1. 電気的手法による腐食モニタリング

——既往と将来——

岡 本 剛*

*東京理科大学理学部

1. Corrosion Monitoring by Electrical and Electrochemical Techniques

——Past, Present and Future——

Go Okamoto*

*Science University of Tokyo, Faculty of Science

The corrosion monitoring sub-committee of the Japan Society of Corrosion Engineering started at an urgent request from the Society of Chemical Engineering of Japan in 1976.

The guiding principles as well as the activities of the committee in the past two years are outlined. Recent international trends in researches and meetings on corrosion monitoring are also referred.

It is pointed out that corrosion testings and monitoring techniques have been developed along with a progress in corrosion sciences and technologies of metals. Recently corrosion monitoring techniques have attracted attention as one of powerful means for reduction of corrosion loss in technological societies. The monitoring techniques are, however, still at a developing stage and will await intensive studies not only by corrosion scientists and engineers but also by outsiders.

1.1 はじめに

わが国は昭和 51 年 4 月、通産省の補助をえて、腐食防食協会と日本防錆技術協会が協力して、本邦で始めて腐食損失に対する総合的な調査を実施した。その結果は既に本誌にも掲載したところであるが、直接損失だけでも 2 兆 5 千億円の巨額なものとなり、これに不時の腐食事故による操業停止や、製品汚染、機器の能率低下、人命に対する危害などの間接損失を考慮するならば、直接損失の何倍かの損失となることが予想される。これは単に経済面からばかりでなく、安全性、省資源、省エネルギーの立場からも真剣に考慮すべき課題である。

時たまたま、この調査を開始した時点で、この調査に参加され、化学工学協会とも関係の深い中島 敏前理事から腐食防食協会の専門委員会の仕事として腐食モニタリングの分科会を設置してはとのご相談があった。

当時、調査は未了とはいえ腐食損失が相当巨額のものとなることは予想されていたし、1970 年に Hoar 報告を発表した英国では、腐食モニタリングを重要研究項目として優先的にとりあげ、研究をすすめているとの情報もあり、とり敢えず筆者が主査となり、中島 敏氏ともご相談の上別表のようなメンバー構成で発足することと

した。

本分科会の運営方針としては、基礎的な面では現在最も注目されている電気化学的手法の一般的理解と使用限界を明らかにすることに重点をおき、実用面では必ずしも電気化学的手法に限定せずに広くわが国で実施されている防食管理の実情をその当事者から直接聞く機会をもつとともに、外国文献による多種類の実施例の紹介に努めることとした。Sydney の国際金属腐食会議で腐食モニタリングについて筆者と会談した Dr. Heiz から非常にすぐれた総説の寄贈をうけたので、早速メンバーに配布し、これを訳出して本誌に掲載した¹⁾。昭和 52 年 7 月には、電気化学的手法による腐食モニタリングに関するシンポジウムも開催し、活動の一端を紹介した²⁾。

分科会は 2 ケ年間に 10 回開催、その間わが国で開発された東芝総研佐藤祐一氏らのクロースタット法や、東工大春山教授らによるインピーダンス法による腐食速度の測定の発表なども行い、また NACE '77, EPRI 会議、英国における腐食モニタリング会議などの特色ある情報に接することもできた。元来本分科会の目的の一つは広く会員に腐食モニタリングについて注意を喚起することにあるので、分科会の活動にとどまらずその記録を再整理し、多少新しい資料も加えて防食技術に発表することとした。幸い編集委員会のご了解をえて特集号として発

* 〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3 (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan)

刊することができた。

分科会当初の心づもりとしては活動2年目位にモニタリング標準モデルの立案などを実施し、これを中心としての討議のできることを希望していたのであるが、種々の都合でこれは実現できなかった。しかし、メンバーである栗田工業(株)総研、綜研化学(株)、北斗電工(株)のご好意によって、電気化学的手法による冷却水のモニタリングの現場実験を約1ヶ月にわたり継続実施することができたので、これをまとめて報文として特集に加えることができた。

なおわれわれが本特集を企画後、アメリカでは Chem. Eng. Progress 1978 年 3 月号に “Process Corrosion Control” と題して特集が発行された。また英国の腐食試験ならびにモニタリングの国際会議予稿(1977)によれば英国では腐食損失を軽減する目的で近々 Handbook on Corrosion Monitoring の発行が予定されているなど、この方面の国際的に活発な動きが注目される。

1.2 腐食モニタリングの考え方、既往と将来

「腐食モニタリング」という言葉は最近多く使用されるようになったけれども、この言葉の意味する操作自体は実験室における基礎研究者も現場技術者も常に何等かの形で注意をはらっていることである。すなわちある金属材料でつくられた装置なり機器が腐食環境に接している場合にはその材料の腐食の可能性、腐食の速さ、腐食の形態などに関する知見を定性的にせよ、定量的にせよ把握しようとすることは、腐食防食を問題とする限り当然の要求である。しかし何分にも腐食現象は材料と環境条件との無数の組合せによってコントロールされる複雑な現象であるから、とかくカンと経験とが優先する結果になる。

歴史的にみれば今世紀の始め頃から英国を始め欧米各国で個別的に腐食現象を科学的に理解するための努力がつづけられてきた。殊に第二次欧州大戦後は化学工業を始めエネルギー産業等の著しい進歩により、プロセス開発の面からも金属材料の耐食性に関する具体的なデータを必要とすることが多くなり、腐食防食の研究に対する国際的な協力の気運がたかまってきた。工学の立場からみて、腐食防食に対する要求を二つに分けて考えることができる。一つは金属材料の耐食性に関する工業的データであって、問題の環境におけるその材料の寿命を予測しうるものである。もう一つは操業のためのデータであって、実際の運転中または休止中、材料の腐食状況を判断するためのデータである。前者のために採用される方法は主として腐食試験であり、後者に対して採用される方法は主として腐食モニタリングといってよいであろう。勿論これは厳密な区別ではない。これまでは腐食試

験法がモニタリングに転用されることが多いけれども、将来はモニタリングのデータの蓄積が寿命予測の目的にも大いに活用されるようになるであろう。

木島茂氏は防食管理を設計保全、予防保全、事後保全に分類しているが³⁾、腐食試験は主として設計保全を、腐食モニタリングは予防保全を目的としたものといえるであろう。

腐食モニタリングの方法一般については本特集で小林豊次氏が概説されるが、腐食試験の最も基本的操作は腐食試片の重量減の測定と表面状態の肉眼的観察であることは申すまでもないことである。1920 年代に腐食反応が電気化学反応機構で進行するという Evans らの実証にもとづき、化学平衡論の立場から、環境の一指標として pH をとり、多数の金属種について電位-pH 図 (Pourbaix Diagram)⁴⁾ が作製され、腐食反応進行の可能性を判断する一つの手がかりができた。然しこの方法では腐食反応の進行速度を予測することはできない。平衡論による上記の提案と同じ頃、Wagner, Traud⁵⁾ は混成電位の概念を導入し、実験的に求められる腐食電位とアノードまたはカソード分極曲線とから腐食速度を求める方法を発表した。この論文は正に今日の腐食科学の出発点ともいえるものである。現在種々の電気化学的な腐食速度の求め方が提案され、それに基づく計測器が開発されているが、その源は Wagner, Traud の提案にあるといっても過言ではない。これから求めうるものは瞬間的な腐食速度であり、重量減の計測から求めうるものは平均的な腐食速度であって、両者は全く相補的な役割をはたすものと考えるべきである。腐食モニタリングが腐食速度の連続的または断続的記録を意図するものとするれば電気化学的計測がそのために便利ではあるが、常に重量減の計測も併せ実施して対比する必要がある。

Pourbaix Diagram から明らかなように金属は元来不活性態 (Immune)、活性態、不働態のいずれかにあり、与えられた環境について規制すべき状態の電位領域が明らかであるならば、必ずしも腐食速度を求めなくても電位規制によって腐食反応を制御できることになる。この思想に基づいた電気防食法(カソード防食)はわが国でも昭和 26 年頃から工業的規模で実施されるようになり、現在国際的な発展を示している。また腐食反応速度の立場から不働態域の基礎研究が定電位装置の開発を促し、これを応用して不働態域に規制するアノード防食が将来プロセス産業に広く用いられる可能性がある。

このようにみえてくると腐食試験または腐食モニタリング手法の発展は腐食科学の発展と常に歩調を共にしてきたものとみることができる。

ここで注意すべきことは腐食試験といい、腐食モニタリングと云っても、それは現場における装置機器を構成

する金属材料の冶金的因子、環境因子のごく一部しか代表していないことである。その上、実際の腐食形態は均一腐食ばかりでなく、局部腐食が腐食障害の相当の割合をしめているのに、瞬間腐食速度の測定は均一腐食を前提としていることである。然し、現行の腐食モニタリング手法でも環境条件の変化に対しては相当有力な役割を果たしているとみることができる。

そこで目を転じて人体の健康状態の管理に対する歩みはどのようであろうか。1950年代にあまりに専門分科にわかれすぎた医学の状況に対処するために、Dr. Mayoが最初にアメリカで開発した総合的な診断方法は、今日わが国でも広く総合病院で採用されている。しかしそれに満足しないで基礎医学者は生物物理学のめざましい進歩をたよりにして、現在使用しうる限りの最先端の科学技術特に Optoelectronics を駆使して例えばがんの早期発見のために分子レベルで生体内の蛋白質の動態の異常検出の試みがなされている。その際、単に瞬間的計測だけではなく連続的観測値の統計的处理を必要とするようである。これは筆者のかいままた一印象にすぎないが、ひるがえって局部腐食をふくめて金属腐食のモニタリングの研究開発はまだまだほんの緒についたばかりともいえるのではなからうか。

わが国で腐食モニタリングに対する関心は、個々の工場現場で独自の方法を採用して効果をあげている所は多々あったであろうが、広く学会で問題にしたのは1970年、電気化学協会腐食専門委員会、鈴木紹夫氏「電気化学的手法による化学装置の防食管理」、岡田秀弥氏「電気化学的手法等による耐食材料の評価法」の講演と討議が行われた頃と考える。また北村義治氏の「防食技術の実際」という好著や、木島茂氏の防食管理に関する多くの論説はこの気運を向上するために大いに役立ってきた。

然し最近のように各種装置、機器の長期運転が要望され、問題の装置の老朽化の程度を判断し、操業条件の変化に対する腐食速度の変化を早急に知ることなどが求められる状況では、腐食モニタリングをより広く、使い易く確実なものとしなければならない。

ここで想起したいのは当時多くの工業人にとってはとも工業化は不可能とみられていたアンモニア高圧合成の装置を完成させた Bosch 博士のノーベル賞受賞講演の一節

である。

『全体の採算は技術者には全く故障のない運転をするということにかかっている。そのためには操業をモニターするための計器を完成するために数年を要したが、操業管理はこれらによる常時の記録によって可能になった』。

今日各種機器、装置の腐食モニタリング手法はまだ発展途上のものである。分科会のメンバーの方々の非常な熱意にささえられてでき上った本特集が、現場技術者には現在行使されている種々のモニタリング技法を活用するための参考となり、基礎研究者には独自のモニタリング方法の開発にいどむ機縁ともなれば幸である。

最後に本特集のまとめにご協力戴いた加藤、小島、朝倉博士に厚く謝意を表する。

(昭和 53 年 10 月 30 日受理)

腐食防食協会第2専門委員会第2分科会 (2-2)

(電気化学的手法によるモニタリング委員)

委員長	岡本 剛 (東理大)
委員	朝倉祝治 (横浜国大)、岡田秀弥 (新日鉄)、大久保勝夫 (住友化学)、加藤正義 (東理大)、小島 薫 (茨城工専)、小林豊治 (日本防蝕)、佐藤祐一 (東芝総研)、斎藤 浩 (綜研化学)、篠原孝順 (東洋エンジニアリング)、鈴木紹夫 (味の素)、高崎新一 (栗田工業)、中内博二 (東工試)、中島 敏 (綜研化学)、永山政一 (北大)、橋本哲之祐 (千代田化工)、藤井哲雄 (金材技研)、松島 巖 (日本鋼管)、山本一雄 (新日鉄)、山本大輔 (栗田工業)、呂 秋成 (北斗電工)

以上 21 名

文 献

- 1) E. Heiz, 加藤正義訳: 防食技術, 26, No. 2, 91 (1977).
- 2) 第 12 回腐食防食シンポジウム: 防食技術, 27, No. 5, 269 (1978).
- 3) 木島 茂: 機械材料, 21, No. 2, 21 (1977).
- 4) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE.
- 5) C. Wagner and W. Traud:—Z. Elektrochem., 44, No 7, 391 (1938).