

# 各種プラントにおける腐食損傷の電位依存性 Potential Dependence of Corrosion Damages in Industrial Plants

長野博夫 (Hiroo Nagano)

株式会社 材料・環境研究所  
Materials and Environments Laboratory Inc.

神戸市東灘区魚崎北町4丁目15-14  
4-15-14 Uozaki Kitamchi, Higashinada, Kobe, 658-0082, Japan

**Abstract:** Measurement of corrosion potentials or spontaneous potentials for metals and alloys is very important for the purpose of securing long life of plants as well as designing corrosion free plants. This article concerning corrosion and protection deals with electrochemical measurements, sulfuric acid dew point corrosion in heavy oil fired boilers, corrosion of bridges and containers made of steel, corrosion of heat exchangers using cooling sea water, and corrosion monitoring. (金属及び合金の腐食電位や自然電位の測定は、プラントの長寿命化或いは腐食のないプラント設計の為に大変大切なことである。腐食・防食に関するこの論文は、電気化学測定、重油専焼ボイラーの硫酸露点腐食、鋼を用いた橋梁やコンテナの大気腐食、海水熱交換器の腐食及び腐食モニタリングに言及する。)

## 1. はじめに

鋼、銅、錫、ニッケル、銀、金などの金属は、紀元前から装飾品や武器として使われてきた。現代においては、金属材料はプラント、産業機械、建物、輸送機器、道路、スポーツ用品などほとんどありとあらゆるものに使用され、われわれ人間の活動にはなくてはならないものになっている。

金属が環境にさらされる時、化学或いは物理的な反応により腐食損傷する場合がある。その現象を腐食と呼ぶ。上述の金属において、鉄は比較的安価で、強度、加工性、実用性にも優れるが、腐食されやすい傾向がある。一方、アルミニウム、銅、錫、ニッケル、銀、金などは、熱力学的に安定な酸化皮膜が金属表面に形成されて、腐食が抑制されやすい。

現在、わが国が腐食・防食に投資する費用はGDPの数パーセントであり、巨大な額である。プラントや構造物の長寿命化、並びに、リスクマネジメント、PL(製造物責任)、ISO 9001やISO 14001は腐食と密接な関わりがある。機器、プラント、建造物における金属材料の腐食損傷を出来る限り防ぐためには、腐食の機構を理解し、その上に立った防食設計が重要である。

金属材料の腐食は、材料表面でのさび発生、肉厚あるいは重量の減少、穴あき、割れ発生などの形態を示す。これらの現象に共通することは、腐食は金属表面に無数の局部電池を生成して進む。したがっ

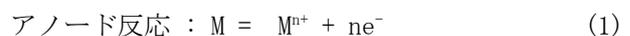
て、腐食の電位依存性を理解することは、耐食材料の選定や開発、或いはプラントの長寿命化のためのメンテナンスの上で大変役立つものである。

## 2. 電位とは何か

### 2.1. 標準電極電位

腐食は金属表面にアノード及びカソードから成る局部電池が生成して進む。熱力学的な平衡から計算される標準電極電位、ならびに測定値である腐食電位および電位—電流曲線について説明する。

#### 1) 標準電極電位



$$E_{M/M}^{\circ, n+} = \Delta G^{\circ}/nF \quad (2)$$

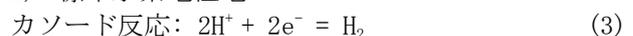
但し、

$E_{M/M}^{\circ, n+}$ : 金属Mの標準電極電位(V vs. SHE)

$\Delta G^{\circ}$ : (1)式のアノード反応の標準ギブス自由エネルギー変化(J/mol)

F: ファラデー定数: 96,500 クーロン/グラム当量

#### 2) 標準水素電極電



$$E^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+} = \Delta G^{\circ}/2F \quad (4)$$

標準水素電極も標準電極電位の1種で、 $E^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ は、 $\text{H}_2$  1気圧、 $\text{H}^+$ イオンの活量が1のとき、任意の温度において熱力学的に0Vと規定する。したがって、 $\Delta G^{\circ}/2F$ は0となる。表1に金属の標準電極電位を示す。これらの値は、金属の標準電極電位から標準水素電極(SHE)を引いた値であるので、標準水素電極基準の電極電位(V vs. SHE)と呼ぶ。

表1. 金属の標準電極電位 (25°C)

Reaction	V(vs. SHE)
1 $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	-3.045
2 $\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	-2.714
3 $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1.66
4 $\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1.18
5* $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + e^-$	-0.828
6 $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0.763
7 $\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	-0.74
8 $\text{Cr} = \text{Cr}^{2+} + 2e^-$	-0.91
9 $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0.440
10 $\text{Cr}^{3+} = \text{Cr}^{2+} + e^-$	-0.41
11 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$	0
12 $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^-$	0.2676
13 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	0.36
14 $2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	0.789
15 $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$	0.7991
16 $\text{Hg}_2^{2+} = 2\text{Hg}^{2+} + 2e^-$	0.920
17 $2\text{Br}^- = \text{Br}_2(l) + 2e^-$	1.0652
18 $\text{Ag}^+ = \text{Ag}^{2+} + e^-$	1.98
19 $2\text{F}^- = \text{F}_2(g) + 2e^-$	2.87

\* The hydrogen electrode potential at pH14

### 3) ネルンストの式による電極電位

金属の溶解は酸化反応であり、一般的に(1)式で表される。電極電位Eは、

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} = 0.059/n \times \log a_M/a_{M^{n+}} \quad (5)$$

(5)式をネルンストの式と呼ぶ。

但し、

$E^{\circ}$  : 金属Mの可逆電極電位

$a_M$  : Mの活量 (モル濃度に近似できる)

$a_{M^{n+}}$  :  $M^{n+}$ の活量 (モル濃度に近似できる)

上記のネルンストの式を用いて、金属及びその酸化物が熱学的に安定に存在し得る条件を知ることが出来る。鉄の例を図1に示す。

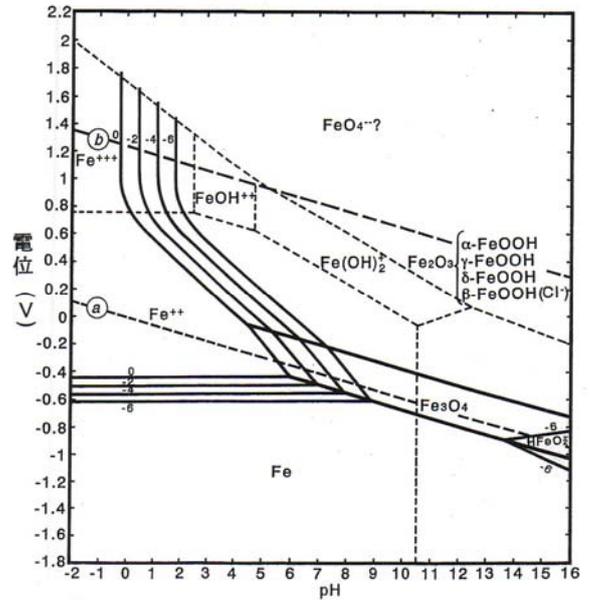


図1. 鉄のpH-電位図(25°C)

## 2.2. 腐食電位、或いは自然電位

金属の溶液中の電位-電流曲線の測定例を図2に示す。この図により、

- 腐食電位 ( $E_{\text{corr}}$ , vs. V) 或いは自然電位 ( $E_{\text{sp}}$ )
- 腐食電流密度 ( $i_{\text{corr}}$ , A/cm<sup>2</sup>)
- 電極反応に対する金属側或いは環境側律速因子

などを知ることが出来る。

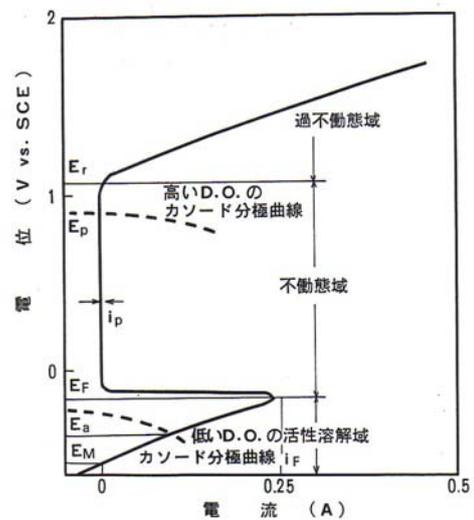


図2. 中性溶液における金属のアノード分極曲線

$E_M$  : 金属の電極電位

$E_a$  : 活性溶解域での金属の腐食電位

$E_F$  : 不動態化電位  $i_F$  : 不動態化電流密度

$E_p$  : 不動態域での自然電位

$i_p$  : 不働態保持電流密度  
 $E_r$  : 過不働態化電位

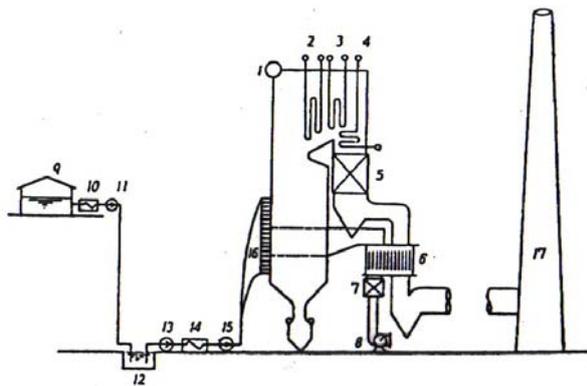
図2に示すように、金属は電位によって活性態不働態、過不働態の状態の何れかを取る。金属の表面に MOOH が生成し、緻密なさび層を形成する場合は、鉄は不働態化し、極めて低い腐食速度を呈する。鉄がこのような不働態化する条件は限られている。例えば、大気中では鉄表面上の水膜厚さが薄い場合で、その腐食速度は 0.01mm/y(年)前後である。しかし、鉄は一般的に静止水中、あるいは流動水中では不働態化せず、腐食速度はそれぞれ 0.1mm/y 前後～数 mm/y となる。

一方、不働態化しやすいステンレス鋼、アルミニウム、銅、チタニウムなどでは、金属表面の水膜厚さにかかわらず、水中では不働態化するため腐食速度は小さい。

### 3. 重油燃焼ボイラーの硫酸露点腐食

露点腐食とは、燃焼装置の排ガス中に硫酸、塩酸、硝酸などが含まれていて、それらが露点以下の金属表面に凝縮してもたらす腐食現象である。

重油を燃料とする火力発電設備では、排ガス中に  $SO_2$  及び  $SO_3$  が含まれ、ボイラーの低温部の空気予熱器、煙道、煙突などに酸となって凝縮して、露点腐食を発生させる。熱交換される空気予熱器においては、炭素鋼の腐食速度は年間数 mm～10mm にも達する。図3にボイラーの概略図<sup>[1]</sup>、図4<sup>[2]</sup>に露点と凝縮硫酸量及び腐食量を示す。



- |                  |               |           |
|------------------|---------------|-----------|
| 1. ボイラドラム        | 7. 蒸気式空気予熱器   | 13. 低圧ポンプ |
| 2. 2次過熱器         | 8. 強圧通風機      | 14. 油ヒーター |
| 3. 再熱器           | 9. ストレージタンク   | 15. 高圧ポンプ |
| 4. 1次過熱器         | 10. サクションヒーター | 16. バーナー  |
| 5. 節炭器           | 11. 移送ポンプ     | 17. 煙突    |
| 6. ユングストローム空気予熱器 | 12. 地下サージタンク  |           |

図3. 火力発電ボイラーの概略

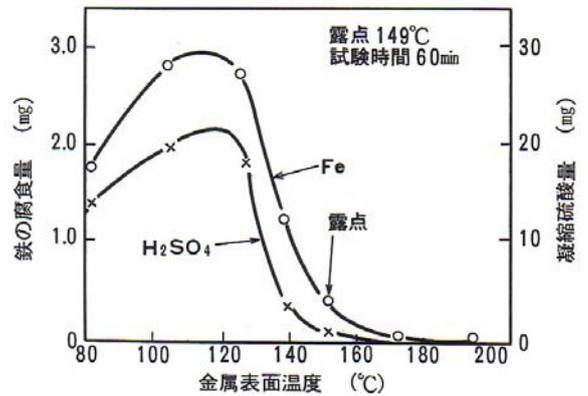


図4. 露点と硫酸凝縮量との関係

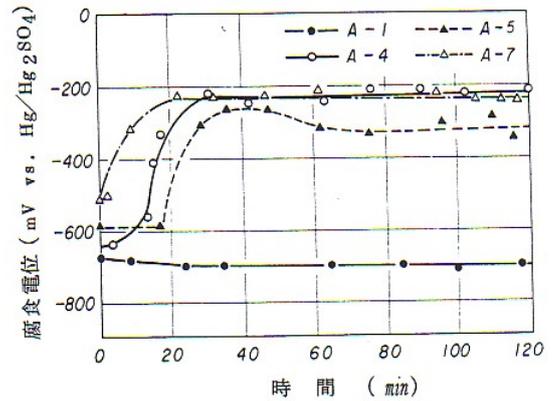


図5. 85%硫酸—活性炭ペースト中の鋼の腐食電位変化 (110°C)

A-1 : 炭素鋼, A-4 : 0.4Cu-0.3Ni-0.4Cr  
A-5 : 0.4Cu-0.5Cr, A-7 : 0.4Cu-0.3B

露点以下で凝縮する硫酸の濃度は、硫酸—水の気液平衡にしたがって決まる。鋼の露点腐食速度は、数 mm/y である。硫酸露点腐食を実験的に再現するために、気液平衡図から読み取れる濃度、温度の硫酸浸漬試験結果では、数 10mm/y から 100mm/y のとてつもない腐食速度になる。また、合金間の耐食性の傾向も実際のボイラー中の挙動と相関しない。

硫酸—活性炭のペースト中で浸漬試験を行うとボイラーの低温部の腐食挙動を再現できた。試験結果は、含 Cr 或いは B 含有鋼の耐食性が優れる。これらの鋼の腐食電位を図5<sup>[3]</sup>に示す。含 Cr 或いは B 鋼の腐食電位は炭素鋼に比べて約 400mV 高い。

図6<sup>[4]</sup>に示す 85%硫酸 (110°C) 中のアノード分極曲線によると、含 Cr 鋼の腐食電位は-300～-200mV で第一段不働態領域にある。一方、Cr を含有しない炭素鋼や Cu 鋼は活性態にある。

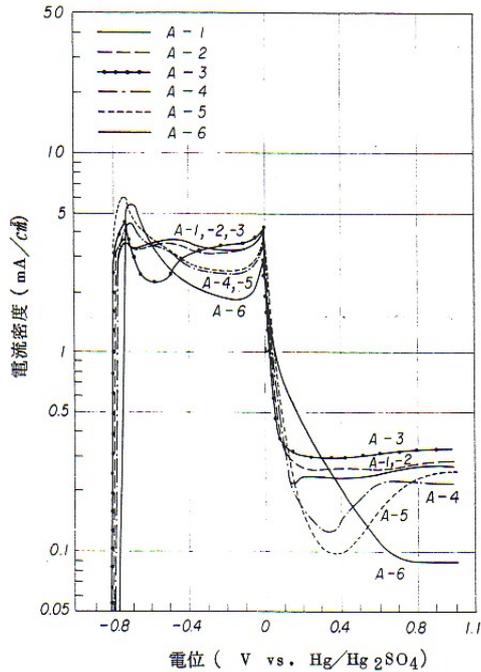


図 6. 85%硫酸中における鋼のアノード分極曲線 (110°C).

A-1 : 炭素鋼, A-2 : 0.2Cu, A-3 : 0.4Cu  
 A-4 : 0.4Cu-0.3Ni-0.4Cr, A-5 : 0.4Cu-0.5Cr  
 A-6 : 0.5Cu-0.5Ni-1.0Cr

腐食速度、腐食電位、分極曲線の測定結果から、Cr 含有の低合金鋼の耐硫酸露点腐食性が優れる理由を図 7<sup>[5]</sup>に説明する。一般に、炭素鋼や低合金鋼は酸や中性溶液中の耐食性は優れるものではない。しかし、硫酸露点腐食環境においては、金属表面に凝縮する硫酸の濃度や温度はきわめて高いが、液膜厚さが適当に薄いために、この条件下で含 Cr 鋼は第一段不動態化する。そのため、珍しいケースであるが、SUS 304 ステンレス鋼より耐食性が優れる。

#### 4. 橋梁及びコンテナの大気腐食

##### 4.1. 大気腐食

鋼構造物が大気中、あるいは屋内で徐々に腐食していく現象を大気腐食という。その大気腐食速度は、金属の種類や大気中の環境条件である汚染成分の SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub>、飛来塩分量などに左右されるが、

$$y = At^B \quad (6)$$

で記述される。

但し、

y : 腐食速度

A及びB : 定数

t : 時間



図 7 硫酸露点腐食機構

金属表面上に付着する水膜厚さと金属との腐食量との関係予想図を図 8<sup>[6]</sup>に示す。水膜厚さ 1 μ で金属に最大の腐食量をもたらすのは、初期腐食速度が金属表面への拡散酸素量に依存しているためである。腐食生成物のさびが生成し始めると、腐食速度は減少し始める。その腐食速度は、さびの化学成分や構造に左右される

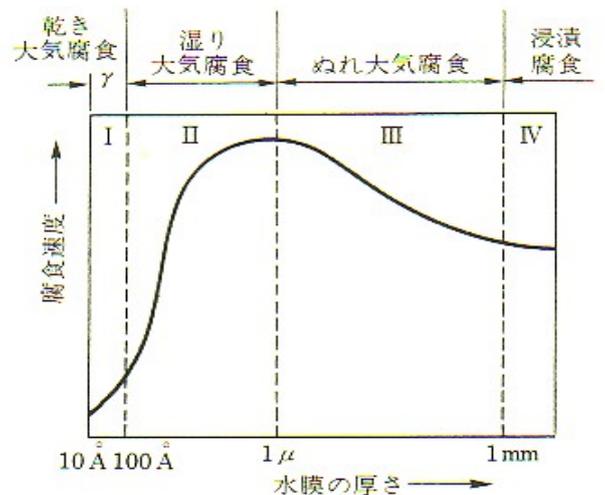


図 8 金属表面の水膜厚さと腐食速度の関係

大気腐食においては、金属表面上の水膜厚さが厚いと、水溶液腐食と同じように、腐食速度は酸素拡散律速となり、酸素の拡散電流密度に比例する。この場合には、鋼の上には大気腐食を抑制できる保護性さびが生成しにくい。

$$I_{O_2} = 4FD(Co/l) \quad (7)$$

但し、

$i_{O_2}$ : 酸素拡散電流密度 ( $A/m^2$ )  
 $F$ : ファラデー定数 (96500 クーロン/mol)  
 $D$ : 酸素の拡散定数 ( $m^2/s$ )  
 $C_o$ : 溶存酸素濃度 ( $mol/m^3$ )  
 $l$ : 酸素の拡散層の厚さ (m)

図9<sup>[7]</sup>に低合金鋼の水膜厚さと腐食電位との関係を示す。水膜厚さが薄くなると、酸素の拡散電流密度は大きくなるが、腐食生成物が金属表面に析出するため、鋼が不動態化して、腐食速度は急減する。一方、水膜厚さが厚いと、水溶液腐食と同じように腐食速度は酸素拡散律速となる。この場合には、鋼の上には大気腐食を抑制できる保護性さびが生成しにくい。

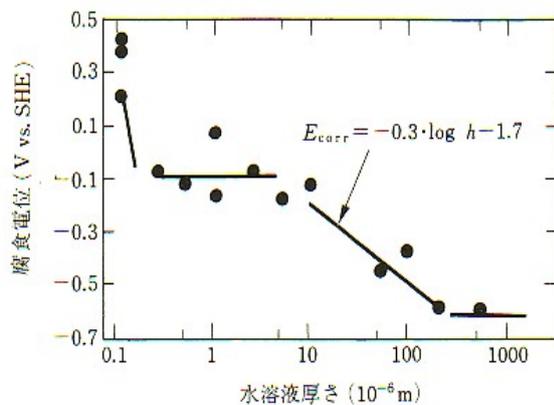


図9. 耐候性鋼における腐食電位に及ぼす1M  $Na_2SO_4$ 液膜厚さ  $h$  の影響 (空气中)

#### 4.2. 保護性さび

大気腐食に対しては、鋼に微量 (0.2%~0.5%) の銅、クロム、ニッケル、燐を含有させると、耐食性は著しく向上する。暴露試験結果における耐候性鋼と炭素鋼との耐食性の比較を図10<sup>[8]</sup>に示す。耐候性鋼の腐食速度は普通鋼の数分の一から10分の一となる。

図11<sup>[9]</sup>には耐候性鋼の耐食性発現機構に関連して、長期さび安定化課程、すなわち、保護性さびの生成を示す。暴露初期には $\gamma-FeOOH$ を主成分とする初期さび層が形成する。数10年を経て最終安定さびとして、 $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ の緻密なさび層が出来る。これが耐候性鋼の耐食性を担う。

#### 4.3. 耐候性鋼構造物の設計・適用上の注意点<sup>[9]</sup>

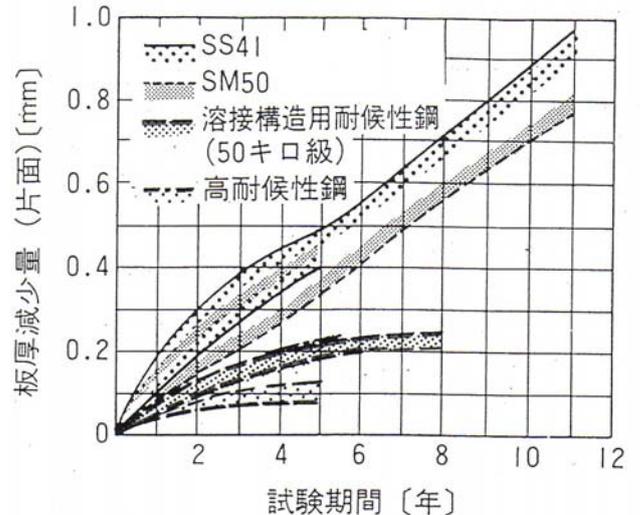


図10. 臨海工業地帯及び海岸地帯の板厚減少量の暴露試験期間依存性

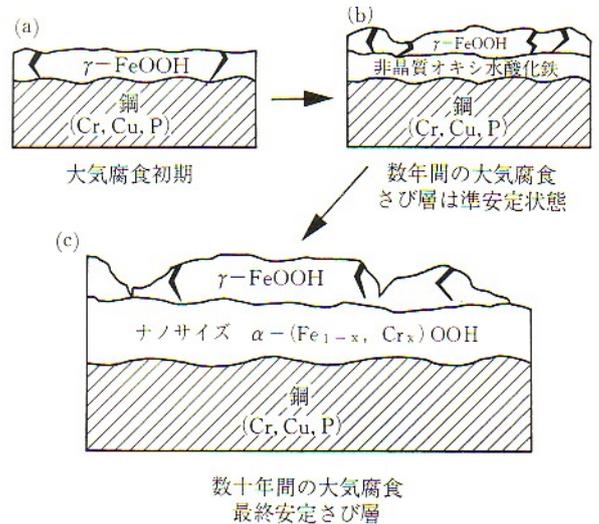


図11 耐候性鋼の長期さび安定化課程

道路や鉄道などわが国の社会資本は20世紀後半の高度成長期に大量に建設された。これから老朽化する鋼構造物は急激に増加し、これらの維持管理あるいは更新に莫大な負担を強いられる。そこで、近年、ライフサイクルコスト (LCC) を考慮した鋼構造物の設計が検討されている。

LCC は一般に次式で表される。

$$LCC = I_c + M_c + R_c \quad (8)$$

但し、  
 $I_c$ : 初期コスト  
 $M_c$ : 維持管理コスト  
 $R_c$ : 更新コスト

1年当たりのLCCを最小にするためには、長期間使用でき( $R_c$ が低下する)、 $M_c$ を最小にすることが効果的である。橋梁の分野では100年で0.05mm以下の片面板厚減少量に押さえることで長期間供用、かつメンテナンスを最小にする、ミニマムメンテナンスが提唱されている。

## 5. 熱交換器の海水腐食

### 5.1. 局部腐食形態

海水中で炭素鋼は、基本的に活性態腐食であるので、その腐食形態は全面腐食である。海水中での炭素鋼の腐食速度は主として溶存酸素濃度と温度に左右され、酸素濃度約8ppmの表層海水中での腐食速度はおおむね0.1mm/yと言われる。したがって、この程度の腐食減肉速度が構造上許容される場合には、炭素鋼も海水環境に使用可能である。しかし、海中部以外の干満部・飛沫附着部など乾湿繰り返しを受ける部位では、不均一腐食を伴って腐食速度も1mm/y以上に増加する場合もある。

一方、ステンレス鋼は、海水中で不動態にあるので、全面腐食は事実上無視出来る。海水中では、孔食・すき間腐食などが問題である。図12及び13にこれらの局部腐食の形態を示す。同一環境における孔食とすき間腐食の発生の容易さは、すき間腐食の方である。図14に示すように、すき間腐食の方が孔食より低電位で発生するのは、すき間腐食では、すき間内とすき間外で酸素濃淡電池が生じ、すき間内がアノードと成り、pHの低下及び $Cl^-$ イオンの濃縮が起こるからである。

孔食やすき間腐食を実験的に起こす方法として、人工海水中で電位を一定速度で高めて行き、電流が急激に立ち上がる電位をすき間腐食発生電位( $V_{crev}$ )及び孔食発生電位( $V_c$ )と言う。

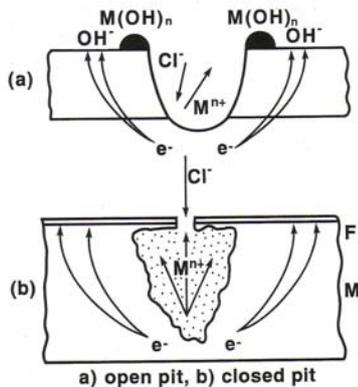


図12. 孔食の形態

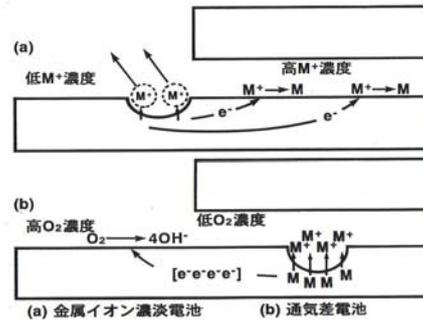


図13. すき間腐食の形態

### 5.2. ステンレス鋼の自然電位

海水中でステンレス鋼が孔食・すき間腐食を生ずるのは、海水中でのステンレス鋼の自然電位が経時的に $V_{crev}$ や $V_c$ より高くなるためである。人工海水と自然海や水中におけるステンレス鋼の自然電位の違いを図15<sup>[10]</sup>に示す。

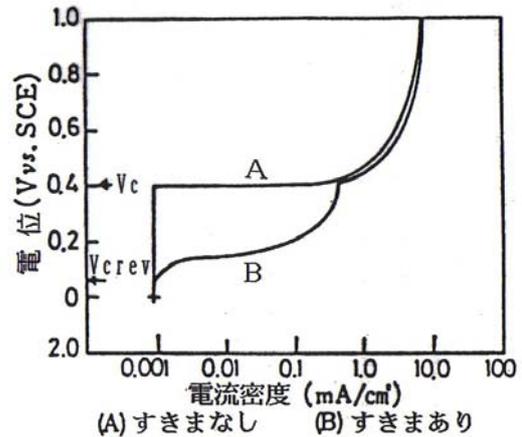


図14. 海水中におけるステンレス鋼の孔食発生電位( $V_c$ )とすき間腐食発生電位( $V_{crev}$ )

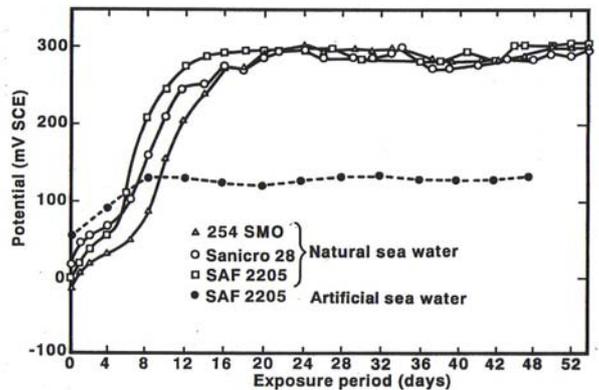


図15. ステンレス鋼の自然海水中の自然電位

### 5.3. プラント用材料の耐食安全性

プラントに使用されるステンレス鋼が、全面腐食、孔食、すき間腐食などを生じないためには、下記のことを実施する必要がある。

すなわち、

#### 1) 実験室的評価

a) プラント環境をシュミレーションした条件下で自然電位を測定する。また、同じ条件下で測定したアノード分極曲線から孔食電位、すき間腐食電位を測定する。

その結果、長期間における自然電位の変化を予測した上で、すき間腐食電位及び孔食電位が自然電位より十分高いことを確認する。

b) 自然電位が十分高い環境、例えば、海水に対する耐食性を評価するためには、人工海水中で、自然電位を高くした溶液中ですき間腐食試験を行う。

参考例だが、SUS329J4L 系の DP 3 二相ステンレス鋼の開発には、活性炭含有人工海水を用いた。図 16<sup>[11]</sup>に示すように、活性炭を通してのステンレス鋼表面での酸素還元反応の促進のため、自然電位が著しく上昇する。図 17 に孔食性が示される DP3 は、耐孔食・すき間腐食性、実用性、経済性などの面において、非常に優れた耐海水鋼としての評価を国内外から受けている。

#### 2) 実プラントでの評価

自然電位を測ることにより、プラントに使用されているステンレス鋼が不動態にあることを確認する。

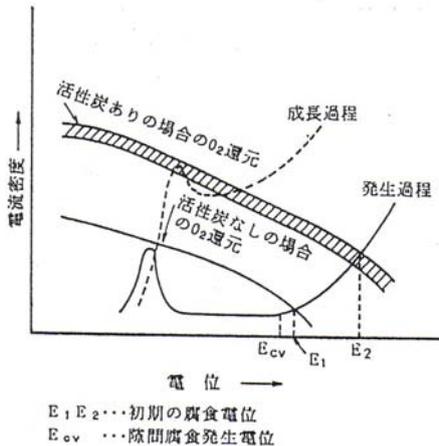


図 16 活性炭を利用したすき間腐食試験法の腐食加速性の説明

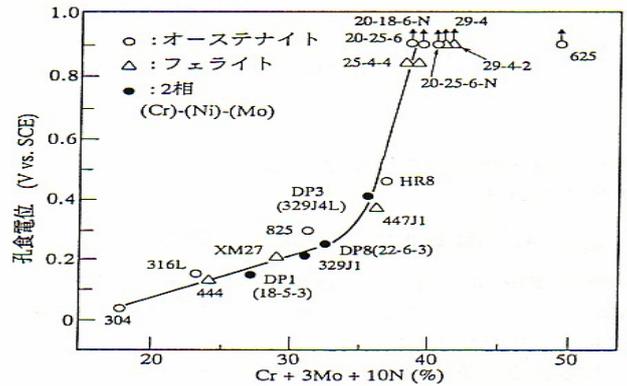


図 17. 各種ステンレス鋼の人工海水中の孔食電位 (80°C)

## 6. 腐食診断技術

腐食の現状はどうか、腐食が進んでいるのか、或いは止まっているのかを知ることは大変重要なことである。現在使用中のプラント、機器類、構造物の腐食の現状を把握することは、それらのメンテナンス、寿命予測、或いは安全上からも大切である。

この目的を達成するために各種の腐食診断法がある。腐食診断法として、

- 1) 腐食減量の測定
- 2) 厚さ減少量の測定：超音波或いは電磁式厚さ測定
- 3) 電気化学測定：電位、電流、インピーダンス測定
- 4) 超音波、磁粉、浸透探傷、X透過法等

などがある。

特に、電位測定は、鋼の腐食状態を判定するのに有用な情報を与えてくれる。

耐候性鋼に生成したさびが保護的かどうかを判定する電位測定の一例を図 18 に示す。非接触型の電位測定法のケルビンプローブの測定結果である。ケルビン電位を腐食電位に変換している。海岸地帯に 17 年間暴露した炭素鋼及び耐候性鋼の湿潤から乾燥に向かう過程の表面電位変化結果より、耐候性鋼のさびが炭素鋼のものよりはるかに保護性が高いと判定される。

図 19 は SUS304 ステンレス鋼のケルビンプローブによる表面電位変化を示す。初期状態の孔食無しの場合の表面電位を 0 とし、孔食発生による表面電位がドロップを示す。この結果より、ケルビンプローブによるプラントの孔食発生有無のモニタリングが可能である。

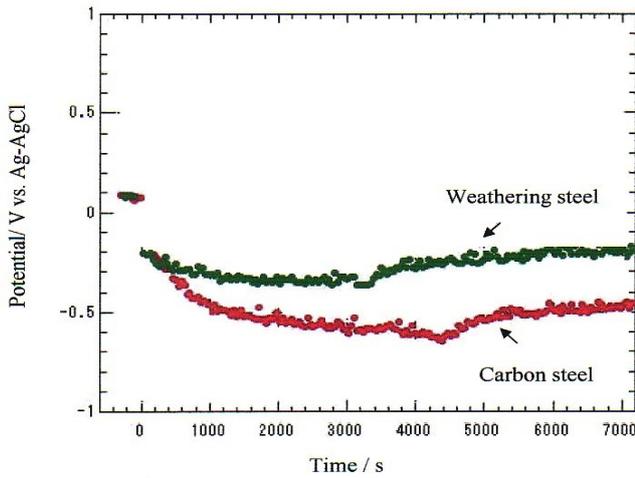


図 18. 海岸地帯に 17 年間暴露したさび付き鋼の腐食電位

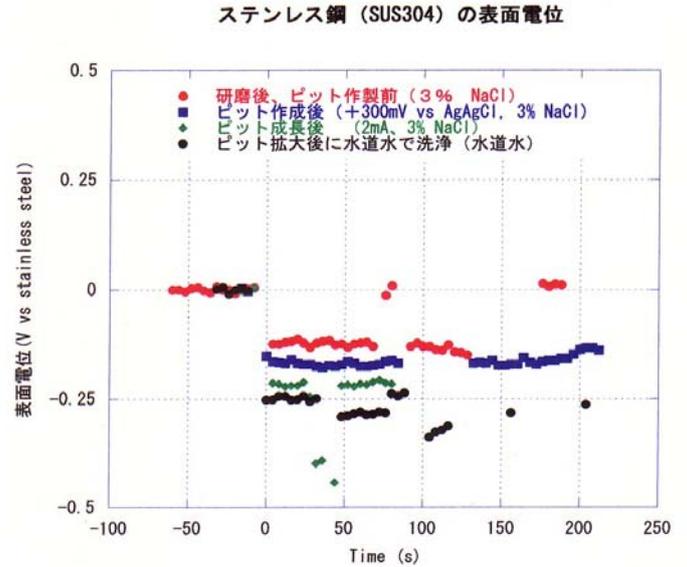


図 19. 孔食発生有無の SUS304 ステンレス鋼の表面電位変化

## 7. おわりに

環境問題における資源枯渇の防止,ならびに製品やプラントおよび機器の安全性や経済性の向上のために、腐食に対する知見は大切である。鋼及びステンレス鋼に関して、電位の観点から腐食の基礎と応用についてまとめた。関係各位に腐食に対して興味を持っていただき、お役に立てば幸いである。

## 文献

- [1] 平武信, 石油学会誌, 2 巻 267(1959).
- [2] D.Flint and R.W.Kear, J. Appl. Chem. Vol.1, 388(1951).
- [3] 小若正倫, 長野博夫, 日本金属学会誌, 34 巻 23(1970).
- [4] 小若正倫, 長野博夫, 日本金属学会誌, 34 巻 1022(1970).
- [5] 小若正倫, 長野博夫, 日本金属学会誌, 34 巻 32(1970).
- [6] N. D. Tomashov, Corrosion Vol.20, 7(1964).
- [7] M. Yamashita, H. Nagano, A. Oriani, Corrosion Science, Vol.40, 1447(1998)
- [8] 腐食防食協会編:腐食防食データブック, 丸善(株)(1998).
- [9] 長野博夫, 山下正人, 内田仁, 環境材料学—地球環境保全に関わる腐食・防食学—(株)共立出版(2004).
- [10] M. Akashi, Y. Imamura, T. Kawamoto and, Y. Shinozaki, Boushoku Gijutu, Vol. 24, 31(1975).
- [11] 長野博夫, 住友金属, 33 巻, No. 1, 15(1981).