防食におけるモニタリングの実際*

Monitoring Corrosion Inhibition in Practice

E. Heitz**

**Dechema-Institut

〈概 要〉

初めにモニタリングという言葉について概説し、多くの腐食試験方法が腐食抑制のモニタリングとして利用できることを示した。モニタリングに用いられる前提条件は、実際の腐食系に容易に利用でき、かつ明確な評価ができることである。

次にモニタリングを、腐食の直接的な測定方法と間接的な測定方法とに分類し、それぞれの方法が実際面でのどういう分野に利用できるか、またその適用限界についての説明を表によって行い、引用文献も挙げた。

また石油および天然ガス工業、各種精製工業および給水施設等のいろいろな工業面からモニタリングの応用例を選び、それらについて解説した。

いろいろな試験方法を正しくモニタリングに利用するためには、実際面での経験を積んだ技術者が、その方法の基礎となる原理をある程度理解していなければならず、またそれと同時に基礎の研究者としても、こういう応用面にもっと興味をもつべきであると結論される。研究者は応用面にタッチすることによって、パイロットまたはマイクロパイロットという大規模なシステムのシュミレーションに挑戦できる。

1. 緒 言

まず第一に、私は「防食のモニタリング」ということは「腐食のモニタリング」ということと同じであるということを指摘したい。腐食試験の基礎となる理論ならびに試験方法は、原理的には防食試験にも役立たせることができる。それゆえこれまでに現場的には非常に多くの防食試験法が提出されたにもかかわらず、その中のほとんどが実際面での個々の特殊な要求を満足させることができなかったということは別に驚くべきことではない。

まず始めに本文で扱う範囲を明確にするために、「モ

ニタリング (Monitoring)」と「実際面 (practice)」という言葉の意味を述べておきたい。「モニタリング」とは「腐食速度に関係するある量を、連続的または断続的に自動測定または自動制御すること」と解釈される。一方「実際面」とは「大きな工業的規模での試験だけではなく、もしその試験の目的が純学術的な観点よりもむしろ工学的および経済的な観点に重きがおかれてさえおればパイロットプラントあるいは研究室規模 (マイクロパイロットプラント) での試験も含めた分野」と定義したい。最後に「抑制 (inhibition)」という言葉は、本論文を通じてたとえば H. Fischer¹⁾ が概説したような、古典的かつ基礎的な意味であることを理解していただきたい。

2. モニタリングの概要

どのモニタリング法に対してもまず要求される主要な条件の一つは、自動化の可能性ということである。一般に工業的プロセスでの使用期間というものは基礎的な研究で採用される試験期間と比べてケタ違いに長いということを考えれば、こういう条件が望まれる理由が容易に理解できるであろう。

モニタリングではまた腐食速度に関する定量的なデータだけではなく、腐食速度と何らかの関係をもつ値の相対的なデーターを用いることもできるということが特徴である。もちろんこのような相対値による評価方法は基礎的研究としては全く用いることはできない。一方基礎的な腐食機構の解明には非常に役立つ方法であっても、その方法を実際面での試験に適用できない場合もありうる。たとえば緩和法などがその一例である。それゆえモニタリングにはもう一つ、「容易に実際面に適用でき、かつ明確に腐食速度を評価できる」という条件が望まれる。

本文ではこれまでに用いられてきた、あるいは現在用いられているモニタリング法の応用面での技術とか、その基礎となる理論を詳しく検討することはできない。それらについては関連文献 (2)~(4) を参照されたい。

それゆえここではいろいろなモニタリング法の概要だけを、重要な特徴を付して表 1 と表 2 に示した。腐食速

* 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Extended Abstracts, 432 (1975)

訳者: 加藤正義 (東京理科大学工学部工業化学教室, 〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

** Frankfurt/Main, BRD

表 1 直接的なモニタリング法

方 法	適 用 性 (A) 測 定 限 界 (L)	応 用 分 野	文 献
1. 物質損失			
1.1 重量減	A; 一般用, 現場, パイロット L; 腐食速度の通算値のみ	全工業分野	ASTM, DIN 規格および NACE-標準試験法
1.2 壁の厚さ (超音波, X線)	A; 一般用, 現場 L; 腐食速度の通算値のみ 測定部のみの情報	原油および天然ガスの製造, 精製 化学および石油化学 用プラント	1~5
1.3 オーム抵抗による物質損失の評価	A; 一般用 L; 通算値のみ	同 上	2, 6, 7, 11, 14
2. 腐食生成物の検出			
2.1 媒質中の金属イオンの分析	A; 一般用, 現場, パイロット, 瞬間腐食速度 L; 生成物の不完全溶解析出物 (硫化物, 水酸化物)	同上および酸洗, クリーニング	2, 8
2.2 水素発生量	A; 現場, パイロット, 瞬間腐食速度 L; 酸中での腐食のみ 酸素, 酸化物および初期高水素含量による妨害	原油採取 酸洗	2, 9
3. 酸素消費量	A; 現場, パイロット, 瞬間腐食速度 L; 酸素消費型腐食にのみ適用。水素発生または他の酸化剤の還元反応による妨害	飲料用水 冷却水系	10
4. 電気化学的方法			NACE-発行
4.1 分極抵抗法 (アドミッタンス)	A; 現場, パイロット, 瞬間腐食速度 L; 活性状態での腐食における電気化学的腐食にのみ適用 表面皮膜の高抵抗および媒体の低電導度による妨害	原油, 天然ガスの製造, 精製 酸洗 (冷却水系)	3D170 2, 6, 7, 12, 13, 14, 15
4.2 ガルバニー電池腐食電流	A; 現場, パイロット, 瞬間腐食速度 L; 主として接触腐食用	冷却水系 飲料用水	NACE 発行 3D170 16, 17
5. 機械的性質の劣化 (応力腐食および水素ぜい性試験)	A; 一般用, 現場, パイロット, 通算値 L; 特殊な試料	すべての工業分野	2, 5
6. 現場調査および損失の統計的解析	A; 一般用, 現場, 通算値 L; 時間を要す。経費がかかる。抑制効果の判定がおくれる	すべての工業分野	2, 5, 14

度の直接的な測定法を表 1 に, 間接的な測定法を表 2 に, それぞれを分類して示してある。これまでに実際面でうまく使われてきた測定法はすべて網羅するとともに, それらの方法についての他の, もっと広い応用面についても記すように努めた。

表 1, 表 2 の各第 1 欄を比較すればわかるように, 一般に直接法の方が腐食速度の定量的な値が得られる。直接法の中でも特に重要な測定法としては, 重量減試験, オーム抵抗測定器による試験, 腐食生成物の分析および若干の制約はあるが電気化学的測定法が挙げられる。間接的な方法では, 抑制剤濃度, pH, 水素透過等を測定することによって防食管理ができる。水素透過の測定は水素ぜい性の管理に役立つが, これに関してはもっと多くの経験を積むことが望まれる。装置自体を点検し, 腐

食に起因する損失, 劣化を記録するようなことも, もしそれが長期間にわたって規則正しく実行されるのであれば, モニタリング技術の一つとして認めるべきである。

表 1 の第 2 欄には各モニタリングの適用性と測定限界を示した。表示された各方法は一般に現場, すなわち大規模な工業プロセス内の装置自体か, またはパイロットプラントに適用されている。後者の場合にはまた, 新しい防食技術の評価することを目的としてモニタリングが行われる。第 2 欄にはまた各試験法で, 長期間の腐食速度の平均値が得られるのか (たとえば重量減に基づく評価法), その時点, 時点での腐食速度が得られるのか*

* 〈訳註〉 原文には differential (instantaneous) value とあり, 以下「瞬間腐食速度」と訳す。

表 2 間接的なモニタリング法

方 法	適 用 性 (A) 測 定 限 界 (L)	応 用 分 野	文 献
1. 抑制剤濃度の分析	A; 無機抑制剤については一般用, 現場, パイロット L; 3. の場合を除き, 有機媒質中の有機抑制剤には不適	飲料水用 冷却水系用	18
2. pH 測定	A; 主として酸腐食に対して, 現場, パイロット L; 主として特殊環境下における酸素消費型腐食に対してのみ	飲料水用 冷却水系用	2, 18
3. 抑制剤の放射化分析	A; 現場, パイロット L; 検知部分のみの情報, 放射性トレーサー使用の制限	原油および天然ガス製造 (適用例は僅少)	20, 21
4. 水素透過	A; 水素ゼイ性感受性のある腐食系, 現場, パイロット L; 実際例僅少	原油および天然ガス製造	19
5. 酸化還元電位	A; 現場, パイロット L; 実際例僅少	精製関係	23

(たとえば腐食電流測定に基づく評価法)あるいは両者の中間的なもの(たとえば腐食生成物の検出法)が得られるのかの区別を示してある。瞬間腐食速度が得られる方法は、応答が早く、防食条件を変えた時の腐食速度に及ぼす影響を容易に追跡することができるので、一般にパイロット規模のモニタリングとしてより有利である。

表1の第3欄には各種の工業分野で用いられている防食モニタリング法の例を挙げた。引用例はごく僅かであるが、皆重要な分野ばかりである。すなわち原油および天然ガスの製造、炭化水素関連工業(精製および石油化学工業)、給水および冷却水系諸施設、金属の酸洗および洗浄等の分野に活用されている。しかしながら化学工業においては、腐食抑制剤を用いた防食法はそれほど広い分野で使われる方法でないのは興味あることである。

抑制剤を用いた腐食系の構造材料は、主として非合金または低合金の鋼および鋳鉄であり、またこれらよりも利用度は若干落ちるが、アルミニウム、銅、銅合金および亜鉛(給水系における亜鉛メッキ鋼)もその対象となる。

第4欄には参考文献番号を挙げた。これらには各方法の原理、応用技術ならびに適用限界についてのもっと詳しい解説がなされている。完全な引用とはいえないが、各分野に入門する手引として役立つであろう。

3. モニタリング法の応用例

電気および電気化学的方法は、容易に自動化できるので最も魅力的なモニタリング法といえる。しかしながらこれら、特に電気化学的方法において、測定された値から正しい情報を引き出すためには、その方法の原理をよく理解していなくてはならない。たとえば測定にかかったある電気化学的な数値が、腐食速度に比例するということを確認することが必要である。この確認は、同時に電極として用いた試片の一つをとって、その重量減を測るか、あるいは試片の抵抗測定を同時に併用することによって行うことができる。保護性の皮膜とか不動態皮膜ができないような活性な腐食系では、このような比較を省略することもありうるが、その他の腐食系、たとえば水と有機溶媒との混合溶媒系のような場合には欠かす

図 1 電気化学的または電気的方法による腐食モニタリング用プローブ

図2 パイロット規模の装置の腐食抑制モニター
(Werner and Sonthheimer¹⁰⁾)

図3 原油蒸留中の腐食抑制
(Capelle, van Dijk, Knoop⁹⁾)

ことができない。抑制機構が化学吸着したバリエー層に基づく系もあるから、抑制された腐食系は一般に二種の独立した方法によって研究されねばならない。

図1に電気化学的および電気的なモニタリング法による測定プローブの例をいくつか示した。a) は3個の電極を備えた分極抵抗ならびに重量減測定用のプローブで、これは必要な測定装置を付属させて市販されている。b) のプローブは、マイクロパイロット規模でのモニタリング用で、特殊な流体力学的流動パターンを示す二相の腐食系に対して特に好ましい。この装置は、炭酸ガスと硫化水素を含むケロシンと3%塩化ナトリウム水溶液との混合系中における抑制効果の評価法として用い、好結果を得ている。c) はオーム抵抗と腐食重量減測定とを組み合わせたものとして一般的に用いられる。この方法は物質の減量がオーム抵抗の増加につながるという原理に基づいている。もちろんこの方法では、均一腐食の場合に最も信頼性のある結果が得られる。d) のプローブは水中における接触腐食のモニタリングとして用いられる特殊な例である。流路の壁に二種の電極、Aお

図4 亜鉛メッキ鋼の腐食抑制
(Werner and Sonthheimer¹⁰⁾)

よび B をとりつけ、両者を短絡させておくと、酸素腐食の条件下ならば流れる電流は接触腐食速度の尺度となる。接触腐食用端子はまたプローブ a) のような形にすることもできる。ただしこの場合は3個のプローブでなく、2個のプローブとする。

図2は原油精製の研究室規模での試験装置のフローシートである⁹⁾。この装置では、凝縮器内の鉄の含量を測定して抑制効果を評価する(瞬間腐食速度測定法)とともに、試験後の腐食重量減を測定する(平均腐食速度測定法)試験が行われており、ジイミダゾリン系化合物の腐食抑制効果が抑制剤濃度の関数としてうまく測定されている⁹⁾。その結果を図3に示した。

大規模給水系の腐食モニタリングは最近発展してきた興味ある分野である。水中溶存酸素の消費量を測定することによって、亜鉛メッキ鋼の腐食速度が、いろいろな抑制剤を加えた水について好調に測定されている¹⁰⁾。この測定装置は酸素濃度計(膜型プローブ)を備えた研究室規模の環状管で(ループ。測定時は閉じる)、このループを大規模給水系統管のバイパスにつないでモニタリングが行われる。図4はこの装置を用いて飲料用水に対するリン酸塩の添加効果を示したもので、亜鉛の腐食速度がかなり低下している情況が追跡されている。この分野におけるモニタリングは未だ初期の発展段階にあるが、適用可能な領域は他の分野に比べてむしろ大きいと言える。たとえば最近の報文¹³⁾によれば、冷却水系の抑制剤による腐食制御に適当なモニタリング技術がほどこされていないことが強調されている。

大規模な天然ガスまたは原油採取工業に、オーム抵抗法および分極抵抗法を利用することもいろいろと行われてきた。その代表例は鋼製の酸性ガス(硫化水素含有)採取装置に対する防食である¹⁴⁾。この系では凝縮水中にモニター用プローブを挿入して腐食速度の経時変化を測定し、図5のような結果が得られている。二種のモニタリング法の結果が良く一致していることが注目され、興味深い。また数年にわたる腐食損失の統計的解析の結果、使用した抑制剤(有機スルホリン酸塩)の抑制効果

図 5 天然ガス採取凝縮水中における腐食抑制；二種のモニター法
(Martin, Annand, Wilson, Abrahamson¹⁴⁾)

図 6 水素発生量によるモニター
(Bernhardt, Hoffmann⁹⁾)

図 7 水中の腐食に対するパイロット試験用ループ

が確認されたことは重要である。

酸性溶液中の腐食の場合には、発生する水素ガスの測定によって腐食抑制効果のモニタリングをすることができ。図6は現場に特殊なガスクロマトグラフを取り付けて発生水素ガスを測定した結果で、湿式油井における鋼製の、装置ならびにパイプラインの腐食がアミン系の抑制剤の添加によって停止することが認められる⁹⁾。この方法をうまく適用するためには、鋼と接触させる前の腐食媒質中に酸素および水素が含まれていてはならない。

全く同じ原理が鉄鋼の酸洗時の腐食制御に利用されたが、この方法は酸洗工業における腐食抑制のモニタリングとしてはあまり一般的に用いられていない。なぜならば抑制剤は酸洗浴中に濃度に対して比例注入されるので常に更新されるからである。

最後に記す例は、大気に接する（空気を含む）中程度の硬水中における炭素鋼と 13% クロム鋼との接触腐食

図 8 水中の接触腐食抑制のモニター
(Heiz, Loss¹⁰⁾)

の抑制例である。この二種金属を接触させた電池端子（図 1, d 参照）を取りつけた試験用ループが図 7 のように設置されている。水の流速は重要な因子であるから、流速が零と 20 m/s の 2 段階に周期的に変換するようにされている。その結果を図 8 に示したが、pH=7 では静止の場合と（接触腐食速度大）、流動の場合（接触腐食速度小）とは大きな差が認められた。pH を 9 にまで上げると接触腐食は抑制される。

4. 結 論

腐食の抑制をモニタリングするには多くの方法が考えられるが、実際面に容易に利用でき、かつ実際の腐食速度の評価に直結しうような方法はごく僅かなものに限られる。

ある方法をモニタリングに正しく利用するためには、それぞれの方法の適用限界を充分に把握しておくことが必要である。このことは実際面にたずさわる技術者が、その方法の原理となる基礎知識を備えている場合にのみ可能となる。

現場において好調に利用されている数多くのモニタリング例があるが、もし実際面における複雑な腐食系の挙動に関してもっと深い知識が得られれば、利用度をさらに一層増加させうであろう。そのための一つの方法は、マイクロパイロットあるいはパイロット規模でのシュミレーションをもっと行うことであろう。このことは応用研究に興味をもっている研究者にとって、正に挑戦するだけの価値のある仕事である。

謝 辞

本論文の翻訳を快くご承諾いただいた、Dr. Heiz に深謝致します。

References

- 1) H. Fischer: *Werkstoffe und Korrosion*, **23**, 445 (1972), **23**, 453 (1972), **25**, 706 (1974).
- 2) C. C. Nathan (ed.): *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, 1973.

- 3) G. TrabANELLI, V. Carassiti: Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors, in *Advances in Corrosion Science and Technology*, (Fontana, Staehle eds.), Vol. 1, Plenum Press, 1970.
- 4) J. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barrannik: *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, 1960.
- 5) H. Gräfen, F. Kahl & A. Rahmel (eds.): 1. Korrosionum: Die Bedeutung der Korrosion für Planung, Bau und Betrieb von Anlagen der chemischen und petrochemischen Technik sowie in der Mineralölindustrie, Verlag Chemie, 1974.
- 6) H. Feitler: *Material Protection*, 9, 37 (1970), October.
- 7) J. C. Bovankovich: *Materials Protection*, 12, 20 (1973), June.
- 8) A. Capelle, J. van Dijk & I. A. S. Knoop: *Proceeding Corrosion Week*, Budapest, 1974.
- 9) H. W. Bernhardt & H. Hoffmann, Frankfurt-Höchst, BRD, private Commun.
- 10) G. Werner & H. Sontheimer: Langenau und Karlsruhe, BRD, private Communication.
- 11) J. Gutzeit, C. Samans, & F. B. Bulls: *Materials Protection*, 12, 12 (1973), July.
- 12) H. Kerst: *Corrosion* 74, (Corrosion Forum) Paper No. 121, Chicago, March 1974.
- 13) R. J. Horvath: *Materials Protection*, 12, 14 (1973), August.
- 14) R. L. Martin, R. R. Annand, D. Wilson & W. E. Abrahamson: *Materials Protection*, 10, 33 (1971), December.
- 15) S. Mennenöh: *Stahl und Eisen*, 85, 257 (1965).
- 16) E. Heitz & C. Loss: *Werkstoffe und Korrosion*, in prep.
- 17) H. Kerst: *Materials Protection*, 12, 35 (1973), August.
- 18) J. Weber: *Werkstoffe und Korrosion*, 26, 192 (1975).
- 19) L. Auer & F. W. Hewes: *Materials Protection*, 3, 10 (1964), August.
- 20) M. J. Michnick, R. R. Annand & G. B. Farquhar: *Materials Protection*, 10, 41 (1971), August.
- 21) O. L. Riggs, Jr., M. Hutchinson & P. L. Grant: *Materials Protection*, 5, 27 (1966), November.
- 22) A. Capelle, J. van Dijk & I. A. S. Knoop: private Commun.
- 23) K. Reiser: *J. Institute of Petroleum*, 53, 352 (1967).