◇ENA 特集◇

ENAの実機プラントへの展開と今後の展望/
既存のモニタリング技術の限界とENAへの期待 (1)

化学プラントにおける技術の現状とENAへの期待

越 野 一 也*

* 住友化学工業株式会社 生産技術センター

Current View of Corrosion Monitoring Techniques and Expectation for ENA in Chemical Plants

Kazuya Koshino *

* Process & Production Technology Center, Sumitomo Chemical Co., Ltd.

This paper shows some applications of corrosion monitoring techniques (metal ion analysis, linear polarization resistance method, corrosion potential measurement) in chemical plants. However, the targets of these existing techniques are almost limited to general corrosion. On the other hand, ENA is expected as promising corrosion monitoring technique for localized corrosion because it is the technique to analyze active-passive corrosion behavior continuously.

Key words : corrosion monitoring, chemical plant, corroded metal ion analysis, linear polarization resistance method, corrosion potential measurement, ENA

1. 既存のモニタリング技術の現状

既存の腐食モニタリング技術についての詳細は参考文献を参照いただきたいが¹⁾⁻²⁾、ここでは化学装置を中心に実用化されている腐食モニタリング技術の現状や限界と、近年局部腐食を対象としたリアルタイムのモニタリング技術として注目されている電気化学ノイズ解析(ENA)への期待を概説する。

現在実用化されている腐食モニタリング技術を表1に示す。それらは、1) 物質損失測定法、2) 腐食生成物分析法、3) 電気化学的測定法などに大別される。1) ではクーボン試験法、肉厚測定法と電気抵抗法、2) では溶出金属イオン分析法、3) では直線分極法、電位測定法が化学装置でも多く用いられている。しかし、これらの手法にも一長一短がある。クーボン試験法と肉厚測定法は断続的な測定であり、応答性は良くない。電気化学的測定法は応答性が良いので、最もリアルタイムにモニタリングが可能な手法と考えられる。しかし、大きな課題としては、これらは全面腐食を対象とした手法がほとんどであり、腐食発生位置が特定できず、腐食量も少ない局部腐食に対しては、既存のモニタリング技術はそれほど有効ではない。

これまでに報告されている化学装置の腐食モニタリング実績をいくつか紹介する。そのなかでも、電気抵抗法はセ

ンサーと計器が市販されており、多く活用されている。特に石油精製プラントにおいて、原油常圧蒸留装置の精留塔まわりの腐食に対して、腐食抑制剤の選定とその最適管理のための有効な手法となっている。

腐食反応によって溶出した金属イオン量を分析し、腐食速度を算出する溶出イオン分析法は、対象としている系で全面均一に溶出していることが大前提である。硝酸環境で使用される装置において、開放検査時の超音波法肉厚測定から求めた腐食速度と、運転期間中に溶出金属イオン分析法で求めた平均の腐食速度を経時的に比較した結果を図1³⁾に示す。両者は非常によく一致しており、溶液の採取位置の選定などに留意し、うまく適用すれば優れた腐食モニタリングとなることがわかる。

電気化学的測定法のうち、直線分極法は市販のセンサーと計器もあり、化学装置では冷却水や海水を扱う冷媒環境で多くの実績が報告されている。それらを活用して、冷却水環境で腐食抑制剤の効果を比較した結果を図2³⁾に示す。この直線分極法は瞬時に腐食性を検出できるが、電極表面の汚れで誤差が生じることもある。

表1 既存の腐食モニタリング技術

	方法	応答性	実用化状況
物質損失測定法	(1) クーボン試験法	×	◎: 適宜, 試験片と設置方法を検討
	(2) 肉厚測定法	×	◎: 各種非破壊検査技術を適用
	(3) 電気抵抗法	×~△	◎: 市販のセンサーと計器を適用
腐食生成物分析法	(1) 溶出金属イオン分析法	△	○: 適宜, サンプルング方法を検討
	(2) 水素発生量分析法	○	×: 適用が非常に限定される
酸素消費量分析法	(1) 酸素消費量分析法	○	×: 適用が非常に限定される
電気化学的測定法	(1) 電位測定法	○	△: 適宜, 電極と設置方法を検討
	(2) 直線分極法	○	△~○: 市販のセンサーと計器を適用
	(3) 交流インピーダンス法	○	△: 適宜, センサーと測定条件を検討

* 〒792-8521 新居浜市惣開町5-1
(5-1, Soai-cho, Niihama, 792-8521 Japan)

図1 溶出金属イオン分析結果と肉厚測定結果の比較

図2 冷却水環境での炭素鋼の腐食モニタリング結果（直線分極法）

化学プラントでは取り扱う環境が複雑で、プロセス条件の変動や変更も多いので、電位測定法で環境変化に対する装置材料の耐食性をモニタリングすることがある。それらの測定はユーザー独自に工夫されているが、モニタリング実績はあまり公表されていない。この電位測定法は絶対的な腐食量を定量化するものではなく、ステンレス鋼のような不動態金属の腐食電位が活性腐食域にあるか不動態域にあるかをモニタリングするケースが多い。図3³⁾は実装置に参照電極を取り付けて、実装置の腐食電位をモニタリングした結果である。空気吹込み前

には活性腐食域にあって大きな腐食性（約2 mm/y）を示すが、3 m³/hの空気を吹込むと不動態域に入って腐食性が小さくなることが確認された。これは積極的に環境を制御して実装置の腐食対策を講じ、その効果を確認するために電位測定法を利用して、適正管理にも活用した事例である。

2. 既存技術の限界と ENA への期待

近年は化学装置の長期連続運転、検査周期延長や供用適正評価が盛んに検討されており、腐食モニタリングはますます重要な技術と位置付けられている。全面腐食を対象としたモニタリングは、目的に合致した方法を選択し、センサー取り付け法を工夫すれば多くのケースで可能となる。しかし、局部腐食を対象としたモニタリングを実用化した事例は、あまり報告されていない。大気腐食におけるステンレス鋼の孔食を対象としたケースでは、交流インピーダンス法を用いた研究が精力的に行われている⁴⁾。また、冷却水系の炭素鋼に発生する孔食を対象としたケースでは、孔食電流をモニタリングする技術が開発され、実用化もなされている⁵⁾。

しかし、化学装置で発生する応力腐食割れを対象としたリアルタイムなモニタリングの報告はまだ見当たらない。一定応力に低サイクル応力を付加して割れ感受性を高めたビーム形センサーを用いて、割れの発生によるセンサーの変形を差動トランスによって連続的に検出した研究がある⁶⁾。実験室レベルでは定ひずみタイプのUバンド試験片に割れが発生する前に、本センサーで割れが検出できたと報告されている。ただし、センサーは非常に複雑な構造となってしまう。

電気化学的測定法の一手法である ENA を用いて、局部腐食、特に応力腐食割れの前兆を検出する研究も進められている⁷⁾。実装置への適用性、センサー製作の簡便性からセンサーとしてUバンド試験片を用いて検討しているが、まだ実用化技術として確立するまでには至っていない。つまり、割れ発生の前兆である電位ノイズなど電気化学ノイズ（EN）の検出は可能となっているが、割れ発生の臨界条件やクライテリアを決定するにはさらなるデータの蓄積が必要である。さらに、すべてのモニタ

図3 SUS329J4Lの腐食電位モニタリング結果

リング技術の共通的な課題ではあるが、ENA もセンサーを使ったモニタリングであるので、小面積のセンサーでいかに実装置の腐食を再現、代表するか（センサー形状、位置、感度、腐食形態など）という点にも課題がある。それらへの対応として、井上らによって極値解析の適用が検討されつつあり⁸⁾、渡辺らによって複数の参照電極を用いて、割れ発生位置を同定するという基礎検討もなされつつある⁹⁾。

応力腐食割れのような局部腐食のモニタリングには、割れ発生の前兆である不働態皮膜の挙動（破壊と再不働態化）を連続的にリアルタイムで監視することが必須となる。その点において、現状では ENA が応力腐食割れなど局部腐食のモニタリングに最も適していると考えられ、期待も大きい。この ENA によるモニタリングは膨大なデータを収集、解析するので、IT 技術の進歩とともにさらに発展が期待される。近年の設備管理にも、IT 技術を利用した遠隔監視やリモートメンテナンスが取り入

れられており、腐食モニタリングもその一翼を担っている。

参 考 文 献

- 1) *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **28**, 3 (1979).
- 2) 化学工学会化学装置材料委員会, 材料シンポジウム「化学装置の信頼性確保のための技術—モニタリング技術を中心として」(1995).
- 3) K. Fujita, M. Nagayama, K. Koshino and Y. Tokumasu, *Sumitomo-Kagaku*, 1997-II, p.51, (1997).
- 4) Y. Tsutsumi, A. Nishikata and T. Tsuru, Proc. JSCE Materials and Environments 2002, p. 95, JSCE (2002).
- 5) A. Iimura, H. Ootaka, T. Uchida and A. Hirano, Proc. 41st Jpn. Corrosion Conf., p.197, JSCE (1994).
- 6) T. K. Chrisman, Paper Corrosion 84, 263 (1984).
- 7) Proc. 135th Symposium, JSCE (2002).
- 8) H. Inoue, T. Moriya and Y. Maeda, Proc. JSCE Materials and Environments 2002, p.377, JSCE (2002).
- 9) Y. Watanabe, H. Tamura, Y. Ooki and T. Uchiichi, Proc. JSCE Materials and Environments 2002, p.373, JSCE (2002).

(2003 年 3 月 6 日受理)