ば、防食管理が可能となる。渦流探傷法による管板付近のチューブ外面の SCC 検出精度は、管板が SS に SUS クラッド材か、SUS 単体かによって異なり、前者の方が検査に好都合である⁴⁾。ところで、熱交換器の SCC によるチューブの漏れ推移は、著者の調査範囲では図 6.1.8 のように使用環境によって A, B, C に大別される。そして、それぞれ漏れに至るまでには 1~数年の潜伏期間がある。この潜伏期間内に検査を行って、欠陥（漏れに至っていないが微細割れが発生している）チューブの本数から、A, B, C のいずれの進行状態に属するかを知り、SCC による初期漏れの時期と、チューブの 20% が漏れに至るほぼ使用限界の時期を推定できる。例えば 1 年後に検査をして、欠陥チューブがなければ、同一条件で使用した場合向う 1~2 年以内に SCC で漏れることはない。一方 1 年後に欠陥チューブが数%を超えると向う 1 年以内にチューブの漏れが発生する確率が大きくなる。

6.1.4 あとがき

化学装置の腐食管理の手法について、運転中と休止時に分けて数件述べたが、本法以外にも多くの手法が採用されている^{5~7)}。実装置における管理の要点は、複数の

方法を組合せて信頼性を上げることにあり、どの方法を採用するかについての基準は述べなかったが、各手法の長短が理解できればそれが可能となろう。最近の非破壊検査技術の発展によって、数多くの手法が紹介されつつある。これらの手法を有効に適用するのが化学装置工業における防食技術者の任務と言えよう。本稿が少しでもその手助けになれば幸いである。

(昭和 53 年 11 月 8 日受理)

文 献

- 1) H. H. Uhlig: "Corrosion Handbook," p. 1250. John Wiley and Sons (1963).
- 2) R. P. Krolicki: *Materials Evaluation*, No. 2, 32 (1977).
- 3) JIS B 0601.
- 4) 今川博之, 松野健三: 非破壊検査, 27, 156 (1978).
- 5) E. Heitz: 防食技術, 26, 91 (1977).
- 6) E. L. Liening: *Mater. Perform.*, 16, No. 9, 39 (1977).
- 7) J. P. Frenck and J. S. Stutheit: *Mater. Perform.*, 16, No. 3, 13 (1977).

6.2 化学工業における腐食問題とそのモニタリング

大久保 勝夫*, 徳永 一弘*

*住友化学工業株式会社愛媛製造所研究部

6.2 Corrosion Problems and Corrosion Monitoring in Chemical Industry

Masao Okubo* and Kazuhiro Tokunaga*

*Sumitomo Chemical Co., Ltd. Ehime Works (Research Department)

Examples of corrosion monitoring in chemical industry are presented. Discussions are made on the feasibility of the application of corrosion monitoring techniques to corrosion problems in the industry, such as caustic stress cracking, carbonate stress cracking of steels, Cl^- stress corrosion cracking of austenitic stainless steels, hydrogen embrittlement of titanium, hydrogen blistering of steels, corrosion of stainless steels in reducing ammonium sulfate and carburization of some heat resisting materials.

6.2.1 はじめに

化学工業が目的とするより付加価値の高い物質への変換反応ではそれをより高度に、より効率的におこなう

とすればするほど、反応を閉じ込める装置材料に対する要求も必然的に苛酷化する。化学プロセスを開発し維持する場合、この矛盾を如何に調和させるかはプロセスの効率と経済性、安全性ともからんで難かしい選択となる。従来とられてきた防食諸手法（適材選定、表面皮覆、環

* 干 792 愛媛県 新居浜 惣開町 5-1 (5-1, Sobiraki-cho, Niihama, Ehime 792, Japan)

境改善, インヒビター添加, 電気防食, 防食構造設計など)はこの場合の有力な対策には違いないが, これらの効果は決して万能ではないだけに, 最適経済性から見ると防食効果の不足やあるいは過剰対策を見逃している場合も少なくない。腐食モニタリングはこれらの防食諸手法と組合わせて防食効果の判定をより定量化し, これによってより効果的かつ経済的な防食対策へ近づくことを期待するものである。

腐食モニタリングには直接および間接的なものを含めて多くの手法が報告されている¹⁾。直接的モニタリングは腐食速度の計測手法そのものが成否を決めるが, 間接的モニタリングでは計測のハードに加えて問題の腐食系の律速要因を把握することが重要となる。電子機器の進歩によって電気化学的諸情報を知るモニタリング機器の種類も増えつつある。確かに腐食モニタリングはこのような技術の進歩に支えられてより精緻化されるであろうが, 折角の技術も腐食プロセスの理解がなければ猫に小判でしかない。逆に言えば, 腐食内容がよく理解されておれば, もっと簡便な手段でも腐食モニタリングの目的を達成することもできる。本報では化学工場における腐食問題のモニタリングについて, とくに後者の立場からその可能性を考察してみたい。このような基盤の確立こそが腐食モニタリングの適用の前提になると考えるからである。

6.2.2 腐食問題とそのモニタリング

(1) 応力腐食割れ

もっとも発生度数の高い腐食でありながら実用的解決にはなお遠い現状にある。モニタリングによる管理は今後, 有力な対策の一つとして期待されるものである。ただ, ここでの関連要因が複雑多岐であるために万能的なモニタリング手段は望むべくもないが, 使用条件が限定された系では割れ防止のための監視条件を単純化できる可能性がある。モニター対象となる割れ律速因子を選ぶ場合, 現場条件において固定化してもよいマイナー要因と, 監視せねばならないメジャー因子とをはっきりと識

図 6.2.1 各種環境での炭素鋼の応力腐食割れ発生電位²⁾

別する必要がある。このためにとられる手段には諸要因の関与を実験室的に個々に究明する帰納的方法が一般的であるが, これ以外にも現場での腐食事例の統計的整理の中から問題要因の抽出を行う演繹的方法も有用である。以下, このような二, 三の例について述べる。

(2) 炭素鋼での苛性割れ

応力腐食割れは不働態皮膜が不安定となる境界条件で起こるとされており, その発生には電位依存性が認められている(図 6.2.1)²⁾。炭素鋼での苛性割れについては苛

図 6.2.2 50% 苛性ソーダ中での炭素鋼の腐食電位と NaClO_3 の関係⁵⁾

図 6.2.3 炭素鋼配管での苛性割れと苛性ソーダ製法との関係

図 6.2.4 炭素鋼配管での苛性割れの月別発生傾向

性ソーダの製法転換による影響が注目されてきた^{3,4)}。純度の優れた水銀法ソーダと異なり、隔膜法ソーダでは NaCl を始めとした不純物が多く、中でも酸性不純物と見られる NaClO_3 の存在が割れとの関係で危惧された。図 6.2.2⁵⁾ に 50% NaOH 中での炭素鋼の腐食電位と NaClO_3 の関係を示す。これによると割れ危険電位に達するには 0.7% 以上の NaClO_3 の存在が必要であり、隔膜法ソーダ製品に含まれる量 (0.1%) では電位的には危険な差はないという予想⁶⁾ もなり立つ。製法転換前後の炭素鋼配管の苛性割れ発生状況を見ると図 6.2.3 のとおりであり、大寒波の時期を除けば製法の違いによる差は認められない。これを月別に整理すると図 6.2.4 のとおりであり、割れ発生は冬期に集中していることが知られる。冬期に割れ頻度が高くなるのは固結防止のためのスチームトレスが過剰になりやすいためであり、結局、苛性ソーダ製品ラインでの苛性割れ防止には水銀法、隔膜法を問わず温度管理が重要であることが指摘される。従って、この場合の苛性割れのモニター対象には温度(できれば金属温度)をとりあげることができる。図 6.2.5 に炭素鋼の苛性割れ領域⁶⁾ を苛性ソーダの凝固点と併記して示したが、50% NaOH の場合、安全使用域はきわめて狭く、この点からも温度管理の重要性がある。図 6.2.5 の割れ

図 6.2.5 炭素鋼の苛性割れ危険領域⁶⁾ と苛性ソーダ凝固点

図 6.2.6 炭酸アルカリ環境での炭素鋼 (SB 49) の応力腐食割れ

図 6.2.7 炭酸アルカリ実装置 (炭素鋼) の腐食電位および水素透過量モニター結果⁷⁾

下限値は実装置で遭遇する諸条件 (残留応力、冶金的变化、伝熱条件など) をすべて含めた現場実績値である⁶⁾ ので信頼性は高い。従来、安全温度範囲の下限値 (製品の凍結防止) に注意が偏りがちであったが、設備の経済性、安全性を加味した長期的視野に立てば、上限温度への注意とそのモニターもこれに劣らず重要である。

(3) 炭素鋼での炭酸塩割れ

CO_2 のアルカリ吸収塔のように炭酸を含む環境では炭素鋼は応力腐食割れを起こす (図 6.2.6)。この場合の割れ発生電位は図 6.2.1 に見るように水素脆化割れ電位に接近しているのが陽極反応支配の応力腐食割れか、あるいは陰極支配の水素脆化割れか識別し難い。割れを生じている実装置について腐食電位および水素透過量を測定した結果を図 6.2.7⁷⁾ に示す。水素透過量の測定は鋼中の拡散水素を外面の Ni めっき面で電気化学的に H^+ にイオン化して求める吉沢式水素測定器^{8,9)} によった。新しい金属面では水素透過が盛んであるが、時間とともに系内に共存する腐食抑制剤の保護皮膜が生成し、これによって腐食電位が上昇する一方、水素透過量は急減している。この時点での腐食電位は応力腐食割れ電位内にあり、割れ発生の危険環境となっている。ここでの応力腐食割れ電位は現場条件を再現した定電位、低歪引張試験により合理的な値であることが確かめられている。ここでの対策として電位を低下させる方向は水素脆化域へ突入する危険があり賢明ではない。図 6.2.7 の矢印以後は系内に酸化力を加えた結果であり、この操作によって割れ危険域から離脱している。当然のことながら水素透過も押えられている。

この例のように割れ限界電位の設定ができれば、電位モニターは応力腐食割れ対策として有力な方法となる。電位測定と組合わせた低歪速度引張試験はこの目的に適した試験法であり、これの適用の可能性と限界を、とくに現場実績との関関において検討されることが望まれる。

(4) ステンレス鋼の Cl^- 応力腐食割れ

熱交換器冷却水用途でのステンレス鋼の応力腐食割れ

事例が冷却水中の Cl^- 量と被冷却ガス温度によって整理されている¹⁰⁾。この関係を冷却水以外にも拡張し、化学工場で経験する多くの環境（ただし、系の酸化力は大気開放程度ないしはそれ以上のもの）についてプロットすると図 6.2.8 が得られた。沖合溶液中の Cl^- 量で見ると大きくバラツクデータも金属表面の濃縮 Cl^- 量（事故部表面スケール中の Cl^- 分析値）でプロットするとよく整理できる。この関係は定修時に表面スケール中の Cl^- 量を分析することによって割れの危険性を予知すること利用でき、例えば、溶液中の平均 Cl^- 濃度に関係なく、金属面でその濃縮が認められれば装置の洗浄を十分にするとともにその後の点検を厳重にするなどの対策に結びつけることができる。X線による残留応力測定などがこれに併用されれば精度はさらに高まるものと思われる。

(5) 水素脆化、水素ふくれ

水素に関する腐食は高強度鋼での水素脆化割れ、遅

図 6.2.8 オーステナイトステンレス鋼の Cl^- による応力腐食割れ事例の整理

図 6.2.9 Ti の水素脆化割れ事例

れ破壊、低強度鋼での水素ふくれ、水素誘起割れ、あるいは Ti や Ta, Zr, Nb などでの水素化物析出脆化などで重大な問題につながる。このうち、水素化物の析出による脆化（図 6.2.9）は熱力学的平衡論として取り扱うことができるので、腐食電位のモニターによってその発生を監視し、防止できる。例えば、図 6.2.10¹¹⁾ に見られるように Ti の水素吸収は熱力学的に予想される電位下で急増する。このような水素化物の析出は中性子ラジオグラフィにより検知することができる。中性子が水素含有物質によって強く吸収される特性を利用するものであり、

図 6.2.10 Ti 製海水熱交での Ti 水素化物析出（水素吸収）と電位の関係¹¹⁾

図 6.2.11 炭素鋼 (SB42B) 装置での水素ふくれ事例

原料ガス中の S 分	H ₂ S (g/m ³)	昭30	31	32	33	34*	35	36
		0.002	0.005	0.002	0.003	0.078	0.025	0.030
問題なし						ふくれ発生		

※ ガス源
転換

各段ドレンセパレーター ドレン分析値(ふくれ後)	位置	pH	NH ₄	全CO ₂	H ₂ S	SO ₄	S	Cl	Fe ²⁺	Fe ³⁺
	1段	7.0	348.4	499.8	0.04	2.05	6.37	1.75	0.06	7.55
	2 "	5.9	92.6	488.8	0.04	0.98	<0.1	1.75	0.15	23.7
	3 "	5.6	5.8	388.0	0.48	0.41	<0.1	1.75	0.17	27.7
	4 "	4.0	0.72	151.0	<0.01	0.41	—	1.75	0.21	22.7

図 6.2.12 合成圧縮工程での水素ふくれに関する使用条件 (材質 SB42B)

例えば、Al 製の航空機の腐食 (Al 水素化物が生成) の検出に中性子ラジオグラフィーを適用して 1 機当たり 100,000 ドルの節約ができることが報告されている¹²⁾。検査機器も中性子源として ²⁵²Cf を用いることにより小型トラックで可搬できるものが開発されている¹²⁾。

炭素鋼製装置での水素ふくれ事例を図 6.2.11 に示す。この事例は合成原料ガスの圧縮工程で生じたものであり、図 6.2.12 に詳細を示すように圧縮各段のドレン中の

H₂S が関与している。この濃度をもっとも高い三段出口クーラー、同ドレンセパレーターおよびその後の水洗塔でふくれ問題が生じた。四段圧縮以後は水洗塔でガス中の H₂S 分が洗い落されるために異常はない。時期的には原料ガス源が転換し、ガス中の S 分が増大した後、約 1 年の潜伏期間を置いて問題が表面化している。結果から見れば原料ガスあるいは圧縮工程各段のドレン中の H₂S 量の変化によってふくれトラブルは予告されている。し

図 6.2.13 水素透過モニターとしてのエラストマー塗装 (缶内溶液: 飽和 H_2S 水, pH3, 室温)

かし、これだけでふくれ発生の予知情報とするには定量的裏付けが不足であり、腐食問題の事前予知の難しさがここにある。鋼中の水素透過量のモニターについては最近、電気化学的手段による精密な計測手法が開発されており^{8,9)}、これの適用はきわめて有用である。より簡単なモニター手段としてエラストマー塗料のコーティングによる方法を図6.2.13に示す。鋼中を通過した水素は外面に塗装された弾力性のあるエラストマー塗膜で捕集され、外面への拡散位置で塗膜にふくれを生ずる。この方法の利点は広い範囲をカバーして監視できることであり、溶接部や冷間加工部、あるいは気相、液相等、材料側、環境側の特異場所を包括してその中での最大透過部を見分けることができる。図6.2.13で液相よりも気相部においてふくれが先行しているが、これは H_2S 水溶液中での鋼材の水素透過が液相よりも気相中で大きいこと¹⁴⁾を示している。

(6) 防食環境管理

陰極防食や陽極防食で代表される環境面からの防食対策では防食環境条件をモニターし、維持する制御機構が必要である。腐食抑制剤を使用する場合にもこのような手法が併用できればより効果的、経済的な管理ができる。このような例として還元性硫酸環境での腐食防食モニターの可能性を次に示す。

硫酸製造時に白色結晶を求める場合は着色の原因となる鉄分の析出を抑えねばならない。ここでは母液中の Fe^{3+} を溶解度のより大きい Fe^{2+} へ還元するために還元剤の添加が行われることがある。さらに母液の酸度を高めることも同じ目的になっている。製造上からのこれらの要求はいずれもステンレス鋼装置の防食とは逆行

図 6.2.14 硫酸溶液中での 316 ステンレス鋼の腐食と液の酸化還元電位におよぼす SO_2 の影響¹⁰⁾

図 6.2.15 HK 40 熱分解炉での浸炭侵食検知の例¹⁸⁾

し、両者の調整は難しい問題を投げかける。この矛盾は SO_2 あるいは各種の亜硫酸塩が酸化、還元の両方向へ作用する特性を利用して解決することができる¹⁵⁾。図6.2.14¹⁰⁾に示すように硫酸溶液中へ SO_2 を添加すると溶液の酸化還元電位は卑に移行して Fe^{3+} は Fe^{2+} に還

元される。一方、ステンレス鋼の腐食電位は限界量以上の SO_2 の添加によって不働態化電位に上昇し装置を防食する。ここでの防食管理は一般のインヒビターのように SO_2 濃度を監視することでも行うことができるが、オンラインの連続記録性やフィードバック性が期待できる装置の腐食電位を監視する方がより便利であると思われる。

(7) 乾 食

腐食に伴う物性変化がわかっていれば、これを手掛りに腐食をモニターできる。耐熱鋳鋼, HK 40 の浸炭を磁性によって検知すること¹⁷⁾はその好例である。図 6.2.15 はこのようにして非破壊的に求めた熱分解炉管 (HK 40) での浸炭状況である。この推定は切断調査の結果ともよく一致した。このような浸炭検知法を HK 40 以外の材料に適用するには浸炭による磁性の発現機構を明確にしておく必要がある。これについて検討した結果¹³⁾に次に

図 6.2.16 Fe-Ni-Cr 三元系での磁気変態図 (常温)¹³⁾

図 6.2.17 Fe-Ni-Cr 三元系合金での浸炭による素地組成変化¹³⁾

述べる。

Fe-Ni-Cr 三元系合金の常温における磁気変態点 (A_{r2}) を松永の報告¹⁹⁾および Fe-Ni-Cr 系の各種合金の常温での磁性測定の結果から描くと図 6.2.16 が得られる。強磁性域は Ni 軸寄りと Fe 側に存在する。Fe 側近くの点線内は強磁性組織 (α 相, フェライト) と非磁性組織 (γ 相, オーステナイト) が共存する範囲であり, γ 相の量に応じて磁性が弱まる領域である。今, 内面一様に浸炭された HK 40 遠撻管について肉厚各部から薄片を切り出し, それぞれについて析出物 (電解抽出) の X 線回折および化学分析を行って炭化物および基地の組成変化を求めると, Cr 炭化物 (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) に Cr を取られた基地成分は Cr が激減し, Ni が漸増していることが示された¹³⁾。この成分変動をプロットすると図 6.2.17 のとおりである。浸炭部での磁性は素地成分が Cr 欠乏と Ni の増加により磁性域へ移動することによって生じたものである。このことは磁気マイクロ組織 (図 6.2.18) からも立証できる。酸化鉄コロイド (磁化部に吸引される) は浸炭部に集まり, 拡大観察すると炭化物周辺の基地に強く引き寄せられている。オーステナイト鋼における Cr および C の拡散係数は 900°C において $C: 7.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Cr: 1.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり²⁰⁾, 炭化物周辺の Cr 欠乏が回復することはこのような大きな拡散速度の違いや, C が次々と外部から侵入することを考える

図 6.2.18 HK 40 浸炭材の磁気マイクロ組織¹³⁾

図 6.2.19 各種耐熱材料の浸炭による磁性発現と冷却速度の影響¹⁸⁾

ときわめて難しいものと思われる。

HK 40 以外の耐熱材料について浸炭による炭化物析出と素地組成の変動を推定すると図 6.2.17 のとおりである。インコロイ 800 およびインコネル 600 では浸炭による磁性発現が期待できる。とくに、磁性域に近いインコロイ 800 がもっとも鋭敏と考えられる。SUS304 では浸炭部の素地組成が α (強磁性) + γ (非磁性) 二相域へ向うため浸炭による磁性は前二者より薄められたものとなる。また、 α および γ の生成割合は A_{C_3} 以上の温度からの冷却速度によって変化するので、炉の止め方如何では発現する磁性の強さが変わり得ることを考慮する必要がある。図 6.2.19 は浸炭後の冷却速度が磁化強さにおよぼす影響を見たものであるが、304 では急冷によって磁性は半分に減少している。HK 40 以上の材料では冷却速度による影響はない。

磁気測定用計器も現場操作性のよい高精度のものが開発されている²¹⁾。

6.2.3 おわりに

化学工場のようなプロセス工業では腐食による操業停止は、すなわち大きな機会損失につながる。腐食速度の監視、防食効果の確認、さらには防食管理条件の制御等、腐食モニタリングにかけられる期待は大きい。このような環境監視による防食対策は既存設備に大きな変更を加えることなく適用できるので経済的メリットも大きいものがある。また、省資源、省エネルギーの今日的ニーズにも合致する。今後の進展と成果を期待したい。

最後に、水素透過モニターに関し、種々御指導、御援助を頂いた京都大学工学部、吉沢四郎教授、山川宏二先

生に厚く感謝申し上げます。

(昭和 53 年 11 月 10 日受理)

文 献

- 1) E. Heitz: 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Extended Abstract, 432 (1975); 加藤正義 (訳): 防食技術, **26**, 91 (1977).
- 2) B. Poulson: *Corrosion Sci.*, **15**, 469 (1975).
- 3) 大久保勝夫, 徳永一弘: ソーダと塩素, **26**, 313 (1975).
- 4) 日根文男, 大久保勝夫: 防食技術, **25**, 509 (1976).
- 5) 大久保勝夫, 徳永一弘: 化学工学, **40**, 577 (1976).
- 6) H. W. Schmidt, P. J. Gegner, G. Heinemann, C. F. Pogacar & E. H. Wyche: *Corrosion*, **7**, 295 (1951).
- 7) 大久保勝夫, 徳永一弘: 未発表.
- 8) 吉沢四郎, 山川宏二: 日本金属学会会報, **16**, 351 (1977).
- 9) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, **24**, 511 (1975).
- 10) 西野知良, 藤咲 衛: 石油学会誌, **13**, 555 (1970).
- 11) 山口 誼, 恩田勝弘, 広瀬仁志, 佐藤史郎, 田部善一, 下野三樹雄, 野世溪精: 火力原子力発電, **25**, 172 (1974).
- 12) "New Technique for Detecting Corrosion Offers Cost Saving", Aviation Week and Space Technology, McGraw-Hill, Inc. (1976, May 31); (抄録) 和田延夫: 非破壊検査, **27**, No. 1, 47 (1978).
- 13) 大久保勝夫: 日本材料学会, 腐食防食部門委員会資料, **13**, No. 73, 23 (1975).
- 14) 飯野牧夫, 竹沢 博, 大坪孝至, 古川 洸: 鉄と鋼, **64**, No. 11, 381 (1978).
- 15) 日本特許 548650.
- 16) 大久保勝夫, 三木正義: 防食技術, **22**, 64 (1973).
- 17) K. Müller: *Nichel Berichte*, **26**, No. 6, 121 (1968).
- 18) 大久保勝夫: 日本金属学会昭和 49 年 (第 74 回) 春期大会発表 (1974, 4 月, 習志野).
- 19) 松永陽之助: 鉄と鋼, **17**, 703 (1931).
- 20) 邦武立郎: 日本金属学会会報, **3**, 466 (1964).
- 21) 大友 暁, 木原重光, 雑賀喜規: 腐食防食協会, 第 20 回腐食防食シンポジウム資料, p. 9 (1978. 9. 22, 東京).
- 22) M. J. Humphries & R. N. Parkins: *Corrosion Sci.*, **7**, 747 (1967).