2. 腐食モニタリングの手法

小林 豊 治*

*日本防蝕工業株式会社

2. Techniques of Corrosion Monitoring

Toyoji Kobayashi*

*The Nippon Corrosion Engineering Co., Ltd.

Objects of and principles in various techniques of corrosion monitoring are presented.

Some typical monitoring techniques practically applied to equipments and plants such as thickness-, weight loss-, eddy current- and electric resistance-measurements, and electrochemical (linear polarization)-, corrosion sound- and hydrogen probe- methods are also given.

2.1 ま え が き

各種工業における装置や施設の腐食による損失は大きな経済的損失を招くと同時に、保安上からも軽視できない問題である。この意味から、それぞれのプラントにおいては、腐食を最小限にとどめるように努力が払われなければならない。

プラントが十分にその性能を発揮するためには、(1) 耐食的に十分な材料が正しく使用され、(2) 本来の性能を保持できるようにプラントの腐食状況や防食方法の適正な管理が十分行われていることが不可欠な条件である。

最近著しく進展をみた多くの腐食理論は腐食問題の解決に有力な指針を与えるけれども、問題の実際の解決に当っての最終的結論は経験的な試験の結果に基づいた判断にまつとところが大きい。したがって、装置材料の耐食性や防食法の効果の判定に際しては、既往の蓄積データを参考にするとともに、腐食試験を行って結果を確認する方法をとることが多い。また運転中のプラントにおいても、腐食状態をいろいろの腐食計測法で測定し、これに基づいて腐食・防食の管理を行っている。さらに最近では腐食量の計測を連続化または自動化して、実際面での腐食や防食のモニタリングに役立たせる要望が高まっている。

以下、これらの現況について概説することにする。

2.2 腐食モニタリングの目的

腐食や防食のモニタリングの目的は、(1) 装置や施設の実際の腐食・防食状態に関する情報と、(2) それらの

腐食度に関する情報をうることである。そのような情報は装置や施設の残存寿命を推定したり、それらの補修や取換えの時期をきめるのに利用される。またモニタリングは腐食の原因を見きわめたり、あるいは防食法の効果を判定するのに用いることもできる。

2.3 腐食モニタリングの方法

使用環境における金属材料の耐食性を求める試験から工場や現場における防食管理に至るまで、種々の目的や条件に応じて多くの腐食計測法が用いられている。R. V. Jelink¹⁾ や E. Heitz²⁾ の論文を参考にして分類した腐食量の計測法を表 2.1 に示す。これらの中には定量的な結果を表わすものもあれば、また定性的な比較値だけを示すものもある。またある方法は瞬間的腐食速度を与えるが、他の方法では特定期間の平均腐食速度が得られる。またプラントの運転状態のまま適用できる方法もあるが、操業の停止を必要とする方法もある。表 2.1 にはこれらの計測法の適用性とその限界も併記した。

最近、E. Heitz²⁾ は、腐食モニタリングとは、「腐食速度に関係のある量を、連続的あるいは断続的に自動測定または自動制御すること」であると定義している。このため、腐食モニタリング法に要求される条件は、(1) 自動化に適し、(2) 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ことである。したがって、モニタリング法には表 2.1 に示すいろいろの計測法を適用できると考えられるが、上述の要求条件を満たす方法はごく僅かなものに限られる。最も利用されている方法は分極抵抗法と電気抵抗法である。両法は連続計測や記録が可能で、現場携行ができるなどの利点をもつが、反面、原理上や実用上から生ずる測定誤差によって適用性に限界

* 〒144 東京都大田区南蒲田 1-1-25 (1-1-25, Minamikamata, Ota-ku, Tokyo 144, Japan)

表 2.1 腐食量の計測法

方 法	内 容	適 用 性	限 界
目視観察	腐食形態、程度の判定	簡 単	1)主観的 2)定性的
顕微鏡観察	1)腐食形態の確認 2)腐食深さの測定 3)結晶組織、組成の変化	補助的手段	半定性的
重量変化	1)全面腐食の腐食度 2)全体的変化	1)簡 単 2)定量的 3)直接的	1)腐食量の通算値のみ 2)腐食生成物による誤差あり 3)局部腐食には適用できない
厚さ変化	超音波、X線、渦電流などによる測定	定量的	1)腐食量の通算値 2)測定部のみの情報
液中の金属イオンの分析	腐食度の定量的評価	1)微量でも測定可能 2)瞬間腐食速度	1)生成物の不完全溶解 2)析出物（硫化物、水酸化物）
水素発生量	同 上	瞬間腐食速度	酸中での腐食のみ
酸素消費量	同 上	同 上	酸素消費型腐食のみ
電気抵抗法	1)腐食度の定量的評価 2)環境の腐食性の評価	1)非破壊的 2)連続測定可能	間接的、検定が必要
電気化学的方法			
1)直線分極法	同 上	1)瞬間腐食速度	皮膜および液の高抵抗による妨害
2)分極測定		2)連続測定可能	
3)皮膜抵抗	皮膜の絶縁性の判明	皮膜の保護性の評価	
機械的性質の変化	1)引張強さ、伸び、硬さ、割れ時間 などの測定 2)応力腐食、水素脆化試験	材料特性の変化の測定	通算値のみ
現場調査と統計的解析	腐食事例と調査結果の収集整理	通算のみ	時間と経費がかかる

がある。

腐食・防食のモニタリングでは、腐食速度に直接関係する定量的データだけでなく、これと何らかの関係をもつ間接的なデータも用いることができる。たとえば、腐食抑制剤の濃度の分析、土壌環境の pH や抵抗率の測定、酸化還元電位の測定、電気防食系の電位測定とその自動制御などがある。

いずれの方法でも、これをモニタリングに正しく利用するには、それぞれの方法の適用限界を十分に理解しておくことが必要であろう。

2.4 実装置内での腐食モニタリングの手法

実装置や施設の腐食・防食のモニタリングでは、次の手法が用いられている。

2.4.1 実装置の肉厚測定

腐食による肉厚の減少量を測定する方法には、マイクロメータ、ダイヤルゲージその他のゲージを用いる機械的方法と、超音波厚さ計や電気抵抗厚さ計などの非破壊厚さ計を用いる方法とがある。近年、パルス反射式の超音波厚さ計は压力容器、石油タンク、ボイラ、配管など

の厚さ測定に用いられている³⁾。パルス反射式の超音波厚さ計は腐食面における厚さが測定でき、しかも測定値がデジタル表示されるので使用しやすくなっている。しかしこの厚さ計は探触子を接触させた個所の厚さが計測されるだけであるため、局部腐食がある場合には正確な測定ができない欠点がある。

2.4.2 試験片による腐食量の測定

試験片を絶縁して固定できる保持具を用い、これを装置内に取り付け、一定期間後、取り出して外観観察や腐食量を測定する。装置内で工業用水が示す腐食性を調べるための試験法として制定されている JIS 試験法⁴⁾では図 2.1 および図 2.2 に示す試験片保持器を用いている。前者は配管内で試験を行う場合、また後者はタンク類内

図 2.1 配管部用試験片保持器

図 2.2 タンク類用試験片保持具

図 2.3 電気抵抗法による測定計器

で試験を行う場合の保持具の構造である。

2.4.3 渦電流による腐食測定

渦電流法は腐食量の非破壊検査法の一つで、コイルの磁場の中に置いた金属内に発生する渦電流の大きさを検出して金属の厚さを求めるものである。銅合金製熱交換器管の内面に励磁コイルと検出コイルが一体となったプローブを移動させ、その出力を記録して管内に存在する食孔や割れを検出する方法が実用されている。

2.4.4 電気抵抗法

金属の電気抵抗は長さが一定の場合、断面積によって規定されるので、腐食による肉厚の減少は抵抗の増加によって評価できる。この原理に基づき、特殊形状の試験片を装置内に取り付け、腐食に伴う試験片の電気抵抗の変化から腐食量を求める計器があり、Corrosometer (Magna 社製) の商品名で市販されている。この計器は図 2.3 に示すように、温度自動補正のため供試試験片と対照試験片がブリッジ回路の 2 辺を構成し、自動的にブリッ

ジを平衡させて、そのために必要な抵抗から腐食量を読みとり記録するようにしている。また試験片の形状はリボン、管および線の 3 種類がある。またプローブには、ねじ込みまたはフランジで取付ける固定型、装置の運転を止めずに試験片の交換ができる着脱可能型、あるいは液中に突出部がないため液の流動を乱さずに測定できる flush mount 型などのようにいろいろの使用条件に適した構造のものがある。

電気抵抗法は原理的には液体、気体、気液相あるいは土壌などのすべての環境で用いることができるが、孔食型の腐食を検出しにくい欠点がある。

この方法は石油、石油化学および一般化学工場の蒸留装置や冷却水系統における腐食抑制剤の効果のモニタリング用に実用されているが、最近では海洋構造物、自動車あるいは鉄筋コンクリート構造物などにおける腐食モニタリング用にも利用されている⁹⁾。

2.4.5 電気化学的方法

腐食度の電気化学的測定法にはつぎの 3 つの方法がある。

1) 第 1 は腐食液に浸漬した同種同寸法の 2 枚の試片に外部から電流を加えて、浴電圧-電流密度曲線を求め、その座標原点における曲線の勾配から標準金属に対する供試金属の腐食度の倍数を決定する方法である。この方法は山本⁷⁾により提唱され、北村ら⁷⁾によって改良されたもので、RGY 試験法または発生電流法といわれている。その基礎は一定の浴電圧下における発生電流の小さい金属は耐食性がよいという考えに基づいている。

2) 第 2 は外部から陰極電流を加えて試片の電位-電流密度の対数関係曲線(陰分極曲線)を測定し、腐食が活性化支配の場合にはそのターフェル直線部を、また腐食が酸化剤の拡散支配の場合には限界電流密度に対応する電位の上昇部を、腐食電位まで延長し、その交点から腐食電流密度、すなわち腐食度を図的に決定する方法である。この方法は Stern⁸⁾によって理論的に研究され、Evans および Koehler⁹⁾により図的決定法が提案されたものである。

3) 第 3 は外部電流の印加による分極曲線が腐食電位にごく近い電位領域(±10 mV)では直線関係を示すので、その直線の勾配、すなわち分極抵抗を測定することにより次式から腐食電流を決定する方法である。

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R = \frac{\beta_a \beta_c}{I(\beta_a + \beta_c)} = \frac{K}{I} \quad (1)$$

ここで、 ΔE : 電位の変化量、 ΔI : 電流密度の増分、 R : 分極抵抗、 β_a : 陽分極曲線のターフェル勾配、 β_c : 陰分極曲線のターフェル勾配、 I : 腐食電流密度、 K : 金属と環境によって決まる定数

この方法は Skold と Larson¹⁰⁾により提案され、そ

表 2.2 各種測定法による腐食速度の比較 (3%NaCl)

試験液	単位: mdd							
	pH				NaNO ₃			
測定法	2	3	6	8	0.1%	0.5%	0.1%	0.5%
重量減法	200	60	28	28	28	14	11	3.9
電気抵抗法	211	132	29	36*	450*	90*	19	5.4
陰分極曲線法	500	65	50	33	45	38	30	30
浴電圧電流法	54	45	28	23	28	11	15	16
分極抵抗法	177	67	28	19	21	9.3	12	7.6

* 局部腐食により試片にせん孔

の後 Stern⁸⁾ が理論的に立証するとともにその実用性を明らかにしている。

筆者はさきに代表的な数種の腐食液中において軟鋼の腐食度を上記各種の測定法によって求め、各測定法の適合性を評価した¹¹⁾。測定結果を表 2.2 に示す。これによると、(2) の陰分極曲線法は重量減または電気抵抗法から求めた腐食度より大きい値を与えるのに対し、(3) の分極抵抗法は重量減または電気抵抗法による実測値によく対応し、またこれと基本的には同じ原理に基づく(1)の RGY 試験法も実測値とかなりよい一致を示すことがわかった。

前述のように分極抵抗法が水中における金属の腐食度の測定法として有効な手段であることは多くの研究者によって確められている。この原理を応用した腐食計が内外の数社から市販され、実験室および現場における腐食モニタリング用として実用されている。また水の腐食性試験方法に関する ASTM 規格 (D 2776-72) では従来の重量減法のほかに電気的方法として電気抵抗法と分極抵抗法 (のちに直線分極法と改称) を金属材料の腐食度や水の腐食性評価の測定法に採用している。

(a) ASTM 規格による直線分極法

ASTM 規格の直線分極法には、Marsh¹²⁾ が考察した 2 電極法と Annand¹³⁾ が改良した 3 電極法とがある。この原理に基づいた腐食度測定器が市販されている*。

2 電極法では、2 個の同質、同形状の電極を用い、初め一方向へ電流を与えて両電極間に 20 mV の電位差を生ずるのに必要な電流 I_A を測定し、ついで電流の方向を逆転させて同様に I_B を測定し、 I_A と I_B の平均値から(1)式を用いて腐食電流を求める。この場合の ΔE と ΔI の関係は図 2.4 に示すようになる。また I_A と I_B の差は孔食の起こりやすさの尺度となる。

2 電極法では液の抵抗率が高いとき、IR 降下による誤差を生じるので、液の抵抗率をパラメータとした腐食電流 (測定値) と腐食度との換算図表 (図 2.5) を用いて、

* CORRATER (Magna 社) および Corrosion Rate Instrument (Retrolite))

$$\frac{I_A + I_B}{2} = KI \quad (\Delta E = 20 \text{ mV})$$

$$|I_A - I_B| = \text{孔食傾向}$$

図 2.4 2 電極法

図 2.5 2 電極法における IR 降下補正曲線

図 2.6 3 電極法

これに対する補正を行う。

3 電極法では、3 個の同質、同形状の電極を用い、それぞれを供試電極、対極および照合電極とする。現場測定では通常の照合電極が使用しにくいので、供試電極と同一金属を照合電極としている。供試電極と対極の間に電位差を与え、照合電極に対する供試電極の電位が約 10 mV となるのに必要な電流を測定し、次に電流の方向を逆にして同様の測定を行い、両者の平均電流を求めて腐食度を決定する。その概要を図 2.6 に示す。

本法は石油精製や石油化学工場における反応系および蒸留系におけるプロセス変化の監視、あるいは冷却水系、油田の配管系および化学洗浄系における腐食性環境の監

視、腐食抑制剤の効果判定あるいはその自動添加などに実用されている。最近開発された flush mount 型プローブはわずか 0.25 mm の水膜が存在すれば測定できるので、本法の適用範囲が拡大した¹⁴⁾。

本法は腐食モニターとして実用できる有力な手法の一つであるが、その測定精度と適用性はさらに検討と改善を必要とする。本法による誤差の原因には次の点がある。

- 1) 理論的基礎に基づく誤差
- 2) 分極曲線の直線性からのずれ
- 3) 溶液抵抗による誤差
液の抵抗率が、2 電極法では $10^5 \Omega\text{-cm}$ 以下、3 電極法では $10^6 \Omega\text{-cm}$ 以下の場合に使用可能
- 4) 電位の時間的变化
- 5) 電極表面の変化 (皮膜の生成など)
- 6) 電極の局部腐食 (孔食の発生など)
- 7) プローブ試片と実装置での腐食の差異 (材質の相異やすきまの存在など)

直線分極法法の誤差については Callow ら¹⁵⁾が詳細に検討しており、また本報告の後章で詳述される。

2.4.6 コロージョンサウンドによる土壤腐食性の評価法

コロージョンサウンドは Rosenquist¹⁶⁾が地中に埋設された鋼杭の腐食度を推定するために考察した測定器である。図 2.7 のように鋼棒の先端にこれと絶縁したマグネシウム極を取付け、これを地中に押し込んで両極間に流れる電流を読みとるとともに、交流を用いた両極間の抵抗測定値から土壤抵抗率を求め、それらの値を標準溶液中で求めた値と比較して (この比較値を復極率という)、図 2.8 から鋼材の腐食度を決定する。この方法は地中の任意の深さにおいて鋼材に対する土壤の腐食性を概略推定できる計器として基礎鋼杭や港湾施設の施工時に土質の腐食性調査に用いられている。しかし土壤中で生じやすいマクロセル腐食はこの方法で推定できない。

図 2.7 コロージョンサウンド用電極

図 2.8 腐食速度計算図表

図 2.9 水素プローブ

また Tomashov ら¹⁷⁾は長い鋼棒の先端に 20 cm^2 の 2 個の鉄電極と小型の硫酸銅電極を取付け、これを土中に押し込み、鉄電極の陽陰分極性と土壤抵抗率を測定して土壤の腐食性を推定する方法を提案し、実地における土壤腐食性の評価に応用した。

2.4.7 水素プローブを用いる方法

酸性液中では腐食によって発生する水素量を測定することによって金属の腐食量を求めることができる。このような環境の腐食性をモニターする場合には、薄肉の鋼管から成る水素プローブを用いる。水素プローブには圧力型と真空型があり、前者ではプローブの腐食によって発生した水素原子が鋼中を拡散し、管内面で再結合して水素分子になったときに発生する圧力を水素ゲージで測定するのに対し、後者では鋼中を透過した水素原子を真空中でイオン化させ、その反応電流を測定する。Venetti¹⁸⁾は真空型水素プローブを用いて酸性油田における配管系の腐食モニタリングを行った。

一方、Hay ら¹⁹⁾は電気化学的水素透過測定法を用いて H_2S を含有する DO_2 濃縮液中で炭素鋼の腐食モニタリングを行った。これに用いた水素プローブの構造を図 2.9 に示す。この場合水素プローブ内には希薄 NaOH 溶液を満たし Ni/NiO 電極によって鋼試片内面を水素原子

のイオン化しやすい電位に保持しておき、外部から鋼試片中を透過してきた水素量を、そのイオン化電流から求めている。

2.5 結 言

実装置あるいは施設などで実用されている腐食・防食のモニタリングの手法について、いくつかの代表例を述べた。モニタリング法には、間接的モニタリング法を含めて、以上のほかにも多くの手法が考えられる。それらの手法を二つ以上併用することは、腐食・防食のモニタリングの信頼性と有効性をさらに高めることになる。

(昭和 53 年 11 月 30 日受理)

文 献

- 1) R. V. Jelink: *Chem. Eng.*, **1959**, 105, Jan. 26.
- 2) E. Heitz, 加藤正義訳: 防食技術, **26**, 91 (1977).
- 3) G. Edwards: *Anti-Corrosion*, **25**, No. 6, 11 (1978).
- 4) JIS K 0100 (1967).
- 5) NACE T-3D 委員会: *NACE Publication*, 3D 170.
- 6) 山本洋一: 防錆管理, **3**, 1 (1959).
- 7) 岡野三良, 太田行徳, 北村義治: 防蝕技術, **5**, 37 (1956).
- 8) M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 609 (1955).
- 9) S. Evans & E. I. Koehler: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 509 (1961).
- 10) R. V. Skold & T. E. Larson: *Corrosion*, **13**, 139t (1957).
- 11) 小林豊治: 防錆管理, **14**, 405 (1970).
- 12) G. A. Marsh: *Proc. and Inter. Congr. Met. Corros.*, **1963**, 936.
- 13) R. R. Annand: *Corrosion*, **22**, 215 (1966).
- 14) E. C. French & P. E. Eaton: *Mater. Perform.*, **17**, No. 7, 13 (1978).
- 15) L. M. Callow, J. A. Richardson & J. L. Dawson: *Br. Corros. J.*, **11**, 123 (1976).
- 16) I. T. Rosenquist: *N. G. L. Publication*, **42** (1961).
- 17) N. D. Tomashov & Y. N. Mikhailovsky: *Corrosion*, **15**, 77t (1959).
- 18) R. M. Vennett: *Mater. Perform.*, **16**, No. 8, 31 (1977).
- 19) M. G. Hay, D. P. Dautovich & W. P. Dobson: *Mater. Perform.*, **16**, No. 6, 30 (1977).