● 技術解説

各種プラント設備における腐食とその防止対策 <プラントライフサイクルエンジニアリングシリーズ>

Corrosion and its prevention methods on some kinds of plants equipments

< Plant Life-cycle Engineering Series >

中野 光一(技術本部 企画開発部)

Kouichi NAKANO (Technology Planning & Development Dept. Technology & Engineering Div. TAKADA Corporation)

我が国における1年間の腐食に起因する損失額はGNP(国民総生産)の2%にも達する"といわれており,各種プラント設備における腐食に関するトラブルは避けて通ることができない社会問題である。そして、腐食対策はメンテナンスへ比重を移したことが窺えるとして、インフラや製造設備の高経年化とそのメンテナンスの重要性が示されてきている。そこで、本稿では、プラントエンジニアのみならず溶接技術者としても知っておくべき腐食・防食の概要として、腐食のメカニズム、各種材料の腐食特性、腐食に及ぼす影響因子、腐食管理、防食対策等について概説するとともに、各種プラント設備における腐食事例とその対策の検討内容についても紹介する。

It is said that the amount of loss per year caused by corrosion reaches 2% of the gross national product in Japan. The troubles on corrosion of the plants equipments are unavoidable social problems. Recently trend of a countermeasure for corrosion moves to the maintenance side. It is indicated in some reports that the aging level of social infrastructures and equipments for production becomes high and the maintenance for those also becomes more important. So, in this report, outline of corrosion and anticorrosion, mechanism of corrosion, corrosion characteristics of some materials, effective factor to corrosion, corrosion control, and anticorrosive countermeasure are explained at first. And the case studies of the corrosion examples and its countermeasure in the plants facilities are explained as the investigation cases.

1. はじめに

製鉄プラント,石油化学プラント,半導体製造プラント,食品プラントなど各種プラント設備において,腐食に関するトラブルは避けて通ることができない社会問題である.

(一社)日本防錆技術協会と(公社)腐食防食学会とによる大規模な腐食コスト調査は、1974年¹、1997年^{2,3}、2015年^{4,5}と、ほぼ20年ごとに実施されてきているが、 我が国における1年間の腐食に起因する損失額はGNP (国民総生産)の2%にも達する¹⁾といわれている.

腐食コスト調査においては、腐食防食用途の製品の生産額やサービスなどの直接的な腐食対策費を単純に加算したUhlig方式に加えて、各産業分野に亘って、新設設備投資および運転費の中の腐食対策費の他に、保全費も積算対象としたHoar方式による調査も行われており、腐食コストは1997年から2015年にかけてGNP比0.26%の上昇傾向を示している。そして、腐食対策はメンテナンスへ比重を移したことが窺えるとして、インフラや製造設備の高経年化とそのメンテナンスの

重要性が示されてきている.

そこで、本稿では、プラントエンジニアのみならず 溶接技術者としても知っておくべき腐食・防食の概要 として、腐食のメカニズム、各種材料の腐食特性、腐 食に及ぼす影響因子、腐食管理、防食対策等について 概説するとともに、各種プラント設備における腐食と その防止対策の検討事例として、消火設備配管におけ る異種金属接触腐食とその防止対策の検討内容につい て紹介する.

2. 腐食のメカニズム

腐食とは、金属がそれをとり囲んでいる環境との間で、化学的反応により損傷され、消耗していく現象であり、腐食環境として水分が関与した湿潤環境における湿食と、高温ガスなどの乾燥環境における乾食とに分類される.

2.1 湿食の原理/形態/損傷例

2.1.1 湿食の原理

湿食のメカニズムは電気化学反応である. 自然界に

おいて、多くの金属は酸化物などの鉱石の形で存在しているが、これに外部から熱などのエネルギーを加えて単体金属を得る.従って、自然界において、金属はエネルギー的に不安定な状態にあり、常に酸化物のような元の安定な状態に戻ろうとする.この元に戻る反応が腐食である.例えば、炭素鋼を水溶液中に浸漬すると、均一に見える鋼材表面も、微視的に見ると非常に不均一で、その表面に電位分布ができる.そして、炭素鋼表面には、電位の高い部分と低い部分を結び多数の腐食電池が形成される.

電位の低い部分(アノード)でFeの溶解が起こり, この反応は(1)式で表される酸化反応である.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \cdots (1)$$

アノードにおけるFeの溶解反応で生成した電子は、電位の高い部分(カソード)へ移動し、次の二つのいずれかの反応によって消費される.従って、腐食に際しては必ず系内に電流が流れる.この電子を消費する反応は還元反応であり、(2)式の反応は酸性溶液中で起き、(3)式の反応は酸性、中性、アルカリ性のいずれの水溶液中でも起こりうる.腐食反応においては、アノードにおける酸化反応とカソードにおける還元反応が必ず同時に等量起こる.

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_{2}$$
(2)
 $(1/2)O_{2} + H_{2}O + 2e \rightarrow 20H^{-}$ (3)

金属の置かれた環境の酸化性が高くなると, (1)式 の酸化反応は起こりやすくなり, 金属の腐食は一般に 促進される. ところが、ある種の金属では、環境の酸 化性がある程度以上高くなると, かえって腐食が抑制 されることがある. 例えば、Feは希硝酸中では激しく 腐食し、その速度は酸濃度の増加とともに大きくなる. しかし、濃度が40%を超すと急に減少し始め、65%の 濃硝酸中では、ほとんど腐食しなくなる. このように、 本来腐食しやすいはずの金属が貴金属のような耐食性 を示す状態を不働態という. 不働態は金属と環境の組 合せにより起こる現象で,不働態になりやすい性質は 金属自身が持っており、Crおよびその合金、Mo、Ti、 Zrなどが不働態になりやすい金属である. ステンレス 鋼の耐食性は、この不働態によってもたらされ、Crの ネットワーク構造が酸素を母材側へ通過させないこと に起因する.

2.1.2 湿食の形態と損傷例

(1)全面腐食

全面腐食とは、金属の表面がほぼ均一に腐食減肉する現象である。全面腐食では、腐食溶解する金属の量

は多いが、全面にわたりほぼ均等なため、腐食速度を あらかじめ推定しておき、肉厚をその分だけ厚くして おく「腐食しろ」をつける対策等もとりやすい.

(2)異種金属接触腐食

異なる2種の金属を一つの水溶液環境中に浸漬すると、各々の金属では腐食電位が異なるために電位差が生じる.これらの金属をもし接触させ電気的に結合させると、両者の間に存在する電位差によって、電子の流れが起きる.このとき、電位の低いほうの金属がアノードとなって、もっぱら電子を放出し腐食される.一方、電位の高いほうの金属では、その表面で水素発生または酸素還元のカソード反応が起こり、金属はほとんど腐食しない.このように、異種金属の接触の結果、一方の金属の腐食が加速され、もう一方の金属が腐食しなくなる現象を異種金属接触腐食という.

(3) 孔.食

金属の表面に孔やくぼみが生ずる腐食で、開口部は小さいが、内部が大きくえぐられたように腐食していることがある。孔食は、ステンレス鋼、Alなどのように、不働態化させて使う金属で問題になることが多い。ステンレス鋼、Alはともに、環境中にClなどのハロゲンイオンと溶存酸素などの酸化剤が共存している場合に発生する。

(4) すき間腐食

プラント配管設備等におけるフランジ面や重ね合せ部などの金属表面の構造的なすき間または沈殿物、付着物のすき間などに発生する腐食をすき間腐食という。すき間とすき間をとり囲む環境との間の物質移動が起こりにくい部分で発生し、孔食と同様に環境中にCFなどのハロゲンイオンと酸化剤が共存している場合に起こりやすい。すき間腐食は、フランジのガスケット下のすき間でよく起こり、別名ガスケット腐食とも呼ばれる。

(5)粒界腐食

粒界腐食とは、金属の結晶粒界だけが選択的に腐食溶解する現象である. オーステナイト系ステンレス鋼を450~800℃の範囲で、徐冷または加熱保持すると、粒界近傍にCr炭化物(Cr₂C。)が析出し、その結果、粒界近傍に耐食性の低いCr欠乏層が形成される. この現象を鋭敏化と呼ぶ. 粒界腐食は鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の腐食が代表的で、溶接の熱影響部などで問題になる.

(6)応力腐食割れ

ある特定の腐食環境中に置かれた金属材料中に引張

応力が生じていると、ほとんど変形を起こさずに割れることがある.これを応力腐食割れという.応力腐食割れの特徴は、①引張応力でのみ割れ、圧縮応力では割れない、②金属材料と環境の特定の組合せの場合のみ割れる、③遅れ破壊であるなどである.応力腐食割れを起こす金属材料と環境の組合せの代表例としては、オーステナイト系ステンレス鋼と塩素イオン(CI)を含む水溶液、炭素鋼と硝酸および硝酸塩、炭素鋼およびステンレス鋼とカセイソーダ、銅合金とアンモニアなどがある.

(7)微生物誘起腐食

微生物誘起腐食(MIC: Microbially Influenced Corrosion) は、微生物の代謝物が主要因となり、腐食が進行するもので、腐食形態は特異的なインクつぼ型を呈したり、オーステナイト系ステンレス鋼のオーステナイト相のみをスケルトン状に腐食したりするものがある.腐食部位を覆っているバイオフィルムは、通常三層構造を呈しており、金属と直接接触している内側の内層は偏性嫌気性菌、中央部の中間層は通性嫌気性菌、水環境と接液している外側の外層は好気性菌から構成されている。

(8)エロージョンーコロージョン

金属材料を流れのある環境中で使用する場合,流速が大きかったり,流体中に固形物などが含まれていたりすると,機械的に金属の表面の不働態皮膜が削られ,再び金属表面で腐食が進行する.このように,高速の流体などの機械的侵食により腐食が加速される現象をエロージョンーコロージョンという.エロージョンーコロージョンという.エロージョンーコロージョンには,流体中に乱流や圧力変化によって生成した気泡が金属表面で消滅する際の圧力で侵食されるキャビテーションーエロージョン,流体中の固形物の衝突によって侵食されるサンドーエロージョン,気体中に同伴された液滴の衝突によって侵食されるレインーエロージョンがある.

2.2 乾食の原理/形態/損傷例

2.2.1 酸 化

高温の酸素、空気、二酸化炭素中に金属がさらされると酸化が起こる。金属が酸化すると、表面に酸化物のスケールが生成し、このスケールの厚さは、酸素の侵入に対し抵抗となるので、酸化速度は時間の経過とともに小さくなり、いわゆる放物線則に従う。従って、酸化を防ぐためには、緻密な酸化物を形成するCrやSiを鋼に添加することが有効である。

2.2.2 水素侵食

金属が高温高圧の水素ガス中に置かれると、金属の内部に水素が侵入する. 鋼においては、侵入した水素が鋼中の炭化物(Fe₃C)と反応し、メタン(CH₄)などのガスを生じる. 生じたメタンなどのガスは、金属中を拡散できないため、粒界や内部欠陥に集まって高圧のガスとなり、金属内部にひずみを与えて脆化し、ついには割れを生じる. このようにして、水素によって引き起こされる損傷を水素侵食という. 鋼の水素侵食を防ぐには、鋼中の炭化物を安定なものにするCr、Mo、W、Vなどの合金元素の添加が有効である.

2.2.3 硫 化

硫化は、 SO_2 や H_2 Sなどの硫黄分を含むガスが金属と反応して硫化物を生成し、腐食していく。 H_2 Sによる硫化は還元性雰囲気で起こるため、酸化物の保護性皮膜が金属表面に形成されないので、 SO_2 よりも激しく反応する。インコネル、ハステロイなどのニッケル合金は約500°C以上の硫化環境では意外に弱いので留意する必要がある。

2.2.4 浸 炭

高温状態で金属が一酸化炭素や炭化水素を含むガス または個体の炭素と接触すると、炭素が金属中に侵入 する.この現象を浸炭という.一般に、浸炭した金属 は硬脆化するが、炭化物の生成により体積変化を起こ し、さらに脆化するので留意する必要がある.

2.2.5 窒 化

高温の窒素,アンモニアガスによって金属の表面や 内部に窒化物が生成する.この現象を窒化といい,窒 化によって金属は硬く,脆くなる.高温のアンモニア ガスを取扱う装置では,窒化に留意する必要がある.

2.2.6 塩素ガスによる腐食

塩素,フッ素,臭素,ョウ素などのハロゲンガスは,高温で金属を激しく腐食する.金属の塩化物は,一般に揮発性が大きいため,腐食生成物が保護性の皮膜とならず,腐食速度が大きい.特に鉄や鋼では,塩素ガス中で塩化鉄を生成し,燃焼的に反応することがある.塩素ガス中の金属の使用限界温度は,酸化の場合に比べるとかなり低い.温度が下がれば,塩素ガス中での腐食速度は小さくなるが,水分を含む塩素ガス中では常温でも腐食速度が大きい.

2.2.7 アセチレン

アセチレンは圧力を加えると不安定になり、1kg/cm²G 以上では酸素または空気と混合しなくても、火花、加熱、衝撃、摩擦などによって爆発的に自己分解(分解 爆発)して炭素と水素になることがある。分解爆発は、

一般に、147kPa以上の圧力で起こりやすく196kPa以上では、その危険性が著しく増大する.また、アセチレンは化学反応性に富んでおり、銅、銀、水銀などの金属または、金属化合物との反応で爆発性の金属アセチライド(アセチリド)を生成する.これらは、いずれも乾燥状態で爆発を起こしやすい.従って加圧したアセチレンに触れる部分には、これらの金属を含んだものを使用してはならない.また、高圧ガス保安法(特定設備検査規則第11条、51条)によると、銅合金は銅の含有率が62%以上含んだものは使用してはならない.

2.3 腐食の電気化学的意味

2.3.1 ネルンストの式とターフェルの式

平衡電位からの電位のずれを分極 (Polarization) と呼び、腐食反応は平衡電位からずれた所で起こる. 基本となる平衡電位は(4)式のネルンスト (Nernst) の式から求められる.

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{oxid}}{\alpha_{redu}} \cdots (4)$$

ここで,

E:平衡電位[V],

E⁰:標準電位 [V],

R: 気体定数 8.314 [J/(K·mol)],

T: 絶対温度 [K],

F:ファラデー定数 96500 [C/mol]

 $(F = NA \times e = 96485 = 96500, NA: アボガドロ数$ $[6.022140 \times 10^{23}], e: 電気素量[1.60217663 \times 10^{-19} C]),$

n: 反応の電子数,

αoxid:酸化体の活量,

αredu:還元体の活量

ネルンストの式は、腐食の原因調査のみならず、電気めっきや電鋳等においても役立てられる電位-pH図の作成等にも必要な基本式である.

一方、ターフェルの式は、(5)式で表されるが、この式を用いて腐食電位や腐食電流が求められ、腐食速度を推定することができる.図1にターフェル直線の外挿による腐食電流の求め方⁷を示す.

$$\eta = a + b \log(i) \cdots (5)$$

ここで,η:腐食電位(Ecorr)と実測電位(Em)の差

a, b:定数

i: 印加電流

2.3.2 電位-pH図とその見方

電位-pH図は、創案したベルギーの化学者の名をとって、プールベイダイアグラムとも呼ばれており、通常、水素イオン以外の溶存化学種の活量を1、気体成

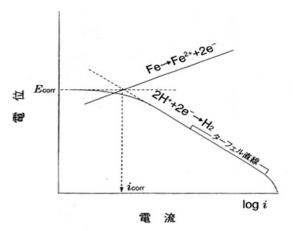


図1 ターフェル直線の外挿による腐食電流の求め方"

分の分圧を1 atm, 温度は25[°]Cとしている。まず, 鉄の電位-pH図を図2に示す。実線[a], [b]は, それぞれ, 水の分解に関する電位とpHとの関係に対応し, [a][b]間には液体の水が安定に存在し, 実線[a]の上部においては, 低pH側では(5-1)式, 高pH側では(5-2)式により酸素が生成し, 実線[b]の下部においては, 低pH側では(6-1)式, 高pH側では(6-2)式により水素が生成する.

$$\begin{split} 2H_2O &\to O_2 + 4H^+ + 4e \qquad \cdots (5-1) \\ (E &= 1.23 - 0.060 \ pH = 1.23 \ [V]) \\ 4OH^- &\to O_2 + 2H_2O + 4e \qquad \cdots (5-2) \\ (E &= 1.23 - 0.060 \ pH \stackrel{.}{\Rightarrow} 0.40 \ [V]) \\ 2H^+ + 2e &\to H_2 \qquad \cdots (6-1) \\ (E &= -0.060 \ pH = 0 \ [V]) \\ 2H_2O + 2e &\to H_2 + 2OH^- \qquad \cdots (6-2) \\ (E &= -0.060 \ pH \stackrel{.}{\Rightarrow} -0.84 \ [V]) \end{split}$$

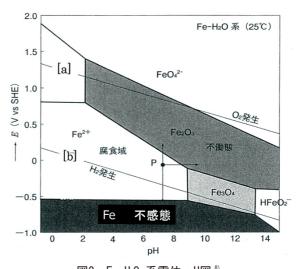


図2 Fe-H₂O 系電位-pH図[®]

点Pは、Fe²が熱力学的に安定な腐食域であるが、電位を下げるとFeが安定な不感態となり腐食しなくなる。また、点Pの電位を上げたり、pH値をアルカリ性側に高くしたりすると不働態域に入り、Fe₂O₃が安定に存在する領域となる。このFe₂O₃が鉄の表面を緻密に被覆すれば腐食を防ぐことができる。つまり、腐食環境の電位とpHを調べることによって、腐食域であるか、不働態域であるか、不感態域であるかがわかり、防食対策に役立てることができる。

金属メッキや電鋳といった工業分野では、腐食と真反対の電気化学的作用が利用されている。例えば、Ni メッキの場合、図3のNi-H₂O系の電位-pH図は、最適なメッキ条件範囲が特定するために活用されている。アノードに金属Niを用いるときは、アノード反応は境界線[c]を上向きに横切る反応に対応し、二つの電極間に少しでも電圧をかけると金属Niが溶出することになる。ただし、pH4以下では、水素ガスが発生する反応も考えられる。一方、不溶性アノードを用いる場合、アノード反応は破線[a]を上向きに横切る反応であり、金属Niを析出させるには、pHに応じた電圧を印加する必要がある。

また、先述の通り、通常の電位-pH図は、水素イオン以外の溶存化学種の活量を1、気体成分の分圧を1 atm、温度は25℃としているが、他の添加元素を入れたり、温度が変化したり、メッキの開始と終了で溶存化学種の濃度が変化したりする際には、それらを考慮した電位-pH図により、最適なメッキ条件範囲等がより精度高く特定される。無償で使用可能な電位-pH図作成ソフトウェアとしては、「Chesta-多元系化学ポテンシャル図(エリンガム図、電位-pH図等)作成ソフ

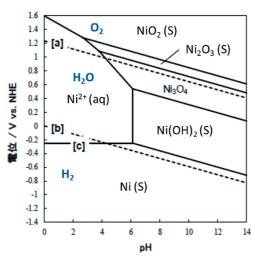


図3 Ni-H₂O 系電位-pH 図(温度:25°C, α_{Ni2+}=1)⁹⁾

トウェア(https://n-hatada. github.io/chesta/japanese.html #mcetoc 1gadqd9ul1p)AUGUST 9, 2022」等がある.

3. 各種材料の腐食特性

3.1 炭素鋼の腐食特性

低炭素鋼 (0.3%未満) は、炭素量や不純物の量を 規制し、溶接性に優れており、装置用に多用されてい る. 高温や低温用には予熱後の溶接を必要とするCr、 Ni、Mo、Mnの入った合金鋼が用いられている.

これらの材料は種々の環境下で、全面腐食、局部腐 食、応力腐食割れ、といった腐食損傷形態を示す.

また炭素鋼は高温の水素環境中では水素侵食割れを起こすので注意を要する. 既存プラントでは, 運転条件が変更されている場合があるので, 水素侵食割れの原因調査においては, 材料とその使用温度と水素分圧が適正な範囲か否かをネルソン線¹⁰図等にて確認する必要がある. また, 炭素鋼は種々の環境で応力腐食割れを起こすので注意を要する. **表1**に炭素鋼の応力腐食割れ環境を示す.

3.2 鋳鉄の腐食特性

鋳鉄や耐酸鋳鉄はポンプやバルブ等の肉厚部品に用いられるが、一般に脆弱なため機械的衝撃に注意を要すが、その反面、肉厚を大きくとることができるので、10年以上の使用に耐える場合が多い.耐酸用の鋳鉄は、表2に示すように日本産業規格で規格化されたものよりも、鋳造メーカが独自の基準として製造しているものが多い.Ni、Cr、Siなどが使用環境に応じて添加されている.

鋳鉄の代表的な腐食は黒鉛化腐食であり,表面から

表1 炭素鋼の応力腐食割れ環境110

割れ環境	使用分野	発生温度	特 徵
硫化水素(水素誘起割れ)	脱硫装置冷却器、原油配管	10∼150°C	軟質材料にも発生、階段状の平行な割れ
硫化水素	LNGタンク、石油類タンク	大気温度	高張力鋼ほど発生大、溶接部付近に発生
液体アンモニア	タンク、配管	大気温度	高張力鋼ほど発生大、溶接部付近に発生
カセイアルカリ	タンク、配管	50℃~沸点	溶接部付近の粒界割れ、軟質材料にも発生
硝酸塩	NOガス冷却設備	濃縮温度	溶接部付近の粒界割れ
炭酸ガス系	CO-CO ₂ ガス配管	大気温度	溶接部付近の粒界割れ
メタノール	貯蔵容器	大気温度	溶接部付近の粒界割れ
エタノールアミン	熱交換器	70∼120°C	溶接部付近の粒界割れ
水素(水素侵食)	反応器、配管	250℃以上	脱炭素、ブリスターを伴う

表2 鋳 鉄(耐酸用)12)

No.	区分	JIS規格と組成	主な用途	特 徵
1	普通鋳鉄	FC, FCD, FCMB, FCMP, FCMW	水, 蒸気	FCは機械的衝撃に弱い
2	ニッケル鋳鉄(ニレジスト)	JISなし 20Ni-2Cr	硫酸, 排水	耐食性良好
3	高Cr鋳鉄	JISなし 25-35Cr	硝酸,有機酸,アルカリ	耐摩耗性良好
4	高ケイ素鋳(デュロン)	JISなし 14Si	硫酸, 硝酸	機械的衝撃に弱く、保全性難

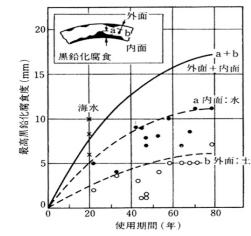


図4 鋳鉄の海水・水・土壌中での最高腐食速度 (山本一雄他:防食技術32,1983に追加)¹²⁾

鉄分が優先的に溶出し、溶出した後に黒鉛が残る現象である.外観上は全体としての厚さの変化はなく、目視のみの検査では黒鉛化の程度を判別しにくい. 鋳鉄が黒鉛化した部分の強度はゼロ近くに低下するため、突発的な破損事故を招くことがある. 黒鉛化腐食の進行速度は海水や土壌中において、20年間で10mm程度と比較的遅いが、図4に示すように内面および外面からの腐食を考慮する必要があり、定期的な検査が必要である.

3.3 チタンおよびその他の非鉄金属等の腐食特性

3.3.1 チタンの腐食特性

チタンの王水に対する腐食量は、20℃で、0.127mm/yrより低い値で、比較的良い耐食性を示すが、硝酸:塩酸=1:5の王水を沸騰させると腐食量は約10倍となるので注意を要する¹³⁾. 一方、温度35℃における硫酸によるチタンの腐食量は、硫酸濃度の上昇とともに、単調に増加していくのではなく、硫酸濃度40%のときに最大の腐食量を示し、その後、硫酸濃度65%まで腐食量は減少する。それから、硫酸濃度96.5%まで腐食量は増加し、ツインピークの形態を示す。硫酸によるチタンの腐食量は、硫酸濃度や温度により大きく変化するので留意する必要がある¹⁴⁾.

3.3.2 亜鉛とスズの腐食特性

トタンは鉄の表面を亜鉛めっきした材料であり、亜鉛の標準電極電位は鉄より低く、鉄より腐食しやすい.ただし、亜鉛が先に腐食して鉄の腐食を遅らせる(犠牲陽極)ことから全体として耐食性に優れている.一方、缶詰め等に使用されているブリキは鉄の表面をスズめっきした材料であり、スズの標準電極電位は鉄より高く、腐食しにくいため、全面を覆うことで鉄の腐

食を防ぐことができる. ただし, 一部でも鉄が露出するとスズが鉄の腐食を促進することになる.

4. 腐食に及ぼす影響因子

腐食に及ぼす影響因子としては,温度,pH,流体の種類,濃度,溶存酸素,流速,流量,熱移動,溶存イオン種,溶存イオン種の濃度,材料表面の粗さ,死水域,滞留時間,嫌気的環境,好気的環境,沈殿被膜,バイオフィルム等様々なものがある.ここでは,次に示すような腐食環境における腐食事例について概説する.

4.1 大気中の腐食

4.1.1 ぬれと腐食の開始

大気腐食は水と酸素の存在下で電気化学的に発生するが,雨以外にも大気中の水分が結露することにより, 金属表面には薄い水膜が存在しており,大気中の酸素がこの水膜中に溶け込むことで金属表面の大気腐食発生の条件は揃う^{15,16)}. 金属表面に形成される水膜厚さが1µmの時腐食速度が最も大きいと言われており,水膜形成に影響を与える因子としては以下のものが挙げられる.

- (1) 雰囲気の相対湿度
- (2) 雰囲気の湿度と金属表面との温度差
- (3) 金属表面の凹凸(表面粗さ+構造的な凹凸)
- (4) 金属表面の付着物 (特に塩類の付着)

雰囲気の相対湿度が100%以下でも、金属表面の温度が低い場合には結露が生じる。また、金属表面に微細な凹凸のある場合、または薄い金属条を巻いたコイルのこば面では毛管凝縮により、また、塩類が付着していると化学吸着により露点以下でも結露が生じ、金属は腐食する。腐食を引き起こす相対湿度の下限を臨界湿度といい、温度によってその値は異なるが、約40~70%であると言われている。

4.1.2 大気中の腐食を促進する因子

(1) 大気中の汚染物質

汚染物質としては、自動車の排ガス中に含まれる SOx, NOxや、工業地帯で排出される亜硫酸ガス (SO₂),硫化水素 (H₂S) などのガス類と固体のダスト、降下ばいじん等がある.

SO₂は近年減少しているものの、工業地帯および都市部では依然として腐食の主役を演じている。SO₂は金属表面の水膜中で硫酸(H₂SO₄)を形成してpHを下げるばかりでなく、さびに吸収されると新たなさびの

生成に触媒的な作用をする. 雨に濡れる場所のさび面より濡れにくい場所のさび面の方が腐食速度が大きいことがあるが,これは雨で硫酸が洗い流されるからである. 図5に鉄の腐食に及ぼす相対湿度と亜硫酸ガスの影響を示す. SO₂は水に溶解しやすいガスであるため,SO₂が存在すると相対湿度が60%以上で鉄の腐食が急激に増加することを示している.

(2) 海塩粒子

海岸地帯では海水成分に由来する海塩粒子が重要な腐食性因子となる。図6に示す亜鉛の腐食に及ぼす付着塩化物イオン量とぬれ時間の影響をみると、塩化物イオンの増加に伴って亜鉛の腐食が著しく加速されている。塩化物イオンを主成分とする海塩粒子の量は海岸からの距離、風向、風速などによって異なるものの、海岸から離れるにつれて減少する傾向にある。しかし、日本のような島国では簡単な距離の影響だけではなく、地形や季節風の影響等も考慮する必要がある。

4.2 淡水中の腐食

4.2.1 淡水環境の特徴

淡水の代表は河川水, 地下水および水道水で, 我が

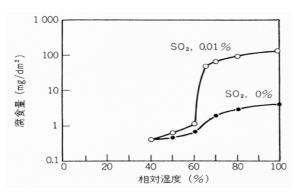


図5 鉄の腐食に及ぼす相対湿度と亜硫酸ガスの 影響 (55日間)¹⁷

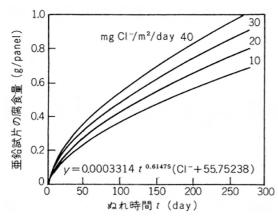


図6 Znの腐食量に与える塩化物イオン量と濡れ時間 の影響¹⁷⁾

国における代表的組成は、 $pH:6.6\sim8.0$ 、 $[HCO_3^-]:10\sim120ppm$, $[CI^-]:2\sim50ppm$, $[SO_4^{2^-}]:0\sim20ppm$ である。軟水地帯である我が国(沖縄を除く)の淡水は、硬水地帯の欧米に比べ $[HCO_3^-]$ 濃度が低い。なお、水質関係で"M-アルカリ度"と呼ばれるものは、通常の自然水の場合, $[HCO_3^-]$ 濃度と等価と考えてよい。また、水道水では遊離残留塩素($HCIO+CIO^-$)の共存により酸化性が高い。

4.2.2 淡水環境における普通鋼の腐食

- (1)**腐食速度**:常温における平均腐食速度:0.2~0.5mm/yr (腐食条件:溶存酸素 7.1g·m⁻³,温度:295~313K)
- (2)pH:アルカリ性側 (pH>9.5) では不働態化のため 腐食速度は小さく,酸性側(pH<4)では大きくなる.
- (3)溶存酸素:常温の大気飽和酸素(8~10ppm O₂)を 含む静止水中では不働態化せず,それ以下の溶存 酸素では低濃度ほど腐食速度は低下する.
- (4)温度:溶存酸素濃度が一定であれば、高温ほど腐食速度が大きくなるが、20℃に対して、40℃で1.4倍、70℃で2.3倍程度である.
- (5) 炭酸カルシウム: 欧米の硬水では炭酸カルシウム (CaCO₃) が過飽和になっていることが多いから, CaCO₃の沈殿被膜が形成されると防食効果を示す. 我が国の淡水のほとんどは未飽和であり,この効 果は期待できない.ただし,解放循環水系では過 飽和になっていることが多い.
- (6)腐食形態:一般に"さびこぶ"を伴い、その下に 局部腐食による孔が存在する.
- (7)腐食対策:塗覆装による対応が多い.

4.2.3 沈殿被膜型金属の腐食

表面に厚い沈殿塩被膜を形成することによって防食する金属(Passivation金属)として、銅、亜鉛、鉛などがある。これらの金属表面では、 $1\sim100\mu$ m程度の沈殿被膜が酸素拡散の障壁となることで腐食を抑制する。沈殿被膜の安定性(溶解度)は、腐食速度を決める因子となるから、水質、特にpHとこれを低い値に緩衝させるものとしての $[CO_2 \ aq]$ に対して敏感である。多用される銅およびその合金は、pH低下により、腐食する(青水)が、中性条件では耐食的である。しかし、水質条件によっては、孔食、エロージョン、コロージョン、応力腐食割れ等の危険がある。

4.2.4 不働態被膜型金属の腐食

ステンレス鋼は高々10nmの薄い不働態被膜を形成 することによって耐食性が得られる.これに分類され る金属,合金として,アルミニウム,ステンレス鋼お

よびチタンがある.これらの全面腐食速度は無視できるほど小さい.また,沈殿被膜型金属に比べ,水のpH あるいはその緩衝性には鈍感であるが,孔食,隙間腐食,応力腐食割れ等の局部腐食との関連で,[CI]には敏感である.

アルミニウムおよびその合金は、孔食事例が多く水質条件等に注意する必要がある。SUS304鋼は常温では耐食的であるが、高温(≥ 50 °C)では孔食、隙間腐食、応力腐食割れ等が問題になる場合がある。チタンは耐食的だが、淡水系での使用例は少ない。

4.3 海水中の腐食

4.3.1 海水環境の特徴

標準的な海水環境の特徴を**表3**に示す.これらの値は、海水温度や深さおよび流速等によっても変化するので、特定の環境で長期間使用する構造物の腐食量等を予測する際には、より詳細なデータ収集が必要である.

4.3.2 海水環境における普通鋼の腐食

- (1)**腐食速度**: 浅海の自然海水中 (pH8.1~8.2) では 溶存酸素拡散支配となり、平均腐食速度は0.1~0.2 mm/yr程度である. 飛沫帯あるいは干満帯の腐食 速度は大きく、海中部では溶存酸素濃度が低いた め腐食速度は小さくなる.
- (2) 塩素イオン濃度:通常海水の範囲では、腐食速度 に影響しない。
- (3)温度: 溶存酸素濃度が一定であれば, 高温ほど腐 食速度は大きくなるが, 20℃に対して, 40℃で1.4 倍, 70℃で2.3倍程度である.
- (4)比抵抗:海水の比抵抗は小さいため、マクロセル 腐食、異種金属接触腐食等に注意する必要がある.
- (5) 合金組成: さび層の性状に関して, P, Cu, Ni, Cr, Al等の有効性が示されているが, 決定的な耐海水 鋼は未だ見出されていない.
- (6)腐食対策:塗覆装,カソード防食あるいはその組み合わせで対応している.
- 4.3.3 海水環境におけるその他の金属, 合金の腐食 (1)ステンレス鋼: 塩化物イオンによる孔食, すきま

表3 標準的な海水環境の特徴

No	各種物性	物性値(範囲)
1	塩 分 濃 度	3.2~3.6 %
2	рН	8.1~8.3
3	溶存酸素濃度	5 ~ 10 ppm
4	比抵抗	約20 ohm•cm

- 腐食,応力腐食割れの危険があり,使用にあたっては十分な注意が必要である.
- (2)銅合金:清浄海水には耐食的であるが,汚染海水では腐食の危険が大きい.また,熱交換器伝熱管等ではエロージョン・コロージョンの危険があるので,流速に注意する必要がある.
- (3) チタン合金:極めて耐食的である.

4.4 土壌中の腐食

土壌腐食 (underground corrosion) の対象は主に埋設配管と基礎杭であり、材料は普通鋼が多い. 一般に、水 (pHは中性) と酸化剤 (通常酸素) とにより腐食する.

4.4.1 孤立部材の腐食

孤立した(他の金属構造物と電気的接触をもたない) 短管の腐食速度は平均0.03mm/yr以下,最大0.3mm/yr (まれに0.4mm/yr)で,電気抵抗率(比抵抗),pH,溶 解性塩類,気孔率,見かけ比重,収縮率等の土壌の性 質,さらに温度,降水量等の影響はあまり問題にならない.

孤立した基礎杭の腐食速度は埋設管より小さく,水位以下ではさらに小さい. ただし,嫌気性の硫酸塩還元菌は硫酸イオン(S^{2-})を硫化物イオン(S^{2-})に還元するカソード反応を促進し,乏しい酸素にかわって鋼の腐食を加速する(土壌中の微生物誘起腐食).

4.4.2 長管および非孤立部材の腐食

- (1)酸素濃淡電池腐食:長管が,通気性の良い土壌と 悪い土壌を貫いて埋設されている場合,通気性の 悪い土壌の箇所で,大きな腐食速度を示すことが ある.これは,土壌中の酸素濃度の差に起因して いる
- (2)マクロセル腐食:埋設管とコンクリート鉄筋との接触による腐食事例が多発し、その腐食速度は1 mm/yr、さらに激しい場合は3mm/yr以上にもなる.腐食箇所(アノード)と鉄筋(カソード)との距離がメートル(m)オーダー以上になることから、マクロセル腐食と呼ばれる.
- (3) 迷走電流腐食: 迷走電流腐食は電食とも呼ばれる 腐食で,路面電車のレールなどからの漏れ電流が 流れ込む構造物では,その電流が流出する部分で 腐食が起こる.
- (4) 異種金属接触腐食:銅合金バルブ (腐食電位0V vs. SCE),鉛管 (-0.4V),ステンレス鋼管 (-0.4~+0.4V),普通鋼 (-0.6V)等が互いに接触すれば,異種金属接触腐食の可能性がある.水はけがよく

水位の低い土壌中のステンレス鋼は、自然電位が +0.4Vと高く、他の(異種)金属の腐食を加速する 可能性が大きい.

5. 腐食管理

5.1 腐食試験方法

腐食試験方法は、各種材料毎に規格化されてきており、一例として、金属材料の腐食試験方法(JIS規格例)を表4に、ステンレス鋼の腐食試験方法(JIS規格例)を表5に、金属材料の腐食試験方法(海外規格例)を表6に、非鉄金属材料の腐食試験方法(学・協会基準例)を表7にそれぞれ示す。

5.2 腐食程度の表示法

全面腐食の表示には、一般に平均腐食速度が用いられている。平均腐食速度は、単位時間における単位面積当たりの腐食量を示す「腐食度」と単位時間の浸食深さを示す「浸食度」とがあり、それぞれ単位の取り方で多くの表示があり、相互に換算される。腐食度(d:金属の密度)の単位とその換算を表8に、侵食度の単位とその換算を表9に示す。

腐食度(全面腐食)の値とその評価基準は,適用される法規・規格や客先仕様等によっても異なってくるが,おおよそ,表10に示すように腐食度の値に応じた評価がなされ,設計等における材料の選定基準等に用いられる.

5.3 腐食の計測方法

代表的な腐食の定性的あるいは定量的な計測方法としては、目視観察、顕微鏡観察、重量変化、厚さ変化、液中金属イオン分析、水素発生量測定、酸素消費量測定、電気抵抗法、電気化学的方法(分極測定他)、腐食生成物の分析(特性X線分析他)などの計測方法が挙げられる。なかでも目視観察は、主観的でかつ定性的ではあるが、第一義的な計測方法としては重要な方法である。

5.4 腐食・防食関連団体

国内における主な腐食・防食関連団体を表11に示す.公益社団法人腐食防食学会は、腐食防食協会から名称変更して現在に至っており、同学会の腐食センターには、腐食に関する情報が掲載されている.公益社団法人日本材料学会は、各産業分野を包括した材料(金属、有機材料、無機材料、複合材料)を扱う学会で、金属関連では、腐食防食部門委員会が設置されている.公益社団法人電気化学会内には、腐食専門委員

表4 金属材料の腐食試験方法(JIS規格)

No.	JIS No.	規格名称	備考
1	JIS K0100	工業用水腐食試験法	
2	JIS K2234	(不凍液)の液冷式内燃機関用冷却水の金属腐食性試験	
3	JIS H8502	メッキの耐食性試験方法	
4	JIS Z2290	金属材料の高温腐食試験方法通則	
5	JIS Z2371	塩水噴霧試験方法	
6	JIS Z2381	屋外暴露試験方法通則	
7	JIS T6002	歯科用金属材料の腐食試験方法	
8	JIS K2246	防錆油	

表5 ステンレス鋼の腐食試験方法(JIS規格)

-			
No.	JIS No.	規 格 名 称	備考
1	JIS G0571	ステンレス鋼の10%しゅう酸エッチ試験方法	(粒界腐食試験)
2	JIS G0572	ステンレス鋼の硫酸・硫酸第二鉄腐食試験方法	
3	JIS G0573	ステンレス鋼の65%硝酸腐食試験方法	
4	JIS G0574	ステンレス鋼の硝酸・ふっ化水素酸腐食試験法	
5	JIS G0575	ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法	
6	JIS G0576	ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法	
7	JIS G0577	ステンレス鋼の孔食電位測定方法	
8	JIS G0578	ステンレス鋼の塩化第二鉄腐食試験方法	
9	JIS G0579	ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法	
10	JIS G0580	ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法	
11	JIS G0590	ステンレス鋼の臨界孔食温度測定方法	
12	JIS G0591	ステンレス鋼の硫酸腐食試験方法	
13	JIS G0592	ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法	
14	JIS G0594	表面処理鋼板のサイクル腐食促進試験方法	
15	JIS G0595	ステンレス鋼の表面さび発生程度評価方法	
16	JIS G0596	ステンレス鋼配管継手の腐食試験方法	
17	JIS G0597	絶対湿度一定化におけるステンレス鋼の乾湿繰返し 促進腐食試験方法	

表6 金属材料の腐食試験方法(海外規格)

No.	No.	規 格 名 称	備考
1	ASTM D1141-98	人工海水の調整法	
2	ASTM B 117-97	塩水噴霧試験	
3	ASTM D 50	金属の大気腐食試験実施法	
4	ASTM G 85-A1	AASST試験(Acetic Acid Salt Spray Test) アルミ部材の耐食試験 酢酸酸性塩水噴霧試験(5%NaCl溶液を氷酢酸を添加し、pH3.1~3.3 に調整し、35°C±2°Cで連続噴霧)	
5	ASTM G 85-A2	CASST試験(Cyclic Acidified Salt Spray Test) アルミ部材の耐食試験酢酸酸性塩水噴霧工程を含む複合サイクル試験(5%NaCl溶液を酢酸でpH2.8~3.0に調整した溶液使用)	
6	ASTM G 85-A3	SWAAT試験(Sea Water Acidfied Test) アルミ部材の耐食試験 酢酸酸性塩水噴霧工程を含む複合サイクル試験(人工海水溶液 (ASTMD1141-98)を酢酸でpH2.8~3.0に調整した溶液使用)	
7	ISO 3768:1976	金属皮膜の腐食試験 - 自然塩を用いた塩水噴霧試験	
8	ISO 4540:1980	金属コーティング-基板に陰極コーティング-腐食試験を受けた電気 メッキ試験片の評価	
9	ISO 6509-1:2014	金属および合金の腐食-亜鉛を含む銅合金の耐脱亜鉛性の決定- パート1:試験方法	

表7 非鉄金属材料の腐食試験方法(学・協会基準)

No.	No.	規格名称	備考
1	JBMA T-301-1981	銅合金展伸材のアンモニア試験方法	(一社)日本伸銅技術協会
2	JBMA T-303-1988	黄銅棒の耐脱亜鉛腐食試験方法	(一社)日本伸銅技術協会
3	-	危険物施設の鋼製地下貯蔵タンク・配管に適用する電気防食規格及びガイドライン	(公社)腐食防食学会出版物
4	-	高温水中における応力腐食き裂進展試験方法	(公社)腐食防食学会出版物
5	-	高温高純度水環境における単軸引張定荷重負荷 (UCL)を用いた金属および合金の応力腐食割れ試 験方法	(公社)腐食防食学会出版物
6	-	20%チオシアン酸アンモニウム溶液中でのPC鋼材 の水素脆化試験方法	(公社)腐食防食学会出版物
7	-	流電陽極試験法	(公社)腐食防食学会出版物

表8 腐食度(d:金属の密度)の単位とその換算

No.	単 位	略号	数値の比	mm/yrへの 換算係数
1	g/m² • hr	gmh	0.00416	×8.76/d
2	g/m² · day	gmd	0.1	×0.365/d
3	mg/dm ² · day	mdd	1	×0.0365/d
4	g/m² • yr	gmy	36.5	×0.001/d
5	mg/d ² · day	mmd	100	×0.000365/d

会が設置されている.一般社団法人表面技術協会は, 材料の表面化学に関連した分野を対象とした協会で, めっき,化成処理,塗装など15の部会が設置されてい る.一般社団法人日本防錆技術協会は,防食技術,防 食材料を扱う企業等の業界団体で,通信教育による防 錆技術学校を運営し,卒業者に防錆管理士の資格を与 えている.

海外の腐食・防食関連団体を表12に示す. 世界的な組織としてはWCOが、アメリカではNACEやAMPPが、ヨーロッパではEFCが設立されている. 海外のプラントや輸出用部品においては、日本産業規格 (JIS) に代わってこれらの規格・規定が適用される場合があるので、確認が必要である.

表9 侵食度の単位とその換算

			15451
No.	単 位	略号	数値の比
1	mm/month		0.0833
2	mm/ yr	mmpy	1
3	microns/yr		0.001
4	in/ yr	ipy	0.0394
5	mil/ yr	mpy	39.4

表10 腐食度(全面腐食)の値とその評価基準

Grade	評 価	腐食度の値
Α	完全に耐える	<0.10 g/m ² · day
В	十分に耐える	0.1~1.0 g/m ² · day
С	相当に耐える	1.0~3.0 g/m ² ⋅ day
D	わずかに耐える	3.0~10.0 g/m ² ⋅ day
Е	耐えられない	>10.0 g/m ² · day

表11 主な腐食・防食関連団体(国内)

No.	名 称 (HP:URL)
1	公益社団法人腐食防食学会(https://www.jcorr.or.jp/)
2	公益社団法人日本材料学会腐食防食部門委員会 (https://fushoku.jsms.jp/)
3	公益社団法人 電気化学会(https://www.electrochem.jp/)
4	一般社団法人 表面技術協会(https://www.sfj.or.jp/)
5	一般社団法人 日本防錆技術協会(http://jacc1.or.jp/)

表12 主な腐食・防食関連団体 (海外)

No.	名 称 (HP:URL)
1	National Association of Corrosion Engineers (NACE) (https://inspectioneering.com/)
2	The Association for Materials Protection and Performance (AMPP) (https://www.ampp.org/home)
3	World Corrosion Organization (WCO) (https://corrosion.org/)
4	European Federation of Corrosion (EFC) (https://efcweb.org/)
5	The Institute of Corrosion (IC) (https://www.icorr.org/)
6	The Australasian Corrosion Association (ACA) (https://membership.corrosion.com.au/)

6. 防食対策

6.1 各種防食法

各種プラント設備における装置,機器などに使われている実用金属材料の腐食を防ぐ防食法には多種多様な方法があるが,大別すると,次の三つに分けられる.

6.1.1 被覆による防食

金属の表面を耐食性のある他の金属や非金属で被覆することで、素地の金属を防食する方法で、被覆する物質には、金属、有機物、無機物が用いられる. 代表的な例としては、鋼板にスズめっきしたブリキ、ゴムやプラスチックのライニング, ガラスライニングおよび耐酸ホーローなどが挙げられる. 被覆材により、腐食性流体を直接素地金属に接触させないことが重要であり、被覆材(剤)の割れやピンホール等の欠陥によっても腐食は発生してしまうので、耐食性のある被覆材(剤)の選定や施工には十分留意する必要がある.

6.1.2 腐食環境の制御による防食

腐食環境の制御には二つの方法がある。一つは環境中に含まれる腐食を促進する物質を取り除いてしまう方法で、例えば、環境中の水分を取り除くとか、水中に溶存している酸素を追い出すことなどが挙げられる。二つ目の方法は、環境中に腐食を抑制する薬剤を投入する方法である。水溶液中やガス中に少量添加することにより、防食の効果を発揮する薬剤をインヒビターと呼ぶ。多種多様なインヒビターがあり、使用条件は事前に検討しておく必要がある。

6.1.3 電気防食

電気防食は腐食の電気化学的性質を逆に利用して防食する方法で、防食の対象となる金属に、外部から強制的に電流を流しカソードとし、当該金属の表面で酸化反応が起きないようにする。この方法には、二つの方法があり、一つは、異種金属防食を利用する方法で、防食の対象となる金属より電位の低いZn、Al、Mgなどの金属を取り付けて犠牲にして防食する(犠牲陽極)。もう一つの方法は、外部に直流電源を設けて、防食の対象となる金属に電流を流す方法である。埋設配管の場合、建物への引き込み配管ではまず「孤立化」を実施し、一般の埋設配管には塗覆装を施す。さらに完全を期す場合および危険物配管では電気防食を併用する。また、迷走電流に対しては、排流法を施す。

6.2 腐食のモニタリング

腐食モニタリングの定義としては、「腐食速度に関係ある量を、連続的あるいは断続的に自動測定するこ

と」、または「金属材料で作られた装置なり機器が腐食環境に接している場合に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あるいは定量的に把握しようとすること」等が言われているが、いずれにしても外部から直接判断できない腐食状況をある測定手段を介して把握しようとする技術である。

6.2.1 腐食モニタリングの目的

腐食モニタリングの目的としては,装置や施設の実際の腐食,防食状態に関する定性的情報や実際の腐食 度に関する定量的情報を得ることである.

6.2.2 腐食モニタリング技術

実際に適用されているモニタリング技術としては, 以下に示すような方法が挙げられる.

- (1) 腐食減量法 (Corrosion Couponを用いる)
- (2) 電気化学的測定法(分極抵抗法,電位測定法)
- (3) 電気抵抗法
- (4) 化学分析法(pH測定, 金属および各種イオン測定)
- (5) 目視観察 (TV観察, インナーボア, ファイバースコープ, 等による)
- (6) 非破壞検査法(UT:超音波探傷法, AE: Acoustic Emission, RT: 放射線透過試験等)

また、腐食モニタリング技術は、原油の蒸留装置におけるNH,およびインヒビターの制御をはじめ、多くのプラント設備で多用されている.

7. 各種プラント設備における腐食・防食検討事例 (消火設備配管における異種金属接触腐食とその防 止対策の検討事例)

7.1 はじめに

消火設備として使用される地下の埋設管(炭素鋼鋼管)を地上配管(ステンレス鋼鋼管)に変更する工事で,異種金属接触腐食等が懸念されるため検討を実施した.

7.2 検討依頼内容

消火設備の充実・信頼性確保のために、地下に埋設されている消火配管(炭素鋼鋼管)を図7の消火配管の模式図に示すように、地下土壌中の旧菅(炭素鋼鋼管)を廃止して、新管(ステンレス鋼鋼管)により地上化する計画がある。ただし、降雨時には、ダクト内の配管は水没し、海塩粒子の混入の可能性もあると考えられている。

この時,旧管(炭素鋼配管)とステンレス鋼配管の

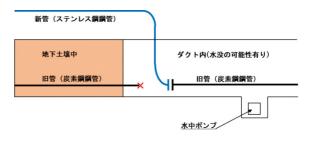


図7 消火配管の模式図

接続部には、異種金属接触腐食が懸念される. そこで、 異種金属接触腐食による腐食量や対策案について検討 を行った.

7.3 設備の仕様等について

設備仕様の概要については、**表13**に示す通りであった.

7.4 異種金属接触腐食による腐食特性

二つの異なる金属を互いに接触させて、電解液中などの腐食環境にさらすと、電位の低い(卑)方の金属はアノードとなって、比較的早い腐食を起こす。このように異種金属の組合せ(Galvanic Couple)による腐食を異種金属接触腐食または電池作用腐食と言う。ステンレス鋼と炭素鋼が接触している場合には、ステンレス鋼が(貴)となり水素を発生し、炭素鋼が(卑)となり、炭素鋼が溶解・腐食することになる。ここで注意すべきことは、電解液中のカソードの接液面積がアノードよりも大きくなれば腐食速度は増加し、カソードの接液面積がアノードよりも小さくなれば腐食速度は減少するが、いずれにしても卑なアノード金属の単独の腐食量よりも大きくなることである。

海水中(25℃,流速4m/s.) における実用金属のガルバノ電位を表14に示す. 一般に電位差が0.2V以上あると異種金属接触腐食が明瞭になると言われているが,一般の実用材料は,純金属ではなく,多くの元素が添加された合金である上,その表面に形成される酸化被膜が環境によって変化するため,その電位は必ず

表13 設備仕様の概要

No.	設備仕様等項目	詳細
1	配管径	100A, 150A, 200A
2	既設炭素鋼配管材質	不明(肉厚:Sch40-7mm程度)
3	新設ステンレス鋼配管材質	SUS304 (肉厚:Sch20S-4~5mm程度)
4	温 度	常温
5	圧 力	Max 10 kgf / cm²
6	流速	約 1 m/sec.
7	使用頻度	2週間に1度
8	保証期間	30年

表14 海水中における実用金属材料のガルバノ電位

金属材料	電位(V vs SCE)
炭 素 鋼	- 0.61
ステンレス鋼SUS304(活性)	- 0.53
ステンレス鋼SUS304(不動態)	- 0.084

しも一定していない. 特にオーステナイト系ステンレス鋼では酸化被膜(不働態被膜)形成の有無によって電位が大幅に変動するので注意する必要がある. さらに,腐食電位は,溶存酸素濃度,温度,流速,電解液中の各種イオン濃度など不確定な要素により変動することも考慮しておく必要がある.

7.5 淡水中における炭素鋼とステンレス鋼の異種金属 接触腐食量の推定

海塩粒子の混入の可能性を考慮しない淡水中で異種金属と電気的に接触する炭素鋼の腐食速度を推定するため、ステンレス鋼製淡水配管中に表面積1cm²の炭素鋼を設置し、ステンレス鋼配管との間に流れる電流を無抵抗電流計を用いて測定したところ、電流値は、ほぼ0.1mAとなり、この時、炭素鋼の腐食度は275mdd (= mg dm² day¹) と推定されている. これを年間腐食量に換算すると、1.277mm/yrとなり、1年間に最低1.277mm腐食することになる. つまり、30年の保証期間に対し、炭素鋼鋼管とステンレス鋼鋼管を突合せ溶接して異種金属接触させると、とてももたないことになる.

7.6 防止対策案

(1) 異種金属接続部の位置と構造

炭素鋼とステンレス鋼の異種金属接続部がダクト内 に設置される場合には, 突合せ溶接継手による炭素鋼 鋼管とステンレス鋼鋼管の接続部が水没すれば、海塩 粒子を含む電解液中に炭素鋼鋼管とステンレス鋼鋼管 が浸されて電池作用が生成し、最終的に炭素鋼鋼管の 外側の表面から腐食が進行することになる. また, 炭 素鋼側およびステンレス鋼側に塗装を施しても、通常 の塗装の場合、塗膜にはピンホール等の貫通欠陥が存 在するため、突合せ溶接継手による炭素鋼鋼管とステ ンレス鋼鋼管の接続部が土壌中や水中に設置されてい る場合には、炭素鋼側の腐食が進行した事例が多数確 認されている. そこで、炭素鋼とステンレス鋼の異種 金属接続部を水没させないために、図8に示すように、 異種金属接続部の位置を地上に設置した方が良いと考 えられる. さらに、異種金属接続部の構造は、内面の 接液部からの腐食を考慮した場合、突合せ溶接継手と せず、フランジ継手に絶縁ボルトを採用した接続構造 とした方が良いと考えられる.

(2) 絶縁ボルトについて

異種金属接触腐食を防止するために、絶縁ボルト/ 絶縁座金(絶縁ワッシャ)の使用は有効であると考え られる。ただし、メーカや製品によって絶縁構造が異 なるので、構造を確認し、取り付け手順・仕様などを 十分確認しておく必要がある。

(3) ガスケット

異種金属接触腐食を防止するために,ガスケットの 絶縁性も確認しておく必要がある.

(4) 外面塗装

改良案では、図8に示すように、新管(ステンレス 鋼鋼管)は、地上配管としているため、一般に塗装の 必要は特に無いと考えられる。ただし、絶縁継手が適用できず、雨水にさらされる頻度が高い場合には、新管(ステンレス鋼鋼管)および旧管(炭素鋼鋼管)の 両方とも塗装することが推奨される.

また、旧管(炭素鋼鋼管)は、水中に埋没する可能性のある部分のみでなく、地上の異種金属接続部まで含めて、接液部を無くすために、塗装を行った方が良いと考えられるが、保証期間中、蒸発等により海塩粒子の濃度増加が懸念される場合には、塗膜を厚くした重防食塗装やテーピングが望ましいと考えられる。ただし、塗膜は劣化しやすく、ピンホール等の欠陥も存在する。そして、未塗装部分や塗装欠陥が少しでもあると、局所的に孔食や隙間腐食が発生することになるので、定期的な確認・検査が必要となる。

(5) 新管 (ステンレス鋼配管) 側のアース設置部の腐 食対策

新管(ステンレス鋼配管)側のアース設置部は、迷 走電流などの影響も考えられるので、異種金属接続部 から離れた位置で、かつ乾燥した部位に設置する必要 がある。

(6) その他

消火配管内の水質や溶存酸素量によっては、土壌中 配管と同様に、内面側からの腐食と外面側からの腐食 の両方を考慮して、腐食しろを考慮する必要があるの

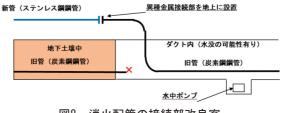


図8 消火配管の接続部改良案

で、注意を要する.また、これらの複数の対策案のすべてを適用することが困難な場合、いくつかの対策案を組み合わせて適用することが推奨されるとともに、 定期的に腐食減量の確認等を実施することが望ましい.

8. おわりに

我が国における1年間の腐食に起因する損失額はGNP(国民総生産)の2%にも達する"といわれており、腐食対策はメンテナンスへ比重を移したことが窺えるとして、インフラや製造設備の高経年化とそのメンテナンスの重要性が注目されてきている。そこで、本稿では、プラントエンジニアとして知っておくべき腐食・防食の概要として、腐食のメカニズム、各種材料の腐食特性、腐食に及ぼす影響因子、腐食管理、防食対策等について概説するとともに、腐食・防食に関するエンジニアリング検討事例についても紹介した。プラントエンジニアを志す諸氏にとって少しでも役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) 腐食損失調查委員会:防食技術,26(7), pp.401-428(1977)
- 2) 腐食コスト調査委員会: わが国の腐食コスト (調査報告書), 日本防錆技術協会, 腐食防食協会(2021)
- 3) 腐食コスト調査委員会:材料と環境,50(11),pp.490-512(2001)
- 4) 腐食コスト調査委員会:「わが国における腐食コスト」 報告書,日本防錆技術協会,腐食防食学会(2020)
- 5) 腐食コスト調査委員会: 材料と環境, 69, pp.283-306 (2020)
- Makoto Miyaoka, Kouichi Nakano, Toshinari Maeda, Study on the functionally graded characteristic of biofilms, 14th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGMs 2016), pp.194–197, (2016)
- 7) 藤井哲雄, 目で見てわかる金属材料の腐食対策, 日刊工 業新聞社, pp.36-37, (2012)
- 8)藤井哲雄,目で見てわかる金属材料の腐食対策,日刊工業新聞社,pp.28-29,(2012)
- 9) 第4版 電気化学便覧, 丸善株式会社, p.121, (1985)
- 10) 溶接後熱処理 (PWHT) の概要と応用事例<プラントライフサイクルエンジニアリングシリーズ>, 中野光一, 高田技報 vol.32, pp.30-39, (2022)
- 11) 実践保全技術シリーズ⑤防錆・防食技術, 日本プラント メンテナンス協会編, p.25(1992)
- 12) 実践保全技術シリーズ⑤防錆・防食技術, 日本プラント メンテナンス協会編, p.29 (1992)
- 13) 中野光一他, チタン溶接トラブル事例集 (チタン協会編), 産報出版, pp.105-107 (2019)

- 14) 中野光一, チタンクラッド鋼製蒸留塔腐食損傷部の補修 溶接と再発防止対策の検討, チタン, vol.62, No.3, pp.175-179 (2014)
- 15) ステンス溶接止端部の大気暴露による発錆とその対策, 中野光一 他,平成2年度溶接学会九州支部研究発表概 要集,pp.5-10,(1990)
- 16) ステンレス鋼溶接止端部の大気暴露による発錆とその対 策,中野光一,高田技報 vol.2, pp.10-15 (1991)
- 17) 金属の腐食・防食Q&Aコロージョン110番, 腐食防食協 会編, p.17(1988)



中野 光一 Kouichi NAKANO 技術本部 企画開発部 博士(工学)

Technology Planning & Development Dept.
Technology & Engineering Div.
TAKADA Corporation