泡の場合の影響等を確かめるため次の実験を行なって見た。

すなわち第6図のごとく鉄容器中に容器の底板に相対するように同一材質の極板を置き、これに水道水を入れた後加熱し容器の底板から発生する気泡が底板から離脱する場合の起電力の状況を観測して見た。

第 6 図

第7～9図は本実験に際して計測した水温と電流の時間に対する変化の状態を示す線図である。ただし電流方向は容器が陰極、極板が陽極である。

初めに新しい水道水を入れ、これを加熱、発泡させた場合は第7図のごとく、水温が 75°C に達すると一

第 7 図

旦電流の大きさは低下するが、水温が 95°C 以上になり容器の底板からの発泡がはじまると急速に電流の増加が見られる傾向を示している。次に一旦沸騰したこの水を冷却し、再び

同じ実験を行なって見た結果は、第8図のごとく、水温が 95°C に達するまでは新しい水の場合

第 8 図

と同じ傾向を示しているが、 95°C 以上となり容器の底板から発泡をはじめた状態は新しい水の場合と若干傾向が異なり電流の増加の度合いが少ないばかりでなく、ある限界を越えると時間とともに電流はかえって減少する傾向を示している。この傾向の違いは水中の溶解酸素の影響

響ではないかと考えられたので2回目の実験に使用した沸騰水の3分の1を新しい水と入れ替えて同様な観察を行なって見た。その結果第9図のごとく容器底板よりの

第9図

見られる。このことから底板からの発泡による起電力は溶解酸素の量に影響するものであろうと想像される。

この実験方法によって得られた結果の中底板よりの発泡後の電流変化がはたして発泡によるものであるか否かまた参考までに沸騰に至るまでの電流変化は何を意味しているかを考えて見る必要がある。

まずこのような実験方法によって電流の変化を起さしめると思われる因子を挙げて見ると、

1) 容器と極板との間の温度差 2) 容器と極板との面積の違い 3) 沸騰前の壁面に発生する気泡(細い)の影響 4) 沸騰に際しての発泡による起電力等である。この中容器の極板間の温度差による起電力は容器の加熱から考えて十分起り得る要素で、温度の70°C以下における電流の増加はこれがためであると考えられる。

しかし最終の沸騰時における電流変化は、急速に電流が低下するところ等から考えて必ずしも温度差の影響であるとはいえない。次の容器と極板との面積の違いの影響であるが、同一材質(鉄)でも水中に浸漬している面積が大きい方が陰極となって電流が流れることはよく実験で経験することである。

しかし本実験はこの電流の流れがなくなるのを待って開始したものであり、また更に水中に浸漬せる面積を違えた試片を極として水を加熱した場合の実験を行なって見た結果第10図のごとく、かえって浸漬量の異なる試片

第10図

極板との面積の違いによる影響はあまりないと考えて差支えない。次の沸騰前の壁面に発生する気泡の影響であるが、これは容器あるいは極板の水と接する面積を減少せしめることになるので当然電流の大きさに影響を与え

発泡後の電流は新しい水を使用した1回目の実験の場合と同様に急速に増加するが、間もなく電流の低下が

るもので、第4実験結果のいずれにも見られる75°C~90°Cの間および90°C~95°Cの間の2回にわたって電流が低下するのはこれがためであると考えられる。また事実容器の壁面をよく観察すると、この温度において多数細かい気泡が見られ、後者の90°C~95°Cのものは気泡が急に大きく成長する。このようにして電流変化の因子を考えて見ると水の沸騰に際してのはなはだしい電流変化は最後の因子である発泡による起電力であると考えて差支えないと思う。

すなわち溶解酸素を十分含んだ水が沸騰しはじめた際はその気泡の中には酸素を含んでいるため鉄面からの離脱に際しては鉄面が陰極になる方向にエネルギーの状態が変ることが確認できたわけである。

3.5 第5実験

次に鉄が陰極方向にエネルギー状態が変化した場合の腐食の進行度合を確かめるために次の実験を行なって見た。すなわち鉄試片を帯電させる方法としては、種々の実験から得た経験から沸騰水面近くに鉄試片を垂下げて置き30~60min後そのままの状態にて冷却すれば試片は容易に帯電し、帯電しない試片と水中に浸漬した場合0.25Vの電位差を生じ電気化学的にいって帯電試片が陰極となって電流が流れる。この方法にて帯電させた鉄試片を手早くハンガー(非金属製)から取り外しガラス板上に置かれたエメリーペーパーにて表面を軽く磨いた後帯電していない試片と同時に別々のビーカーの水中に浸漬した。この場合の試片の取扱いはゴム手袋をはめて行なった。かくして浸漬された両試片の発錆状況を観察した結果

- 1) 錆の発生量は外見上帯電している試片の方が多い。
- 2) 発錆の形態は、普通試片は平面から発錆をはじめるのに対して帯電試片は周囲の角から発錆のはじまる(写真3)。

写真3

これは電気、磁気の諸現象が物体の角から起り易いということからなっとくできる。

3) 普通試片を入れたビーカーと水との界面には多数の細かい気泡が見られるが帯電試片を入れたビーカーと水との界面にはそのような気泡はほとんど見られないことから帯電試片は水中の溶解酸素を多量に引きつけ反応したものと推察される。

4) 水の濁りの度合は帯電試片を入れた水の方が若干大である。

以上の事項から電気化学的に陰極となる方向に帯電した鉄は帯電していない鉄よりも腐食の度合が大であると考えて差支えないと思う。ここで一つ疑問を持たれる問題がある。それは電気化学的にいう陰極が腐食しやすいということであるが、これに類似した例として、水溶液中の鉄は液中の酸素が多いほど腐食しやすいが、一方酸素濃淡電池からいえば酸素の濃度大なる方が陰極となることから、電気化学的に陰極となる方が腐食しやすいことは一向に不思議ではないことがわかると思う。以上簡単ではあるが、実験によって気泡が金属面にエネルギー的に作用を及ぼし、その影響を受けエネルギーの保有状態が変わった金属は、影響を受けないものに比して、電池を構成しなくとも腐食の度合が異なることが確認できたことになる。すなわち実験例のごとく鋼、水、空気の場合は、空気が鋼板壁を離れるときの方が鋼板にエネルギー変化を及ぼす影響が大きく、しかも空気泡の離脱部は電気化学的に陰極になる方向に電位が変化する。しかして陰極方向にエネルギー状態が変化した鋼は腐食しやすいということから鋼面の空気あるいは酸素を含む蒸気の発泡部が腐食しやすい理由も明確に説明できる。

4. 考察および結論

以上述べた事例および実験結果を総括してみると、従来水溶液中の気泡といえはすぐ濃淡電池を連想したのであるが、噴流による攪拌作用の激しい第1および第2実験、また熱拡散、対流等を生ずる第4実験のごとき場合にも極間に電位差を生ずるということは、電池構成が必ずしも水溶液中の電解質あるいは酸素の濃度差のみによるものとはいきれない。また更に従来の腐食実例として遭遇していたものは大部分が電解質溶液を取扱ったものであったが、筆者の遭遇した事例の多くは電気的に不導体である石油を取扱ったもので、この場合は濃淡電池では説明がつかない。従って気泡そのものの腐食に及ぼす影響ということが考えられるわけである。

しからば気泡が金属面に及ぼす機構いかにという問題となるが、気泡そのものは自然に発生するものではなく、必ず加熱あるいは激しい機械的作用等外部のエネルギーの供給が必要であることから、発生した気泡はそれに相当したエネルギーを保有しているはずである。空気攪拌せる石油が静電気を帯びるのもこの理の一つである。

一方金属の面から考えた場合、金属とその周辺の環境との界面を界として金属表面のエネルギーの状態が環境の違いに応じて変化するということが考えられる。すなわち同一材質および寸法の二つの鉄試片を、一方を深く、他方を浅く水中に浸漬した場合、水中に深く入れた方が陰極、浅く入れた方が陽極となって電流を生ずることから、鉄表面のエネルギー状態は空気に接している場

合と水に接している場合とでは異なることを意味しているといえる。

第 11 図

合と水に接している場合とでは異なることを意味しているといえる。ここで山本洋一先生の説をおかりして気泡の金属面に及ぼす影響を図解的に説明するならば第11図のごとき腐食機構が想像される。要するに気泡の金属面への衝突および離脱は金属面におけるエネルギー状態を攪乱し、環境とのエネルギー差を波動的に変化させる効果があり、それにより生じたエネルギー差変化のため腐食が促進されると考えられるものである。この現象は逆に気体中の液滴が金属面より連続滴下する場合も同様な腐食促進機構と考えられるが、このように気体、液体の両相が交互に反復的に金属面に接し腐食に及ぼす効果を「交相効果」とでも称すべきであるが、この効果については金属、液体、気体等の種類および相の交るサイクル数等の影響について更に究明する必要がある。しかし筆者の考えているこの「交相効果」に類する腐食形態が第1表に示すごとく実装置に非常に多く見られることから、機器の寿命予測、あるいは部分腐食の事前発見上重要な問題であり、またこの考え方でもって部分腐食の予知が容易にできることは筆者の経験で明らかである。

第1表 5年間の腐食破損件数

腐 食 様 式	件 数
エロージョン	16
電食	52
交相効果	56
粒間腐食	5
応力腐食	7
材質不良による腐食（脱亜鉛現象および材質不均一腐食等）	6
その他の腐食（海水、その他の薬品）	8

要するに本文にて筆者がいわんとするところは、気泡が腐食に及ぼす影響は、この「交相効果」によるものであるという筆者の考えを論じたものであって、今後の部分腐食に関する研究に若干なりとも参考となれば幸である。

（昭和33年3月31日受理）