Osaka University Knowledge Archive

Title	埋設鋼構造物の腐食・防食評価法と対策に関する研究
Author(s)	西川, 明伸
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55979
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

博士学位論文

埋設鋼構造物の腐食・防食評価法と対策に関する研究

西 川 明 伸

2015 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目　次

第 **1** 章　序論　1

1.1 埋設鋼構造物の腐食と防食　1

1.2 本研究の目的と構成　3

1.3 参考文献　4

第 **2** 章　地下水中における鋼の腐食モニタリング　5

2.1 緒言　5

2.2 実験方法　6

2.2.1 現場における実験場および試験片　6

2.2.1.1 IR-free プローブの評価　9

2.2.1.2 腐食速度の測定　9

2.2.1.3 分極抵抗の測定および腐食速度との関係　9

2.2.1.4 カソード分極曲線の測定　11

2.2.1.5 腐食生成物の分析および硫酸塩還元菌の菌数測定　11

2.2.2 室内実験による現場の異常現象の再現　12

2.3 結果および考察　13

2.3.1 現場における腐食モニタリング結果　13

2.3.1.1 IR-free プローブの評価結果　13

2.3.1.2 腐食速度の測定結果　13

2.3.1.3 分極抵抗の測定結果および腐食速度との関係　14

2.3.1.4 カソード分極曲線の測定結果　18

2.3.1.5 腐食生成物の分析結果および硫酸塩還元菌の菌数測定結果　19

2.3.2 室内実験による現場の異常現象の再現結果　22

2.4 結言　24

2.5 参考文献　24

第 3 章　埋設鋼構造物のライニング隙間内部における電気防食効果 27
3.1 緒言 27
3.2 実験方法 28
3.2.1 実験室での防食評価 28
3.2.1.1 浸漬モデルの構成 28
(1) 単極ブロック 28
(2) 多極ブロック 29
(3) 基本浸漬モデル 32
3.2.1.2 浸漬実験による電気防食効果の評価 33
(1) 静水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価 33
(2) 流水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価 34
3.2.2 実地での防食評価 34
3.2.2.1 埋設モデルの構成 34
3.2.2.2 埋設実験による電気防食効果の評価 36
3.3 結果および考察 37
3.3.1 実験室での防食評価結果 37
3.3.1.1 予備試験による電位測定構造の評価 37
3.3.1.2 静水環境下における溶存酸素量の測定 38
3.3.1.3 静水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価 39
(1) 片端開口隙間モデルにおける隙間高さの影響 39
(2) 隙間高さ 1 mm の両端開口隙間モデルにおける電位と電流の経時変化 41
(3) 隙間高さ 1 mm における開口部位置の影響 42
3.3.1.4 流水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価 43
(1) 隙間高さ 1 mm における流水環境の影響 43
(2) 隙間高さ 5 mm における流水環境の影響 44
3.3.2 実地での防食評価結果 45
3.3.2.1 埋設実験による電気防食効果の評価結果 45
3.3.3 まとめ 48
3.4 結言 49
3.5 参考文献 50

第 4 章　埋設鋼構造物への電気防食適用時における干渉と対策 51
4.1 緒言 51
4.2 干渉電流発生メカニズム 52
4.3 干渉電流対策法の検討とその結果 53
4.3.1 実験方法 53
4.3.1.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定 56
4.3.1.2 実機での分極挙動の測定 56
4.3.1.3 実験用配管を用いた定電圧・定電流試験 57
(1) 印加電圧と干渉電流の関係 57
(2) 長期定電圧・定電流印加試験 58
4.3.1.4 実機での試験片定電圧試験 59
4.3.1.5 実機での異種金属によるマクロセル腐食試験 59
4.3.1.6 実機でのチタン製短管全電圧負荷試験 60
4.3.1.7 実機での本対策法の検証 60
4.3.2 結果および考察 61
4.3.2.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定結果 61
4.3.2.2 実機での分極挙動の測定結果 61
4.3.2.3 実験用配管を用いた定電圧・定電流試験結果 63
(1) 印加電圧と干渉電流の関係 63
(2) 長期定電圧・定電流印加試験結果 65
4.3.2.4 実機での試験片定電圧試験結果 68
4.3.2.5 実機での異種金属によるマクロセル腐食試験結果 69
4.3.2.6 実機でのチタン製短管全電圧負荷試験結果 70
4.3.2.7 実機での本対策法の検証結果 71
4.4 干渉電流対策法の長期防食効果の評価とその結果 73
4.4.1 実験方法 74
4.4.1.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定 74
4.4.1.2 分極挙動の測定 75
4.4.1.3 取出し短管内面の外観観察 75
4.4.1.4 チタン製短管の水素脆化影響測定 75

4.4.1.5 絶縁継手部の抵抗計算 76
4.4.2 結果および考察 77
4.4.2.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定結果 77
4.4.2.2 分極挙動の測定結果 78
4.4.2.3 取出し短管内面の外観観察結果 81
4.4.2.4 チタン製短管の水素脆化の評価結果 83
4.4.2.5 絶縁継手部の抵抗計算結果 85
4.5 結言 89
4.6 参考文献 90

第 **5** 章　埋設鋼構造物への交流電流による腐食影響評価 91
5.1 緒言 91
5.2 実験方法 93
5.2.1 IR-free プローブを用いた電位測定 93
5.2.1.1 ピーク電位の測定 94
5.2.1.2 交流の周波数によるピーク電位の変化の測定 94
5.2.1.3 カソード分極曲線の測定 94
5.2.2 長期腐食試験によるピーク電位と腐食量との関係 95
5.2.2.1 硫酸ナトリウム水溶液中での長期浸漬試験 95
5.2.2.2 土壌中での長期埋設試験 96
5.2.2.3 実地での長期埋設試験 97
5.3 結果および考察 98
5.3.1 IR-free プローブを用いた電位測定結果 98
5.3.1.1 ピーク電位の測定結果 98
5.3.1.2 周波数とピーク電位の関係 99
5.3.1.3 カソード分極曲線の測定結果 100
5.3.2 長期腐食試験によるピーク電位と腐食量との関係 101
5.3.2.1 硫酸ナトリウム水溶液中の長期浸漬試験結果 101
5.3.2.2 土壌中の長期埋設試験結果 103
5.3.2.3 実地での長期埋設試験結果 105

5.3.2.4 長期腐食試験結果のまとめ 105
5.4 結言 106
5.5 参考文献 107

第 **6** 章　埋設鋼構造物への数値解析による電気防食状態可視化への一考察 109
6.1 緒言 109
6.2 実験によるラプラス方程式の検証 I 110
6.2.1 ラプラス方程式の導出 110
6.2.2 実験によるラプラス方程式の検証 111
6.3 実験によるラプラス方程式の検証 II 113
6.3.1 土壌環境下の腐食防食問題における数値解析手法 113
6.3.2 三次元モデルにおけるラプラス方程式の検証 118
6.4 数値解析を行うに当たっての留意点 121
6.4.1 試験片個体差の影響 121
6.4.2 測定経過時間の影響 125
6.5 腐食防食問題における数値解析技術の現状 126
6.6 結言 127
6.7 参考文献 127

第 **7** 章 結論 131

本論文に関係する投稿論文 135

謝辞 137

第 1 章　序論

1.1 埋設鋼構造物の腐食と防食

近年，社会生活基盤を構成する各種鋼構造物の腐食劣化に伴うトラブルが生じている[1)~4)]．そのためこれら鋼構造物の寿命評価を厳密に行うことにより，適正な修繕・更新時期を把握することが重要である．このような寿命評価においては，使用される鋼材の維持管理状況（腐食・防食状況）を厳密に評価する必要がある．

一方，土中に埋設される鋼構造物は様々な腐食環境下にある．**Fig.1-1** に埋設鋼構造物における腐食の分類を示す．埋設鋼構造物の腐食は，埋設環境下において自然発生的に生じる「自然腐食」と電気設備等人為的設備からの電流に起因する「電食」に分類される．この「電食」においては従来の直流電流による腐食に加え，交流電流に起因した腐食が近年注目されている[5)]．なお，本論文においては，被防食対象鋼構造物以外の鋼構造物へ与える直流防食電流による電食を「干渉」と呼ぶことにする．

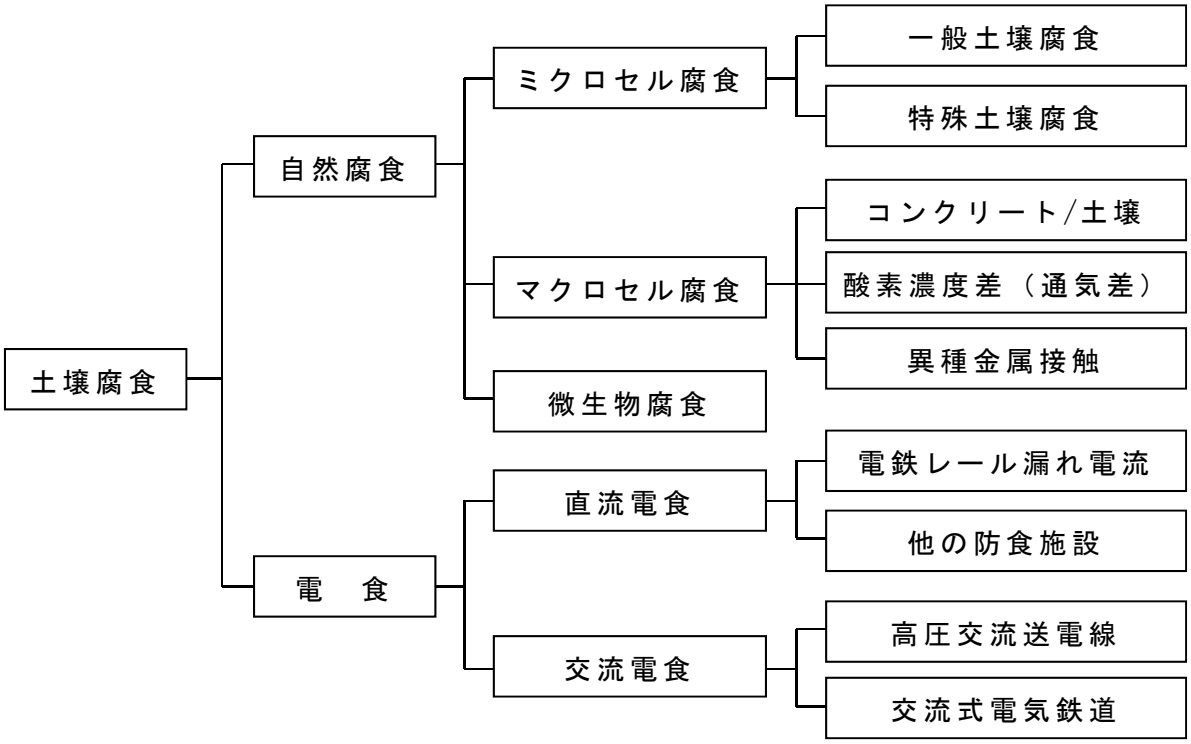


Fig.1-1 土壌腐食の分類[6)]

埋設鋼構造物では，直接的に腐食状況を観察することが困難な場合が多いため，模擬試験片（「クーポン」ともいう）を装着したプローブと呼ばれる治具を埋設し評価する手

法が用いられる．従来のプローブを用いた腐食評価法では，定期的にプローブを抜き取りその重量減少量等から腐食速度を求めるため長期間の評価を要する．そのため，比較的短期間で腐食速度を評価できる手法の確立が望まれている．

また，このような埋設鋼構造物の腐食を防止するため適用されている防食方法を **Fig.1−2** に示す．

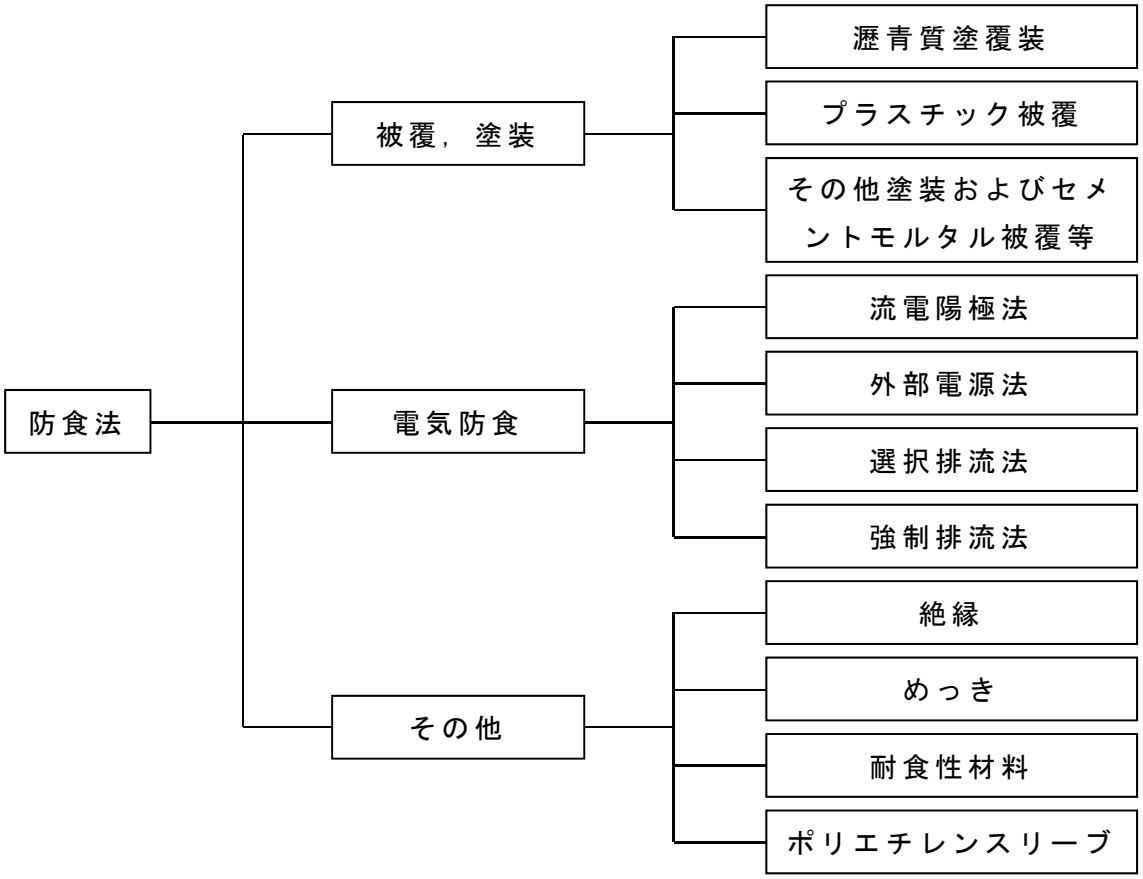


Fig.1−2 埋設鋼構造物における防食方法 [7)]

埋設鋼構造物の代表例である埋設パイプラインにおいては,防食方法として塗覆装(プラスチック被覆)，絶縁，電気防食が通常適用されている．塗覆装は土壌等の電解質と鋼材が直接接触することを防ぐことにより鋼材表面での電気化学反応を抑制する．現在はポリエチレン等の絶縁材料が適用されている．またマクロセル腐食や電食等の影響が考えられる場合，その電流回路を分断する手法として絶縁が適用される．さらに水道管やガス管など広範囲にわたって埋設されるパイプラインにおいては，電食の影響を被る可能性が高いため，外部から鋼材表面に電流を流入させることにより腐食反応であるアノード反応を抑制する電気防食（防食対象をカソードとすることから「カソード防食」と

もいう）が適用される．電気防食は 1824 年 H.Davy により船底銅板の防食法として鉄ブロックを使用したことが発端とされている．その後電気防食法は，アメリカにおいて 1930 年前後より石油と天然ガスの油送管に対する防食法として導入され，日本においては，1950 年頃より産業・社会資本の発達とともにめざましく普及した[8]．

埋設鋼構造物に対して電気防食を実施した場合の防食基準電位として，ISO 15589-1 に防食対象物の電極電位を−0.85 V（飽和硫酸銅電極基準）より卑にすることが記されている[9]．この防食基準電位−0.85 V は，実用上問題とならない腐食速度である 0.01 mm・year^{-1} 未満を満足する電位指標として国際的に適用されている．

一方，土中にある鋼構造物の電極電位を直接的に計測することは困難な場合が多い．したがって，埋設鋼構造物の電気防食管理においては，地表面で測定される埋設鋼構造物の対地電位が用いられる．このとき土壌による IR 損を考慮し−1.0 V（飽和硫酸銅電極基準）より卑となる埋設鋼構造物対地電位を管理指標としている場合が多い[10]．しかし IR 損は土壌環境や迷走電流の影響等により測定地点によって異なるため，対地電位が −1.0 V を満たしていても埋設鋼構造物表面の電極電位は−0.85 V より貴な電位を示す可能性がある．

したがって，直接的に電極電位の測定が困難な埋設鋼構造物において，その腐食・防食状態を正確に評価できる手法が必要とされている．

1.2 本研究の目的と構成

上記 **1.1** 節で示したように，埋設鋼構造物はその多様な周囲環境から腐食の影響を受ける．しかし，頻繁に掘削しその状態を確認することが困難な場合が多い．したがって，非開削で正確な腐食・防食状況を把握・評価する技術が望まれている．また，電気防食実施時に防食対象物以外の鋼構造物へ与える干渉に対し，その状況を正しく把握・評価する技術および対策法の確立が望まれている．

以上より，実地における埋設鋼構造物の腐食評価法と防食対策法を確立することにより，社会生活基盤の維持管理レベル向上に資することを目的に研究を実施した．

以下に本論文の構成について概要を示す．

第 **2** 章では，電気防食を施していない埋設鋼構造物を対象とし，地下水中において長期にわたって鋼の腐食モニタリング法ができる方法について研究を実施した．あわせて

腐食速度への換算において使用する係数についても検討した.

第 **3** 章では，埋設鋼構造物の代表として埋設パイプライン外面に施されたライニング材に隙間が生じた際，その隙間内部における電気防食効果について研究を実施した.

第 **4** 章では，高温高圧水を供給する埋設パイプライン外面への電気防食実施時に生じるパイプライン絶縁継手部内面における干渉問題とその対策について研究を実施した. また検討した対策法を 14 年間実機に施した配管を取出し，その防食効果を評価した.

第 **5** 章では，電気防食を施された埋設パイプラインに対し，高圧交流送電線からの誘起等により重畳された交流電流による腐食への影響とその評価方法について研究を実施した.

第 **6** 章では，電気防食を施した埋設鋼構造物の防食状態を可視化するため，近年様々な分野に導入されている数値解析技術について埋設パイプラインを対象に研究を実施した.

1.3 参考文献

1) 田中誠, 材料と環境, **55** (12), 526 (2006).

2) 中村真理子, 材料と環境, **62** (1), 3 (2013).

3) 市場幹之, 片岡顕比古, 高岡将臣, 加瀬英昭, 材料と環境 2013 講演集, 135 (2013).

4) 砂場敏行, 巴保義, 串間善安, 本田博志, 第 59 回材料と環境討論会講演集, 295 (2012).

5) 例えば W. Prinz, Proceedings of UK Corrosion '92, 1 (1992).

6) 電気学会・電食防止研究委員会編, “電食防止・電気防食ハンドブック”, p.28 (2011) 株式会社オーム社.

7) 関西電食防止対策委員会, “電食防止対策の手びき（改定第 6 版）”, p.154 (2014) 関西電食防止対策委員会.

8) 柏木達夫, 防錆管理, **54** (1), 31 (2010).

9) “Petroleum, petrochemical and natural gas industries − Cathodic protection of pipeline systems − Part 1 : On-land pipelines”, ISO 15589−1, p.8 (2015).

10)（社）日本ガス協会, “ガス導管防食ハンドブック”, p.33 (2009) （社）日本ガス協会.

第 2 章　地下水中における鋼の腐食モニタリング

電気防食を施さずに埋設される基礎鋼管杭等の鋼構造物は，周囲の土壌環境や地下水により腐食の影響を受ける．本章においては，このような埋設鋼構造物が地下水により被る腐食の影響度を評価するモニタリング法について検討した結果について述べる．

2.1 緒言

近年，各種鋼構造物の寿命評価を厳密に行うことにより，適正な修繕・更新時期を把握することが必要とされている．このような寿命評価においては使用される鋼材の腐食状況を厳密にモニターする必要がある．特に地下構造物においては直接的に評価することが困難であるため分極抵抗法等の腐食速度をモニタリングする方法について研究がなされている[1)~5)]．また，土中環境においては通常の自然腐食の他，微生物腐食も考慮する必要がある．特に地下水環境中においてはその影響は大きくなるものと考えられる．

このような微生物腐食環境下における腐食モニタリング法として，直流分極抵抗法や交流インピーダンス法の適用が検討されている[6)~10)]．しかしながら，これらの研究では室内実験における長期評価はなされているが，実際の環境下での長期評価についてはあまり検討されていない．すなわち鋼面に腐食生成物が多量に堆積した状態での長期評価はあまりなされていない．特に得られた分極抵抗値から腐食速度へ換算する際の腐食速度換算係数（以下「k 値」という）について十分な議論がなされていない．

一般に長期評価においては，鋼面に生成する多量の腐食生成物の影響のため k 値が変化することが予想される．そのため，モニタリング用の試験片に腐食生成物が多量に生じると，モニタリングを継続するために新たな試験片と入れ替えなければならない場合が生じる．このような状況下においては腐食生成物の存在する実機の精度良い腐食モニタリングは困難である．実際，本研究において実現場での長期にわたる直流定電位法による分極抵抗測定では，応答電流の振動現象が確認されモニタリングが困難であった．

本章では，微生物の影響が懸念される実際の地下水環境下で腐食生成物が多量に堆積する状況下でも長期にわたって鋼の腐食モニタリングができる方法および k 値について検討したので以下に述べる．

2.2 実験方法

2.2.1 現場における実験場および試験片

地下水による鋼の腐食への影響を評価するため，海岸近傍にある 2 地点（A，B 地点）において評価用井戸を掘削した．A 地点は海岸から約 240 m，B 地点は海岸から約 50 m 離れている．

井戸には直径 140 mm のポリ塩化ビニル（PVC）製管（厚さ 7.5 mm）が地下 10 m まで挿入されている．また PVC 製管には地下 9.7 m から地下 10 m の間に開口率 4 %となるようドリル孔（直径 6 mm）を設けた．地下水はこのドリル孔を通じてのみ井戸内に流出入できる構造とした．

Table 2-1 に井戸内から採取した地下水および参考として近傍の海水の分析結果を示す．

この井戸内に腐食モニタリング用のプローブ（以下「IR-free プローブ」という）を設置した（**Fig.2-1**，**Fig.2-2**）．本プローブには，供試面積 10 cm^2 の SS400 製試験片（直径 37 mm，厚み 10 mm）が PVC 製円筒状筐体の底面に装着されている．また，円筒状筐体の内部には，硫酸ナトリウムを用いて比導電率約 9 $mS \cdot cm^{-1}$ に調整されたシルト質粘土が充填されている．

また筐体内部には飽和硫酸銅電極を設置した．試験片の電位測定は，試験片中央部の電位測定孔（直径 10 mm）を通じて行った．試験片の電位測定孔内壁は樹脂で絶縁処置を施し，かつ先端の開口部には約 45°のテーパーを設けた．電位測定孔内部は筐体内部と同様のシルト質粘土を充填した．

本構造により，デジタル・トランジェント・メモリー等の特別な測定機器を使用することなく土壌抵抗によるオーム損（以下「IR 損」という）の非常に少ない電位測定が可能となる．

なお，照合電極および試験片とリード線（シールド線）との接続部は樹脂により封入し絶縁処置を行った．

Table 2−1 Analysis result of water in field.

Site No.	A	B	Sea water
Specific conductivity ($mS \cdot cm^{-1}$ at 298K)	12.8	18.2	41.7
pH	7.6	7.5	8.0
Cl^- ($mg \cdot l^{-1}$)	4000	5900	17000
NO_2^- ($mg \cdot l^{-1}$)	<10	<5	<20
NO_3^- ($mg \cdot l^{-1}$)	<10	<5	<20
SO_4^{2-} ($mg \cdot l^{-1}$)	690	590	2200
Na^+ ($mg \cdot l^{-1}$)	2400	3400	9800
K^+ ($mg \cdot l^{-1}$)	100	120	360
Mg^{2+} ($mg \cdot l^{-1}$)	310	430	1200
Total S ($mg \cdot l^{-1}$)	240	200	810
Dissolved oxygen ($mg \cdot l^{-1}$)	0.18	0.21	−
Redox potential (mV vs. NHE)	-386	-229	−

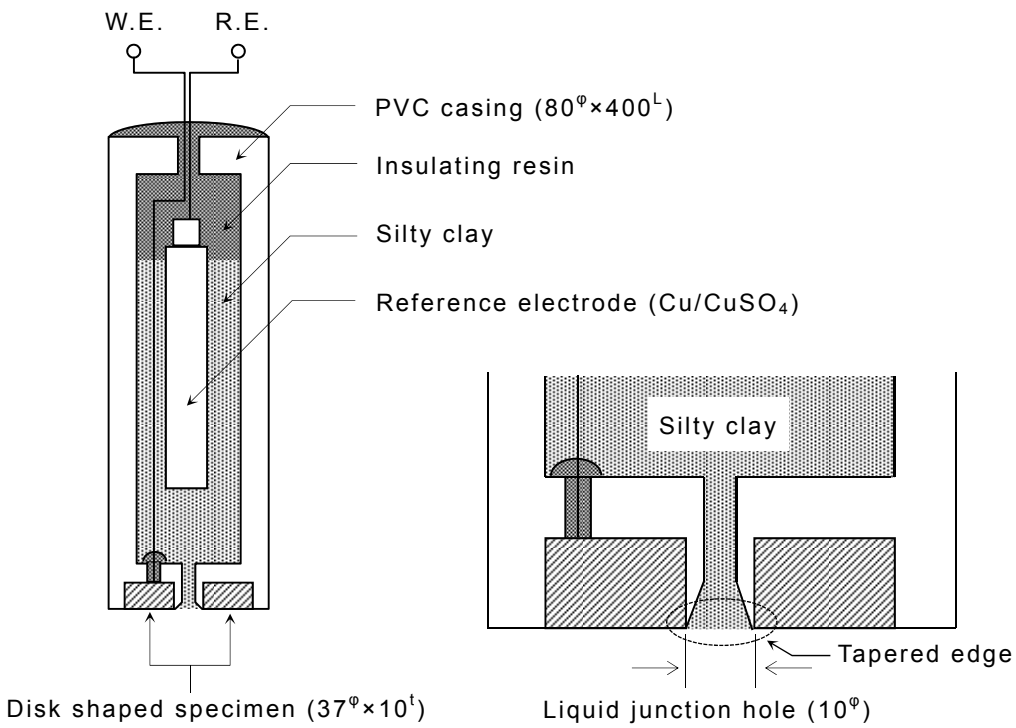


Fig.2−1 Construction of IR-free probe.(mm)

Fig.2−2 External appearance of the IR-free probe.

本プローブを分極抵抗測定用およびカソード分極測定用として 2 種類準備した．分極抵抗測定用プローブおよびカソード分極測定用プローブを一組とし，それぞれの地点の井戸の各測定深度（2 深度）毎に浸漬した（**Fig.2-3**）．

なお，各地点の井戸には対極として予め直径 10 mm，長さ約 9 m の SS400 製丸鋼を挿入した．

また，実際の腐食速度の評価をするため，重量減少量測定用として SS400 製平板試験片（$30^{W}\times30^{L}\times2^{t}$ mm）を準備した．重量減少量測定用試験片は，テフロン製網で包み分極抵抗測定用プローブ外面に吊り下げ，各測定深度毎に 12 枚ずつ浸漬した．

IR-free プローブ用および重量減少量測定用の各々の試験片の試験面は#800 までの湿式研磨を実施し，アセトン脱脂を行った．

Table 2-2 に使用した IR-free プローブ用試験片(A)および重量減少量測定用試験片(B)の化学組成を示す．

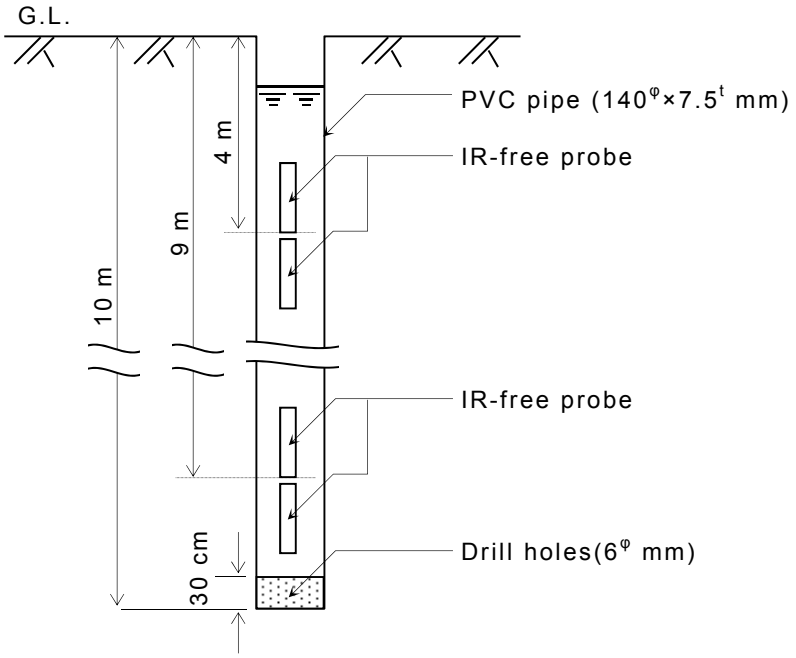


Fig.2-3 Construction of test well.

Table 2-2 Chemical composition of specimen A and B. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Fe
Specimen A	0.14	0.26	0.45	0.016	0.012	Bal.
Specimen B	0.06	0.03	0.27	0.024	0.008	Bal.

2.2.1.1 IR-free プローブの評価

IR-free プローブの性能を評価するため，カソード分極測定用プローブを用いてカソード分極曲線の測定を実施した．測定対象として，A，B 両地点の地上から 4 m の深さに設置したプローブを用いて測定を実施した．測定には北斗電工社製 HZ-3000 システムを用い，20 mV・min^{-1} の電位走査速度で分極を実施した．

2.2.1.2 腐食速度の測定

定期的に重量減少量測定用試験片を取出し，酸洗浄後重量測定を実施した．初期重量との差から得られる重量減少量と浸漬期間より，実際の腐食速度を求めた．

2.2.1.3 分極抵抗の測定および腐食速度との関係

腐食モニタリング法として分極抵抗を測定した．

ここで分極抵抗法による腐食速度推定について示す[11)]．

アノード反応およびカソード反応がともに電荷移動律速の場合，アノード電流 i_a およびカソード電流 i_c は，それぞれの試料電極の電位 E の関数として次式で示される．

$$i_a = i_{corr}[\exp\{\alpha_a zF(E-E_{corr})/RT\}] \quad (1)$$

$$i_c = -i_{corr}[\exp\{-\alpha_c zF(E-E_{corr})/RT\}] \quad (2)$$

ただし，　F：ファラデー定数（96485 C・mol^{-1}）

R：気体定数（8.31451 J・K^{-1}・mol^{-1}）

T：絶対温度（K）

i_{corr}：腐食電流（A・cm^{-2}）

E_{corr}：腐食電位（V）

z：反応電荷数

α_a：アノード反応の移動係数（$0<\alpha_a<1$）

α_c：カソード反応の移動係数（$0<\alpha_c<1$）

一般には $\alpha_a + \alpha_c = 1$

また，このとき測定される電流 i と電位 E の関係は次式（Butler-Volmer 式）で与えられる．

$$i = i_a + i_c$$

$$= i_{corr}[\exp\{\alpha_a zF(E-E_{corr})/RT\}-\exp\{-\alpha_c zF(E-E_{corr})/RT\}] \quad (3)$$

ここで，微小電位変動$\triangle E$（$= E-E_{corr}$）を外部電源により試料電極/水溶液界面に印加したときの分極曲線は(3)式の指数項をテイラー展開し2次以降の高次の項を無視することにより，次式により表される．

$$\triangle i = i_{corr}(\alpha_a zF/RT + \alpha_c zF/RT)\triangle E \tag{4}$$

式(4)は電流－電位曲線が腐食電位近傍で直線になることを示しており，この直線の勾配 Rp（$=\triangle E/\triangle i$）を分極抵抗と呼ぶ．また $k = RT/\{(\alpha_a+\alpha_c)zF\}$とおくと，$\alpha_a$，$\alpha_c$は電極反応固有の定数なので温度が決まれば k の値は定数となる．この k 値は腐食速度換算係数とも呼ばれる．以上より，i_{corr}と Rp の関係は次式となる．

$$i_{corr} = k/Rp \tag{5}$$

式(5)は Stern-Geary の式と呼ばれ，腐食電流と分極抵抗の逆数が比例関係にあることを意味する．ここでアノードおよびカソードのターフェル勾配をそれぞれ β_a，β_cとすると各々以下の式で表される．

$$\beta_a = 2.303RT/\alpha_a zF \tag{6}$$

$$\beta_c = 2.303RT/\alpha_c zF \tag{7}$$

式(6)および(7)より k 値は次式で表される．

$$k = \beta_a\beta_c/\{2.303(\beta_a+\beta_c)\} \tag{8}$$

この k 値としては，酸性溶液中では $\beta_a \fallingdotseq 39$ mV·decade^{-1}，$\beta_c \fallingdotseq 118$ mV·decade^{-1}とすると $k \fallingdotseq 13$ mV となる．また，カソード反応が溶存酸素の拡散律速の場合，$\beta_a \fallingdotseq 39$ mV·decade^{-1}，$\beta_c \fallingdotseq \infty$より $k \fallingdotseq 20$ mV となる．ただし，明確なターフェル領域が現れないことも多く，実際には前もって腐食質量減少量から計算した i_{corr}と測定された Rp の逆数をプロットし，実験的に k の値を決定する方法がとられる．

本研究では，分極抵抗の測定法として直流による定電位法・定電流法，および交流インピーダンス法を実施した．

直流定電位法においては自然電位よりカソード側に 5 mV ずつ 3 点分極し測定した．電流値は分極実施 2 分後の値を測定した．

直流定電流法においては自然電位よりカソード側に 15 mV まで分極する範囲内で 3 ～ 4 点測定した．電流印加後電位が比較的安定する 10 分後の値を測定した．

これらの直流を用いた分極抵抗測定には北斗電工社製ポテンショ・ガルバノスタット HA-151 および東亜ディーケーケー社製ポータブルレコーダーEPR-3021（入力インピーダンス約 1 MΩ）を用いた．

交流インピーダンス法では自然電位に対し振幅 20 mV の交流を印加した．周波数は 20 kHz から 10 mHz まで変化させた．測定点数は 100 点とし，結果をコール・コール・プロットにより整理した．測定には北斗電工社製 HZ-3000 システムおよびエヌエフ回路設計ブロック社製周波数特性分析器 5020 を用いた．

また，得られた分極抵抗値の逆数の経時変化を図積分し測定期間で除して，平均値を求めた．さらに，上記 **2.2.1.2** から求めた腐食速度を腐食電流に換算した．これらの比較から k 値を求めた．

2.2.1.4 カソード分極曲線の測定

カソード分極測定用プローブを用いてカソード分極曲線の測定を実施した．測定には北斗電工社製 HZ-3000 システムを用い，20 mV･min^{-1} の電位走査速度で分極を実施した．

2.2.1.5 腐食生成物の分析および硫酸塩還元菌の菌数測定

重量減少量測定用試験片を別途抜取り，試験片上に生成した腐食生成物を分析した．分析は X 線マイクロアナライザー（EPMA）による定性・半定量分析および面分析を実施した．また，X 線光電子分光法（XPS）による腐食生成物中のイオウ化合物の状態分析を行った．これらの腐食生成物の分析においては前処理として以下の処理を実施した．

(1) 現地で試験片を極力大気に触れないように抜取り，密閉容器中の地下水に浸漬，保管した．

(2) 分析時に窒素ガス雰囲気下で試験片を取出し，シャーレに入れて密閉容器中で直ぐに真空状態に保った（室温）．

(3) 容器を加温し，363 K にて 2 時間放置し，その後真空下で室温まで冷却した．

(4) 容器に窒素ガスを注入し，デシケーター中に保管後，分析に供した．

なお，EPMA 分析には日本電子社製電子線マイクロアナライザーJXA 8900-RL を，XPS 分析には PHI 社製 PHI 5700 ESCA システムを用いた．

また，地下水環境中にあることから，硫酸塩還元菌（SRB）による腐食への影響が懸念される．したがって，地下水中ならびに腐食生成物中の硫酸塩還元菌の菌数を最確数（MPN）法 [12] によって求めた．

2.2.2 室内実験による現場の異常現象の再現

現場において分極抵抗測定時に観測された異常現象を実験的に再現するため，**Fig.2−1** における IR−free プローブを用いて室内実験を実施した（**Fig.2−4**）.

樹脂製密閉容器（内容積 1300 ml）内に八洲薬品社製人工海水アクアマリン 1000 ml（比導電率 43 mS·cm^{-1}）を投入した．対極には $25^{W}\times25^{L}\times0.1^{t}$ mm の白金製平板を用い，IR−free プローブを試験面下向きに浸漬した．ただし，上記 **2.2.1.5** で求めた XPS によるイオウ化合物の比率をもとに FeS 12.8 g，FeS_2 5.4 g，Na_2SO_3 2.7 g，Na_2SO_4 8.0 g を澱粉のり 19.3 g で混ぜ合わせ，実際の腐食状況を参考にして試験面に塗布し滅菌ガーゼで覆った．本条件以外に比較対照用として FeS 25 g のみを塗布（澱粉のり 16.0 g と混合）した場合，および何も塗布しない場合も実施した.

また，現場との相関性を評価するため，カソード分極曲線および分極抵抗の測定を実施した.

各分極測定に関しては北斗電工社製ポテンショ・ガルバノスタット HA−151 および東亜ディーケーケー社製ポータブルレコーダーEPR−3021（入力インピーダンス約 1 MΩ）を用いた．分極は 20 mV·min^{-1} の電位走査速度で実施した.

また，分極抵抗測定は上記 **2.2.1.3** と同様に直流による定電位法および定電流法，交流インピーダンス法を用いて実施した.

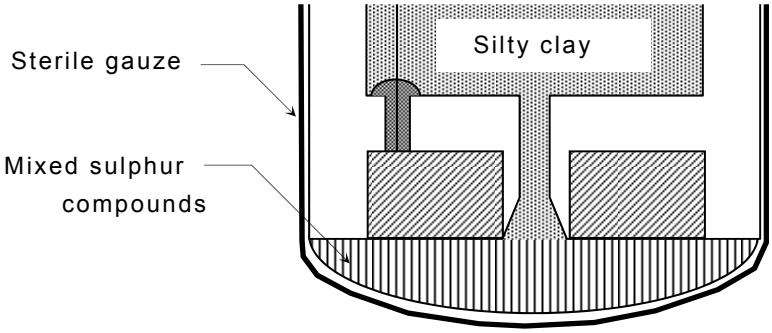


Fig.2−4 Construction of IR-free probe with mixed sulphur compounds.

2.3 結果および考察

2.3.1 現場における腐食モニタリング結果

2.3.1.1 IR-free プローブの評価結果

カソード分極曲線の測定結果を **Fig.2-5** に示す.

これより，A，B 両地点とも，溶存酸素の還元反応がほとんど見られず，水素発生反応が主であることがわかる．これは，**Table 2-1** の溶存酸素測定結果（約 0.2 ppm）および酸化還元電位の値とも対応している．したがって，本環境は嫌気性の強い雰囲気にあることが明らかとなった.

また，カソード分極曲線の傾きは約 120 mV·decade^{-1} であり，水素ガス発生のターフェル勾配の理論値とほぼ一致する．したがって，本プローブを用いて測定される電位には IR 損による影響がほとんどないことが確認された.

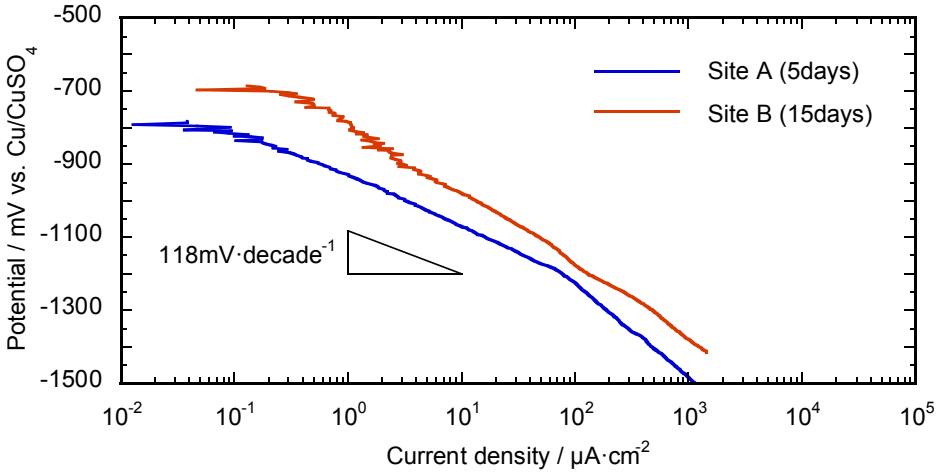


Fig.2-5 Initial cathodic polarization curves at each site.

2.3.1.2 腐食速度の測定結果

重量減少量測定用試験片から得られた実際の腐食速度を **Fig.2-6** に示す.

A 地点の深度 9 m における実際の腐食速度は，空気が飽和した常温の静止した淡水中の鋼材の腐食速度である 0.1 mm·year^{-1} 程度 [13] よりも非常に大きい値をとっている．このような非常に大きな腐食速度はこれまでにも室内試験では報告されている [14] が，溶存酸素がほとんどない実際の地下水環境下ではほとんど報告されていない．また，A 地点の深度 4 m や B 地点における腐食速度も **Table 2-1** の地下水の溶存酸素量（約 0.2 ppm）ではとても説明できない大きな値を示している．したがって，溶存酸素以外の腐食を起こす酸化剤が地下水中に存在していることがわかる.

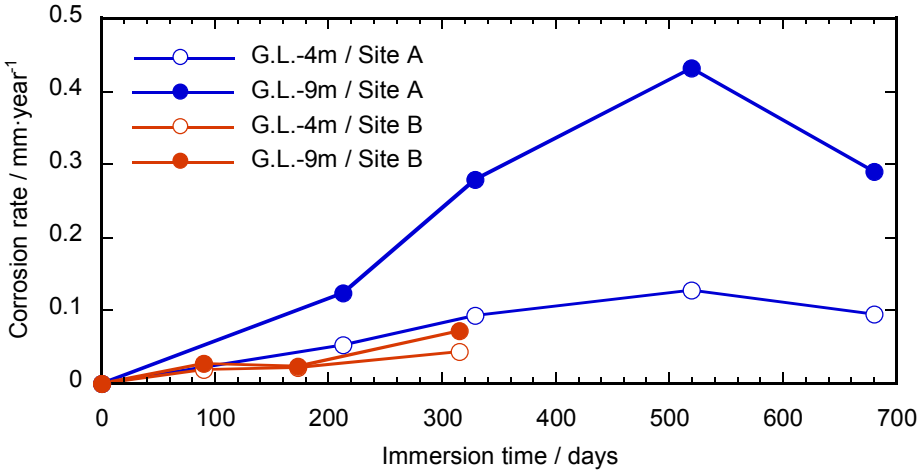


Fig.2−6 Change of corrosion rate with time.

2.3.1.3 分極抵抗の測定結果および腐食速度との関係

浸漬当初は，A 地点において直流定電位法による通常の分極抵抗測定が可能であった．しかしながら，浸漬 198 日経過後からポテンショスタットを自然電位に設定し，定電位分極を行うと計測される電流値が振動する現象が確認された．その一例を **Fig.2−7** に示す．**Fig.2−7** は自然電位設定時の応答電流の振動を示しているが，定電位分極時においても同様の振動が確認された．

このような分極時における応答電流の振動のため，正確な応答電流の測定が困難となった．したがって，本環境において，直流定電位法は長期腐食モニタリング法として適用困難であることがわかった．

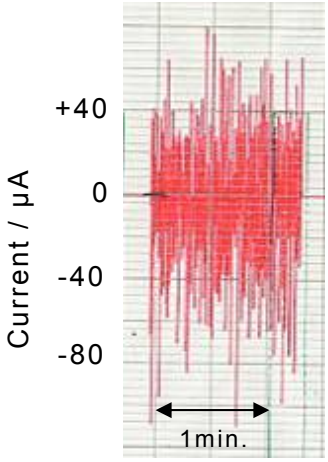


Fig.2−7 Example of fluctuation of current measured by polarization resistance technique with constant potential at site A.

このような電流の振動現象は，一般的には腐食生成物による皮膜の生成と破壊によって説明されることが多い[15]．今回の場合は，その原因については必ずしも明確ではないが，上記 **2.2.2** 項の現場の再現実験においてある程度再現できたことから，後述するようにイオウの様々な価数間のすばやい酸化還元反応がポテンショスタットのフィードバック回路に影響を与えた可能性が考えられる．

また，上記の電流振動が認められた時点における交流インピーダンス法による測定もコール・コール・プロットが描けない状態となっていた．この原因も腐食生成物の影響と考えられる．したがって，一定の電位振幅を与える交流インピーダンス法も測定が困難であることがわかった．

そこで，直流による定電流法を試みた．その測定結果の一例を **Fig.2−8** に示す． **Fig.2−8** より，定電流法においては応答電位の振動現象は見られない．ただし，その応答はきわめて遅く，また微小分極に要するカソード電流も通常より大きい．したがって，試験面と地下水の界面の電気二重層容量を予め充電したのち分極抵抗を測定する手法等[16),17)]は適用しにくいことがわかる．

今回の定電流法は，厳密な意味での分極抵抗法とは言えないが，比較的電位が安定する電流印加 10 分後の応答電位を計測することにした．

以上より，A 地点において初期は直流定電位法（浸漬時から 73 日目まで），その後は直流定電流法（198 日目以降）により分極抵抗を測定した．また，B 地点においては A 地点の結果を受け，当初から直流定電流法による分極抵抗測定を実施した．

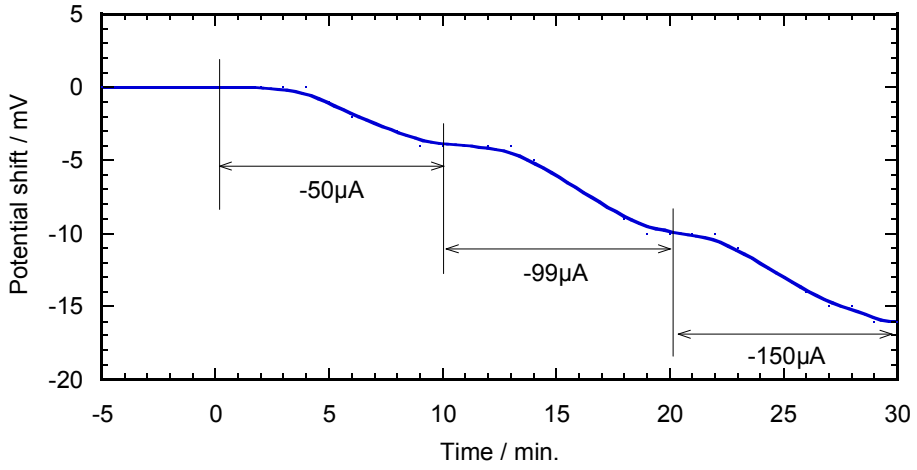
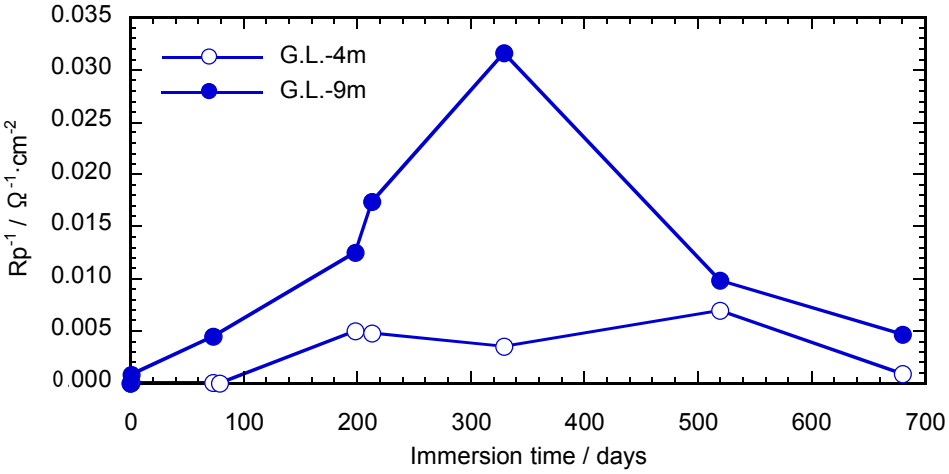
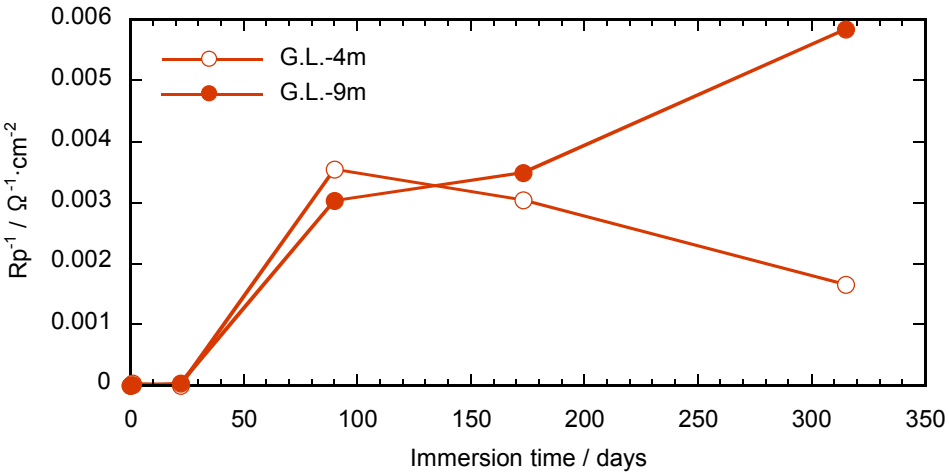


Fig.2−8 Change of potential shift from free corrosion potential with time measured by polarization resistance technique with constant current at site A.

得られた分極抵抗の逆数の経時変化を **Fig.2−9** に示す．**Fig.2−9** より何れの地点においても深度 9 m において腐食速度が大きくなる傾向が得られた．これらの評価地点は上記 **2.2.1** 項に記載した通り海岸に近く地下水に海水が混入するため硫酸塩が多い環境下（一般的な地下水に含まれる硫酸塩濃度は 1 ～ 76 mg･l^{-1} 程度 [18)～20)]）にあり，後述するように深度が大きいほど硫酸塩還元菌の活性が高まるためと考えられる．また，分極抵抗の逆数が一様に増加していないことから時間の経過とともにその活性度合いが変化する可能性があることがわかる．



(a) Site A



(b) Site B

Fig.2−9 Change of the reciprocal of polarization resistance with time.

次に **Fig.2−6** の実際の腐食速度から換算した腐食電流密度と **Fig.2−9** を積分し測定期間で除した平均値との関係を **Fig.2−10** に示す．(5)式より，図中における傾きが k 値に相当する．**Fig.2−10** より，分極抵抗の逆数と実際の腐食速度とは良い直線関係を示し，分極抵抗値によって腐食速度をモニタリングできることがわかる．ただし，その直線の傾きは約 2 mV となり，一般的な 20 mV 程度 [11] と比べ約 1／10 の非常に小さい値となった．この原因としては，明確ではないが腐食反応以外に後述するようにイオウの様々な価数間のすばやい酸化還元反応等が含まれている可能性が考えられる．

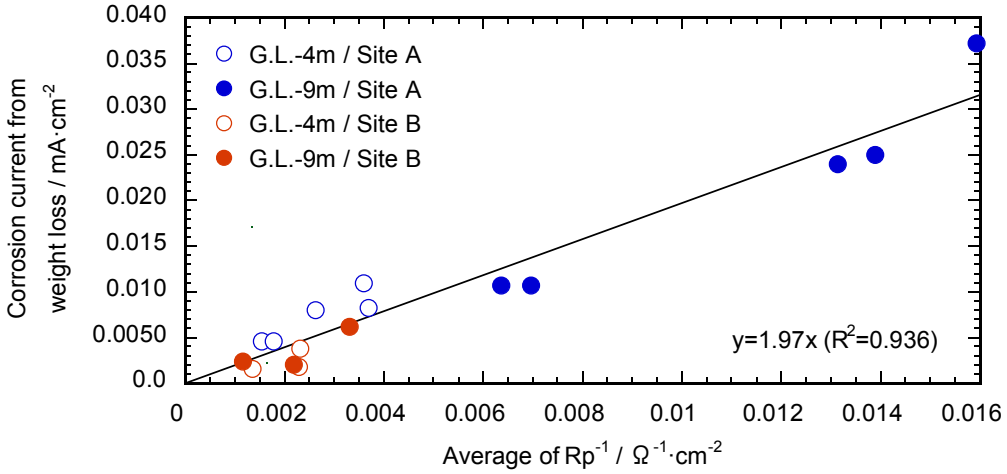
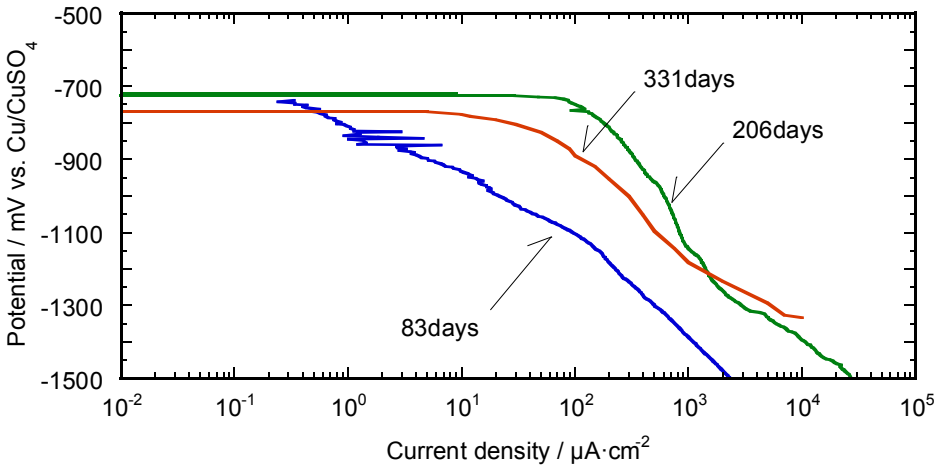


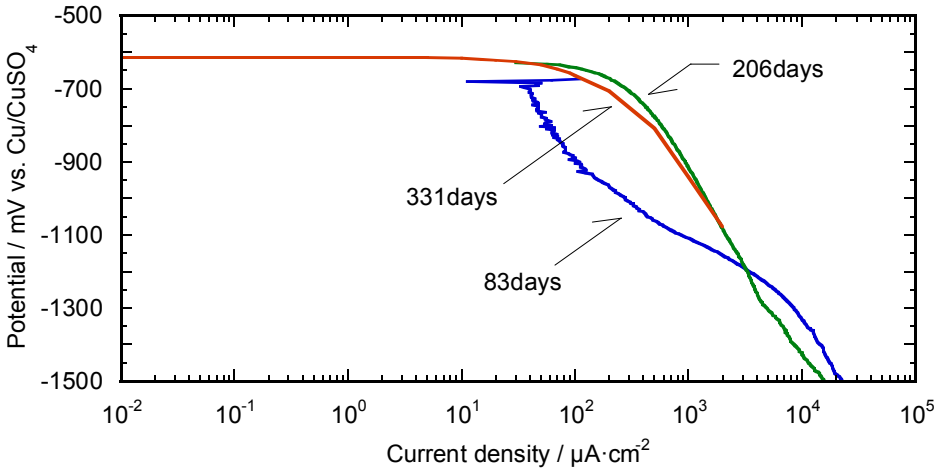
Fig.2−10 Relationship between reciprocal of polarization resistance and corrosion current.

2.3.1.4 カソード分極曲線の測定結果

カソード分極曲線の測定結果を **Fig.2-11** に示す. **Fig.2-5** の浸漬初期のカソード分極曲線と比較すると,浸漬時間が経過するにつれカソード電流が増加する傾向が認められた. このような溶存酸素が非常に少ない系における復極現象の原因として錆層の還元反応や硫酸塩還元菌の影響が挙げられる[21),22)]. 実際 **Table 2-1** の酸化還元電位より, 非常に嫌気性が強く硫酸塩還元菌が繁殖し得る環境であることが影響していると考えられる.



(a)G.L.-4m



(b)G.L.-9m

Fig.2-11 Measurement of cathodic polarization curves at site A.

2.3.1.5 腐食生成物の分析結果および硫酸塩還元菌の菌数測定結果

A 地点の井戸より取出したプローブ（浸漬後 213 日経過）の状況を **Fig.2−12** に示す. **Fig.2−12** から明らかなように,試験片を含むプローブ全体が黒色の物質で覆われていた. 特に試験片表面には厚さ約 1 mm 程度の腐食生成物が堆積していた. 上記 **2.3.1.4** の結果より硫酸塩還元菌による影響を受けていると考えられることから，硫酸塩還元菌の菌数測定を実施した. 測定結果を **Table 2−3** に示す. **Table 2−3** より，硫酸塩還元菌は溶液中および腐食生成物中に確認された.

また, EPMA による腐食生成物の定性および半定量分析結果を **Table 2−4** に示す. **Table 2−4** より腐食生成物の主成分は炭素，酸素，イオウ，鉄であることがわかる.

また EPMA による試験片断面の面分析結果を **Fig.2−13** に示す. なお，色によって表示している濃度は半定量的な値である. **Fig.2−13** より，腐食生成物中のイオウは鋼表面側より地下水側に多く分布していることがわかる. これは，硫酸塩還元菌による硫酸塩からの硫化物が,硫酸イオンが存在する地下水側に偏在していることを示している.また，この分布の定性的傾向はこれまでの報告とも一致する [14),23)].

また, XPS による腐食生成物中のイオウ化合物の状態分析結果を **Table 2−5** に示す. 表においてイオウは全体の 8.0 mol%を占め，これを 100 としてイオウの化合物種ごとの比率で表している. **Table 2−5** よりイオウの形態の主成分は S（−2 価）であり，次いで S（−1 価）が顕著に見られる. したがって，イオウの低価数の形態が主成分であることが明らかとなった.

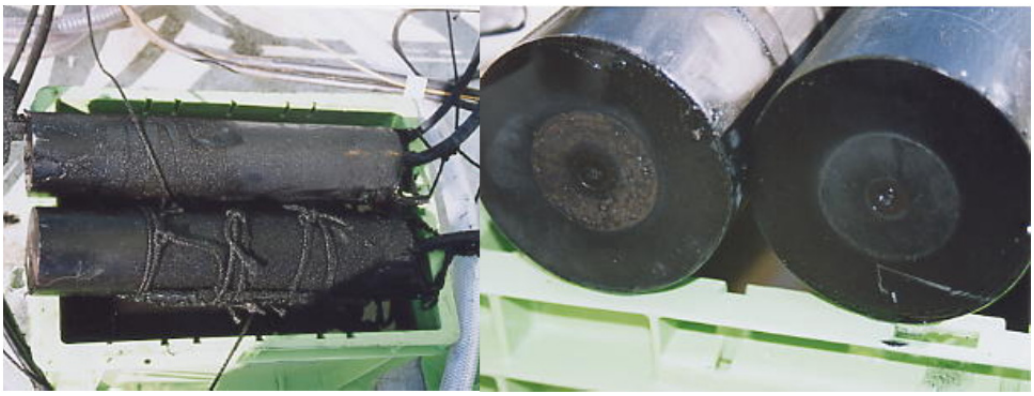


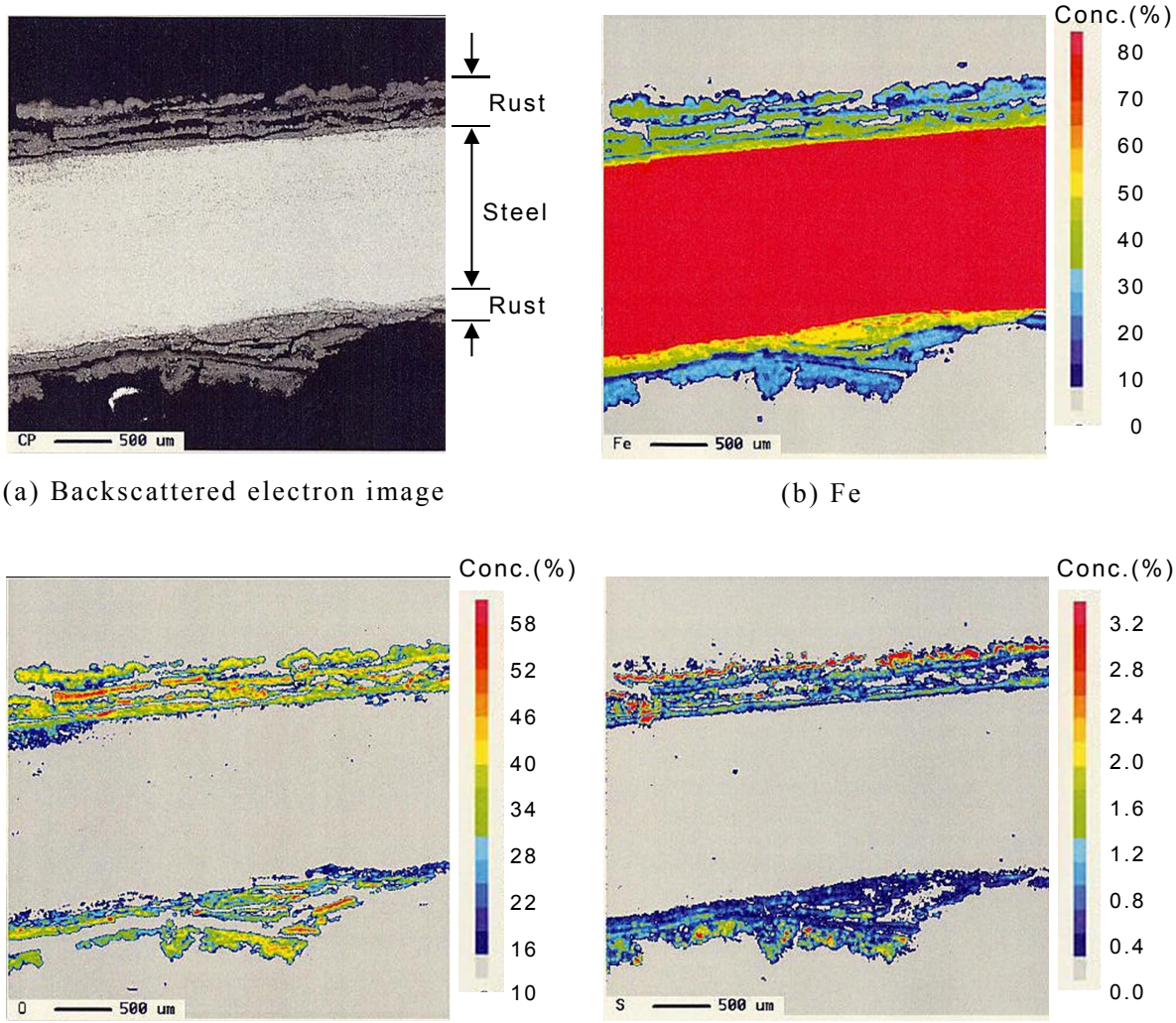
Fig.2−12 External appearance of the IR-free probe on site.

Table 2-3 The number of sulfate-reducing bacteria.

Underground water	4.9 cells·ml^{-1}
Rust	8.0×10^{3} cells·g^{-1}

Table 2-4 Chemical composition of corrosion product analyzed by EPMA. (mass%)

C	12.0	Cl	0.2
O	9.3	Ca	0.1
Mg	<0.01	Cr	1.3
Al	1.2	Mn	1.0
Si	1.2	Fe	70.0
P	0.6	Ni	0.6
S	3.0	Cu	0.6



(a) Backscattered electron image (b) Fe

(c) O (d) S

Fig.2-13 Distribution of each element at the cross section of specimen at site A by EPMA.

Table 2−5 Chemical composition of sulphur compounds analyzed by XPS. (mol%)

S(−Ⅱ)	S(−Ⅰ)	S(+Ⅳ)	S(+Ⅵ)
46.5%	28.8%	6.9%	17.8%

上述の分析結果からこのような嫌気性環境下における異常とも考えられる腐食の原因となる潜在的な酸化力は最終的には地下水中の硫酸イオンに由来すると考えられる．硫酸イオンは一般的に常温では極めて安定であるが生物的な作用により間接的には酸化剤として振舞うことが予想される．仮に硫酸イオン中の S が+6 価から−2 価まで還元されるとして硫酸イオン 12 ppm の酸化力は，大気中での酸素の飽和溶解度 8 ppm の酸化力におおよそ相当する．したがって，硫酸イオンが数 100 ppm 含まれている地下水中では S の+6 価の酸化力の一部が腐食に作用したとしても鉄の腐食速度は通常の水中の何倍にもなる可能性がある．

カソード復極説 [24),25)] によると硫酸塩還元菌が関与する腐食反応は次のように表される．

$$8H_2O \rightarrow 8OH^- + 8H^+ \tag{9}$$

$$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^- \tag{10}$$

$$8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H \tag{11}$$

$$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O \tag{12}$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \tag{13}$$

$$3Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2 \tag{14}$$

ここで鉄のアノード反応は(10)式で示されるが，硫化物が存在する場合，以下のアノード反応も考えられる．

$$Fe + S^{2-} \rightarrow FeS + 2e^- \tag{15}$$

これらのアノード反応に対応する直接のカソード反応は(9)式の水の解離により生じた水中の水素イオンの放電反応（(11)式）と考えられる．この放電反応の際発生する水素を硫酸塩還元菌はヒドロゲナーゼ等によって吸収，酸化してエネルギーを得ているといわれている [26)]．その際，硫酸塩還元菌の生物的な作用の中で水素の酸化剤として使われているのが硫酸イオンである．硫酸イオンは水素により還元されて硫化物イオンとなり（(12)式），鉄の腐食生成物中に存在すると考えられる（(13)式）．また，アノード反応により溶出した鉄イオンの一部は水酸化物となる（(14)式）．(12)式で生成した水は(9)式に

よって解離して再び水素イオンを生成する.

以上のメカニズムによって，水素イオンが仲介して硫酸イオンによる鉄の異常腐食が発生したと考えられる.

2.3.2 室内実験による現場の異常現象の再現結果

Fig.2-14 にカソード分極曲線の測定結果を示す. **Fig.2-14** より FeS のみを塗布した場合および何も塗布しない場合と比べイオウ化合物を塗布した場合においては **Fig.2-11** と同様の復極傾向を示すことが明らかとなった.

これは高原子価のイオウから低原子価のイオウへの還元反応（例えば S の-1 価が-2 価へ還元）によるものと考えられる. また，鉄の硫化物は電導性が大きいため，試験面に付着した硫化物のために，実際の試験片面積が増大してカソード電流が増えた可能性も考えられる. しかし，FeS のみを塗布した場合にカソード電流が減少していることからその寄与は小さいものと考えられる.

また直流定電位法による分極抵抗測定においては，現場と同様の応答電流の振動が認められたもののその振動の幅は小さかった（**Fig.2-15**）.

交流ピーダンス法による分極抵抗測定は上記 **2.3.1.3** と同様コール・コール・プロットが全く描けない結果となった.

一方，直流定電流法においては現場と同様に応答電位に振動現象は認められなかった. また，微小分極させるのに，現場と同様通常より大きなカソード電流を印加する必要があった. これは **Fig.2-14** のカソード分極曲線の結果と対応する. ただし，現場と異なり電位の応答は比較的速やかであったが，電位が安定するのに長時間を要することは現場と同様であった（**Fig.2-16**）.

以上より硫酸塩還元菌を用いずにイオウ化合物のみによってある程度異常現象を再現することができた. したがってこれら異常現象の原因として，イオウの様々な価数間のすばやい酸化還元反応やそれらによる大きな擬似容量が関係していることが考えられる.

なお，イオウ化合物中の S（-2 価）以外の価数のイオウが生成される原因としては，硫酸塩還元菌以外の微生物の作用や硫酸塩還元菌が S（-2 価）以外の中間の還元体を排出する可能性や，イオウの不均化反応の影響も考えられるが，これらについては今後の検討課題である.

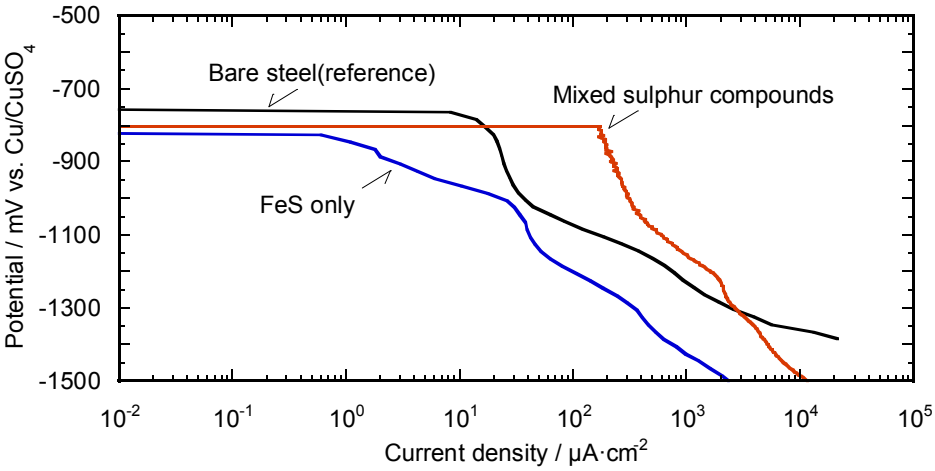


Fig.2−14 Cathodic polarization curves in the laboratory experiment.

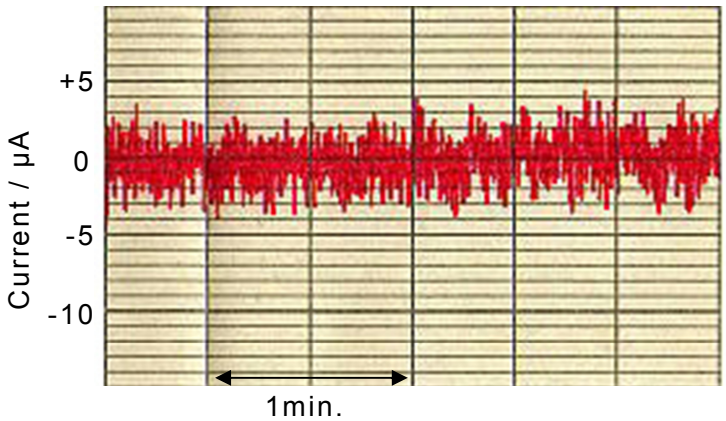


Fig.2−15 Chart of fluctuation of current measured by polarization resistance technique with constant potential in the laboratory experiment.

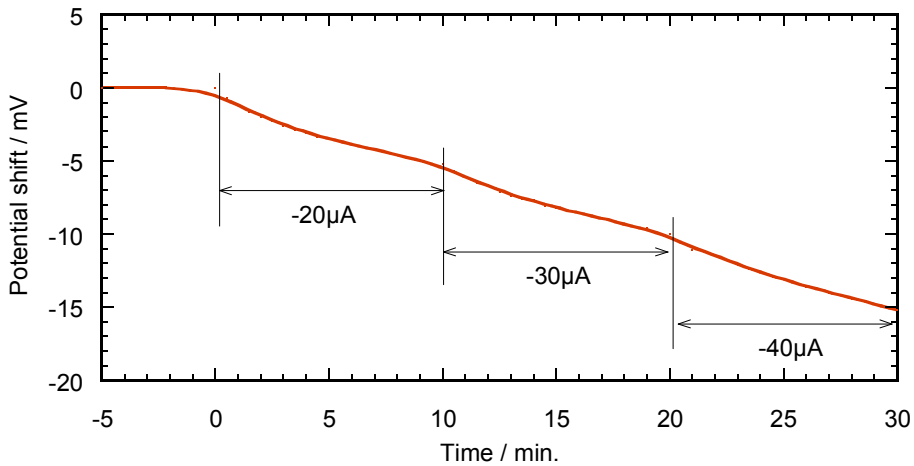


Fig.2−16 Change of potential shift from free corrosion potential with time measured by polarization resistance technique with constant current in the laboratory experiment.

2.4 結言

嫌気性バクテリアである硫酸塩還元菌が活性状態にある実際の地下水中における鋼の腐食モニタリング法について検討し，以下の結果を得た．

(1) 直流定電位法および交流インピーダンス法を用いた分極抵抗測定は現場での長期の腐食モニタリングには適用が難しいことがわかった．なお，その原因として硫酸塩還元菌による腐食生成物に由来する様々な価数を持ったイオウ化合物の影響が考えられる．

(2) 本環境下における腐食モニタリング法として通常の分極抵抗法に比べて，大電流かつ長時間印加する直流定電流法による分極抵抗測定が適用可能であることがわかった．

(3) このような環境下における分極抵抗値からの腐食速度換算係数は約 2 mV となり，従来から報告されている値の約 1／10 であることがわかった．

2.5 参考文献

1) 藤井宏明，久保俊裕，清水宏明，片野幸雄，柴田俊夫，材料, **51** (11), 1203 (2002).

2) 佐藤栄，柴田睦，梶山文夫，腐食防食講演集, 365 (1995).

3) 宮田義一，朝倉祝治，材料と環境, **46** (9), 541 (1997).

4) 宮田義一，朝倉祝治，材料と環境, **46** (10), 610 (1997).

5) 李鐘樂，西方篤，水流徹，第 49 回材料と環境討論会講演集, 175 (2002).

6) R.S. Dubey, Indian Journal of Chemical Technology, **6** (4), 207 (1999).

7) Kh.M. Ismail, T. Gehrig, A. Jayaraman, T.K. Wood, K. Trandem, P.J. Arps and J.C. Earthman, Corrosion, **58** (5), 417 (2002).

8) N.J.E. Dowling, J. Guezennec, M.L. Lemoine, A. Tunlid and D.C. White, Corrosion, **44** (12), 869 (1988).

9) N.J.E. Dowling, S.A. Brooks, T.J. Phelps and D.C. White, Journal of Industrial Microbiology, **10** (3), 207 (1992).

10) F. Mansfeld and B. Little, Corrosion Science, **32** (3), 247 (1991).

11) 腐食防食協会編, “腐食防食ハンドブック”, pp.550-551 (2000) 丸善株式会社.

12) 日本水道協会編, “上水試験方法”, p.597 (2001)（社）日本水道協会.

13) 松島巌, “腐食防食の実務知識”, p.94 (2002) 株式会社オーム社.

14) 馬場文雄, 鈴木紹夫, 瀬尾眞浩, 第 42 回腐食防食討論会講演集, 297 (1995).
15) B. Little, R. Ray, R. Pore, M. Franklin and D.C. White, Proceedings of the 4th International EFC Workshop on Microbial Corrosion, 21 (2000).
16) 朝倉祝治, 丁志強, 蔵屋英介, 中川英元, 第 42 回腐食防食討論会, 215 (1995).
17) 朝倉祝治, 丁志強, 蔵屋英介, 中川英元, 腐食防食講演集, 325 (1995).
18) 山田豊, 河野浩三, 鈴木忍, 渥美哲郎, 材料と環境, **48** (10), 647 (1999).
19) 祖父江和治, 馬飼野信一, 菅原章文, 今井八郎, 材料と環境, **51** (6), 240 (2002).
20) 中村正和, 全国地質調査業協会連合技術フォーラム 2005, No.67 (2005).
21) C.G. Peng and J.K. Park, Water Research, **28** (8), 1681 (1994).
22) 梶山文夫, 材料と環境, **46** (8), 510 (1997).
23) 腐食防食協会編, “腐食防食ハンドブック”, p.85 (2000) 丸善株式会社.
24) C.A.H. von Wolzogen Kühr and L.S. van der Vlugt, Water, **18** (16), 147 (1934).
25) C.A.H. von Wolzogen Kühr, Corrosion, **17** (6), 293t (1961).
26) 腐食防食協会編, “腐食防食ハンドブック”, p.80 (2000) 丸善株式会社.

第 3 章　埋設鋼構造物のライニング隙間内部における電気防食効果

第 2 章の実測結果からも明らかなように，自然状態にある埋設鋼構造物は腐食による影響を被る．したがって，多くの埋設鋼構造物においては土壌との接触界面での腐食反応を防ぐために，鋼構造物表面を絶縁材によりライニングする方法（以下「塗覆装」という）と電気防食が併用される．本章では，塗覆装の一部が剥離した結果生じる長大な隙間内部の裸鋼面に対する電気防食効果について検討した結果について述べる．

3.1 緒言

油送管や水道管，ガス管などの埋設鋼構造物は腐食による漏洩が生じると社会的影響が大きいことから，その多くは防食方法としてその表面に塗覆装が施されている．しかし建設中における損傷等により塗覆装に欠陥が生じると裸鋼面が生じるため腐食を生じる懸念がある [1)~4)]．本章では，塗覆装が剥離し裸鋼面が生じている塗覆装欠陥部を「ホリデイ」，剥離した塗覆装の隙間内部で電解質と接している裸鋼面を「剥離部」と呼ぶ [5)]．このような塗覆装欠陥部の例として，Song は高密度ポリエチレンテープによる被覆が土圧によりその重なり部端部で剥離している事例について述べている [3)]．また Bash は熱収縮スリーブの剥離箇所で腐食生成物が連なって生成していることを報告している [4)]．

このような塗覆装欠陥部における腐食を防ぐため，通常電気防食が併用される．この塗覆装欠陥部における隙間内への電気防食効果について，様々な研究が行われている [6)~18)]．Toncre らは海水や汽水等において剥離部の防食電位は，剥離部外部のバルク内での電位が−1.0 V（飽和カロメル電極基準）以下であることを示した [6),7)]．このような外部電位やホリデイ部における防食管理電位が，水溶液環境 [5),8)~10)] や高抵抗水を含む土壌環境 [11)] で報告されいてる．これらの研究では，ホリデイ部や剥離部開口側における電位を制御することにより，その隙間内部の防食電位は達成できることを示している．

一方，土壌環境においては，剥離部開口側においてより卑な電位を与えても剥離内部先端の電位にほとんど影響を与えないことが報告されている [12)]．またパイプ鋼面と剥離コーティングの間に地下水の流れがあると剥離部において電気防食効果が得られないことが報告されている [13),14)]．さらに，Peabody は剥離したコーティング下部の裸鋼面におけるカソード電流の分布は，剥離したコーティングによる「電気遮蔽」によって限定されてしまうため，剥離部においては腐食が生じる可能性があることを述べている [19)]．

これらの研究で用いられた隙間モデルの多くがホリデイを起点として生じた隙間内部か，陰極剥離等によって生じた剥離内部を想定している．一方，国内では配管外面に施される工場塗覆装（膜厚 2.0 ～ 2.5 mm 以上）は品質が非常に高いため，ホリデイや剥離が生じる可能性は低い．しかし配管敷設時に現場で行われる溶接個所に対して施される熱収縮チューブ等の現地塗覆装は膜厚が工場塗覆装に比べ一般的に薄い（1.0 ～ 2.0 mm）ため，埋戻し時の損傷や剥離が懸念される．そのため，現地塗覆装部は十分に長い絶縁保護シートで覆う場合が多い．この絶縁保護シートはポリエチレンシートやゴムシート等が用いられる．

このような現地塗覆装とそれを覆う絶縁保護シートの一部が剥離した結果生じる長大な隙間内部の裸鋼面への電気防食効果については，これまで研究が行われていない．

本章では，このような長大な隙間内に裸鋼面を有する隙間モデルを作製し，隙間内部における電気防食効果について実験室および実地にて検討した結果について述べる．

3.2 実験方法

長大な隙間内部への電気防食効果を評価するに当たり，隙間内の裸鋼面を模擬する試験片の正確な電極電位測定を可能にする構造を考案し全試験モデルに適用した．

実験室では，水溶液環境で電気防食効果を評価した．最初に，適用した電位測定構造の妥当性を検証するため 1 つの試験片を用いた「単極ブロック」による予備試験を実施した．次に，同じ電位測定構造を持つ試験片を 64 個用いた「多極ブロック」による試験モデルを用いて，隙間内における電気防食効果を評価した．なお，これらの室内実験では銀・塩化銀電極（KCl 飽和）を用いて各試験極の電極電位測定を実施したが，本章では全て飽和硫酸銅電極基準に換算した値を記載した．

実地においては，実験室の隙間モデルと同じ隙間長さと電位測定構造で構成された試験モデルを 7 年以上埋設し，土中における隙間内の電気防食効果を評価した．

3.2.1 実験室での防食評価

3.2.1.1 浸漬モデルの構成

(1) 単極ブロック

実験に供した試験材は炭素鋼であり，その化学組成を **Table 3−1** に示す．この試験材を直径 37 mm，厚さ 2 mm の円形状に切り出した．また試験片の中央には直径 5 mm の貫

通孔を設けた．試験面は#800 で湿式研磨を行った後アセトン脱脂を行った．この試験片を **Fig.3−1(a)**に示すように矩形の PVC（Polyvinyl chloride）製板材（70×70 mm，厚み 10 mm）中央に試験面と樹脂面が均一となるように設置した．

また **Fig.3−1(b)**に示すように，試験片中央の直径 3 mm の孔は PVC 製板材を貫通している．この貫通孔には直径 3 mm，厚み 0.5 mm，長さ 1.5 m の PTFE（Polytetrafluoroethylene）チューブを **Fig.3−1(b)**のように取り付け，IR 損の影響が少ない試験片の電極電位測定が可能な構成とした．PTFE チューブには液絡を確保するため KCl を混入した澱粉のりと PTFE 糸を挿入しており，照合電極と電気化学的に導通する構成とした．以下，この電位測定構造の概念（以下「IR−free 構造」という）を用いて測定した試験片の電極電位を「IR−free 電位」と呼ぶ．

Table 3−1 Chemical composition of material in laboratory. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.25	0.39	0.45	0.03	0.008	Bal.

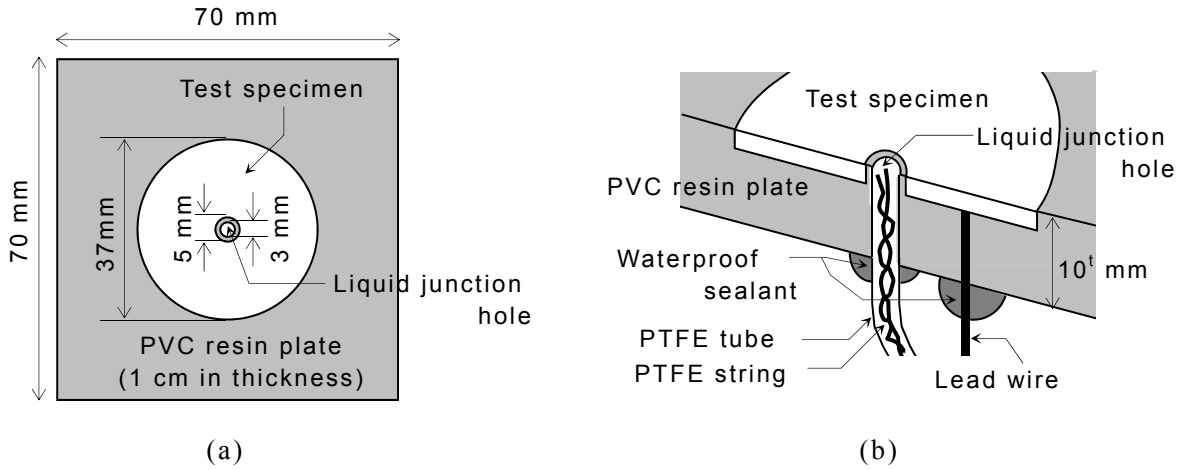


Fig.3−1 Single-electrode block with Luggin capillary to measure accurate IR-free potential. (a)Top view, (b) Construction of Luggin capillary

(2) 多極ブロック

64 個の円形状試験片を用いて以下に述べる一つの試験モデル（以下「多極ブロック」という）を構成した．各試験片は単極ブロックに用いた試験片と同じ材質，寸法，試料調製とした．**Fig.3−2** に示すように，各試験片は 1.5 mm の間隔で 8 行×8 列に並べて，

PVC 製樹脂台（$40^{W}\times150^{L}\times1^{t}$ cm）の中央に試験面と樹脂面が均一となるように設置した．64 個の各試験片には被覆導線を取り付け，1 つの連続した金属を模擬するように全て電気的に接続した．接続においては，各試験片の電流を計測できるようにスイッチボックスを介した．さらに，**Fig.3-1(b)**と同様の構成のルギン管を各試験片に設け，IR-free 電位の測定が可能な IR-free 構造とした．なお，各試験片は行列の表記法で表し，行番号は 1 ～ 8, 列番号は A ～ H とし, 対極設置側列の試験片群を A 列とした. 例えば (2,A) で表記される試験片は **Fig.3-2** において左端列上から 2 つ目の試験片を指す.

Fig.3-2 に示される多極ブロックは，隙間構造を設けず水溶液に対しオープンな裸鋼面を模擬した基本的な浸漬モデルとして用いた（以下「ホリデイ・モデル」という）．また長大な隙間内の裸鋼面のモデルとして, **Fig.3-3** に示すように隙間の開口部が片端のみである「片端開口隙間モデル」と，隙間の開口部が両端にある「両端開口隙間モデル」を作成した．これらの隙間モデルでは，アクリル製天板を用いて長大な絶縁保護シートを模擬した．試験片と天板との間に形成される隙間高さは 1 mm または 5 mm，隙間幅は 32 cm とした．隙間長さは片端開口モデルでは 1.2 m，両端開口モデルでは 1 m とした．この隙間寸法は，剥離部が陰極剥離等により進行した極端な状態を想定した．隙間を形成するアクリル製天板は，隙間開口部を除く全ての側面に沿ってフッ素ゴムによるガスケットでシールし，さらに PVC 製樹脂台にボルト締めにより固定した．

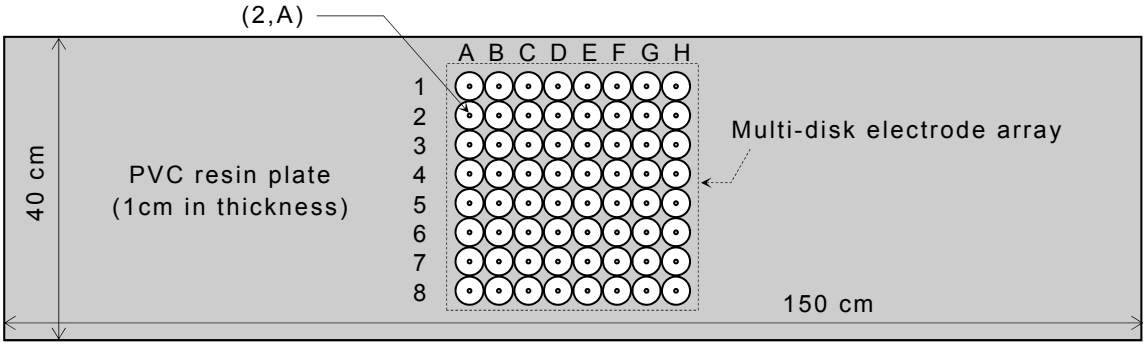
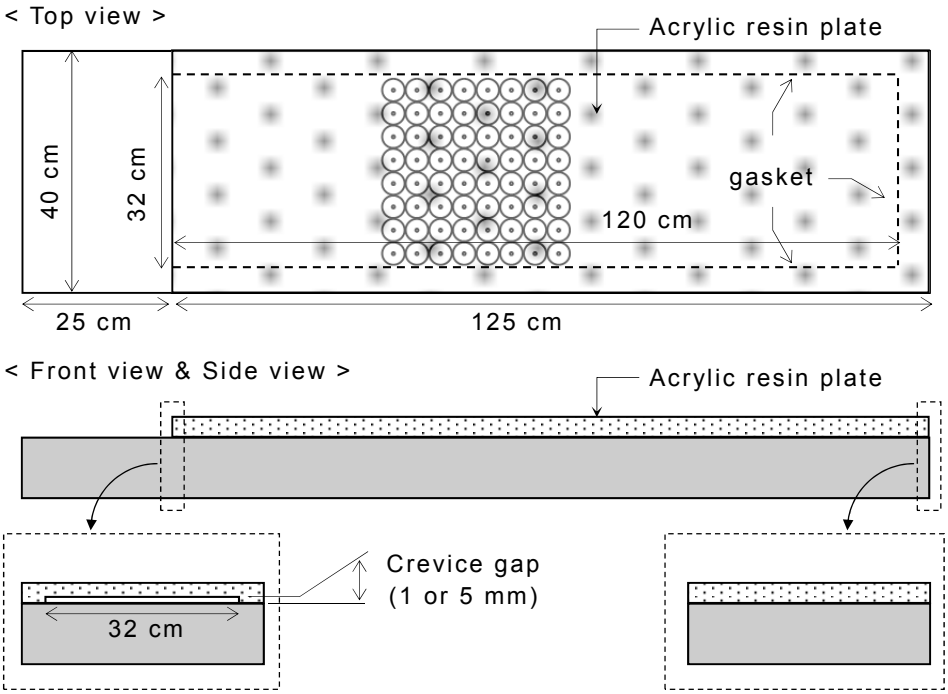
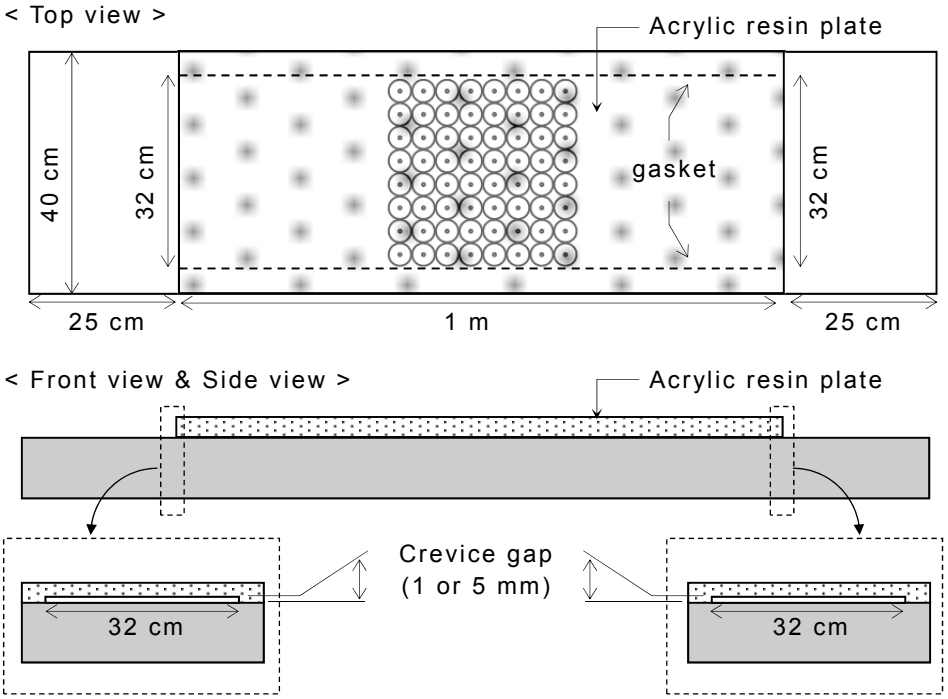


Fig.3-2 Top view of multi-electrode block, called Holiday model.



(a) Closed crevice model



(b) Opened crevice model

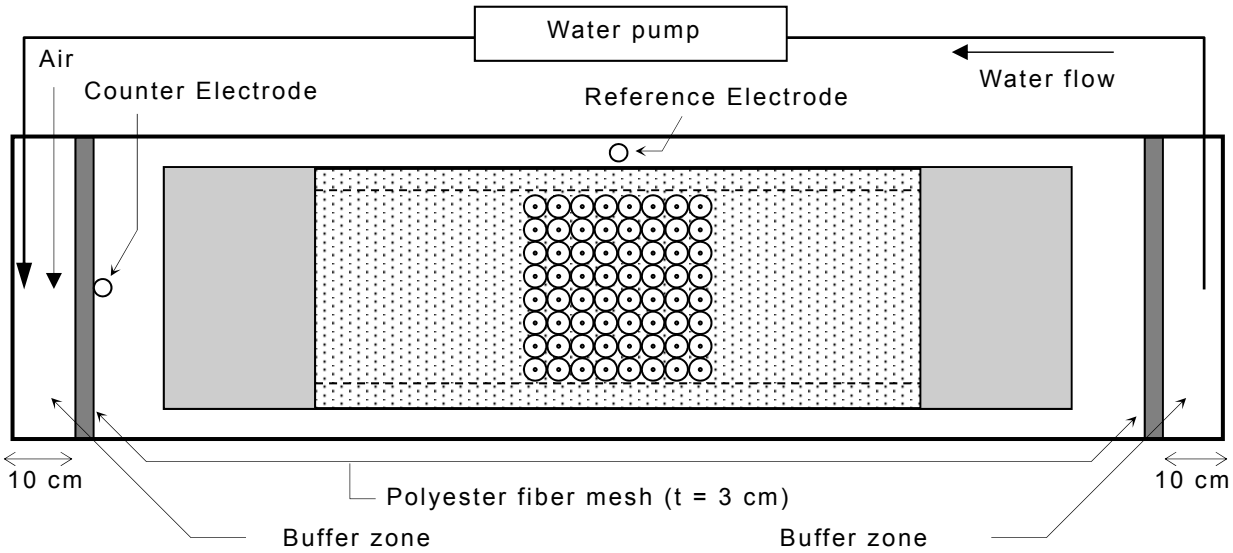
Fig.3-3 Schematic layout of crevice models. (a) Closed Crevice model with open pass at one end, (b) Open Crevice model with open passes at both ends.

(3) 基本浸漬モデル

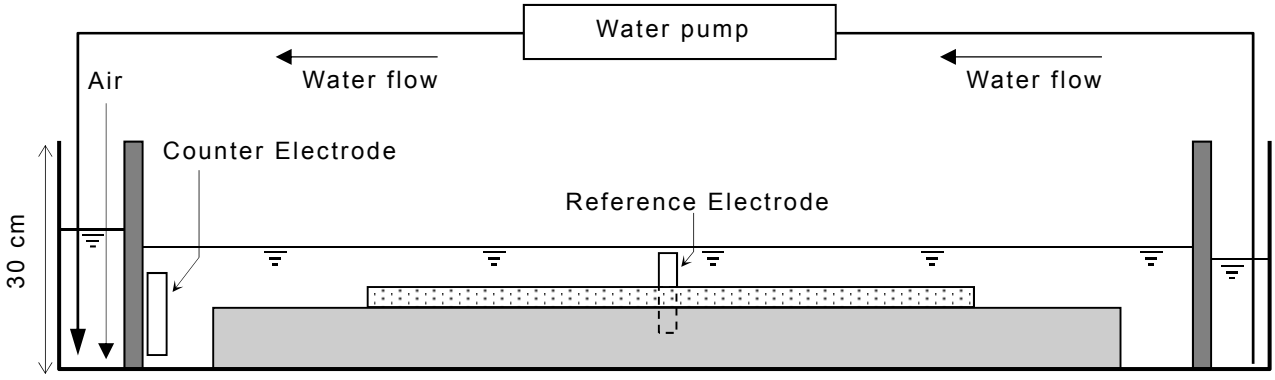
多極ブロックを室温下で **Fig.3-4** に示す水槽（$50^{W}\times200^{L}\times30^{D}$ cm）に浸漬した．水槽内は精製水に硫酸ナトリウムを用いて比導電率を約 20 mS･m^{-1} となるように調整した水溶液を満たした．この比導電率は，大阪ガス（株）供給エリアの平均的な土壌の比導電率である．水深は 20 cm とし，試験片の表面が水深 10 cm となるように試験台を設置した．なお蒸発による溶液の濃縮を避けるため，水面には直径 20 mm の PP（Polypropylene）ボールを充填した．ただし，PP ボールによる表面充填率は 78.5 %であり，その間隙からの蒸発が懸念されるため，適宜精製水を補給し水深と比導電率が概ね一定となるようにした．

また埋設環境下での地下水の流れによる影響を評価する場合，ポンプを用いて水槽内で水流を模擬できるようにした．この流水試験時には，水槽長手方向両端に厚み 3 cm のポリエステル繊維による緩衝域を設けて水槽内が層流となるようにした．また上流側緩衝域においては毎分 6 リットルでエアー・バブリングを行った．

Fig.3-4 に以下で述べる実験に使用した対極と照合電極の基本配置を示す．対極には，直径 22 mm，長さ 15 cm の金属酸化物被覆電極（MMO 電極）を用いた．また定電位制御試験で使用する照合電極は塩橋を介して飽和硫酸銅電極を用いた．



(a)



(b)

Fig.3−4 Basic experimental model in water tank: Air bubbling and water pump were used only for experiments with flowing water. (a) Top View, (b) Front View

3.2.1.2 浸漬実験による電気防食効果の評価

(1) 静水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価

静水環境下において，多極ブロックによる片端開口隙間モデルと両端開口隙間モデルを用いて各試験片の電位・電流値より電気防食効果について評価した．各モデルにおいては隙間高さ 1 mm および 5 mm について浸漬試験を実施した．

(2) 流水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価

両端開口隙間モデル（隙間高さ 1 mm および 5 mm）を用いて電気防食下の隙間内への流水の影響評価を実施した．実験においては，**Fig.3-4** に示すポンプを用いて 6.0×10^3 $cm^3 \cdot min^{-1}$ の定流量制御により，水槽内での流速を約 6.0 $cm \cdot min^{-1}$ に設定した．この流速値は，下記 **3.2.2** 項における実地での透水係数や土壌の空隙率，埋設パイプラインの最大傾斜等より Darcy 則 [20] を用いて計算された地下水の想定流速（0.6 $cm \cdot min^{-1}$）に対し，雨季や台風等の地下水に影響を与える厳しい条件を想定し，計算値の 10 倍とした．

3.2.2 実地での防食評価

3.2.2.1 埋設モデルの構成

実験室と同様の円形状試験片と矩形の試験片を **Table 3-2** に示す化学組成の炭素鋼製板材より作成した．円形状試験片は厚みが 1 cm であることを除けば実験室で使用した円形状試験片と同じ寸法，試料調整とした．矩形試験片は $10^W \times 40^L \times 1^t$ cm であり，直径 40 mm の貫通孔を 5 個穿孔した．これらの貫通孔は各々28 mm の間隔で矩形試験片の中央に設けられた．**Fig.3-5** に示す埋設モデル一台につき，円形試験片 5 個と矩形試験片 1 個を用いた．各試験片は樹脂製試験台（$20^W \times 100^L \times 5^t$ cm）中央に試験面と樹脂面が均一となるように設置した．全ての試験片は 1 つの連続した金属を模擬するため電気的に接続した．

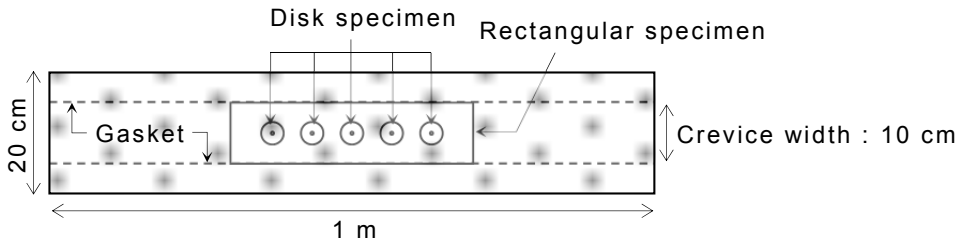
また，**Fig.3-1(b)**と同様の塩橋構造の概念を各円形試験片に適用した．ただし，土圧によって PTFE チューブが折損する恐れがあるため，直径 5 cm，長さ 3 m の PVC 製パイプをルギン管として採用した．さらに液絡の乾燥を防ぐために飽和硫酸ナトリウム 溶液を用いて比導電率を 0.65 $S \cdot m^{-1}$ に調整した真砂土と粘土をパイプ内に充填した．上記構成の埋設モデルは地下 3 m に埋設されるため，塩橋内部の抵抗は約 5.1×10^4 Ω となった．なお，電位測定で使用した東邦技研社製エレクトロメーターEM-02 の入力インピーダンスは 10^{10} Ω 以上であり，この塩橋部の抵抗は電位測定に影響は与えなかった．また，地上で開口部となる各 PVC 製塩橋端部は，雨水が塩橋内に入らないように測定時以外は鉄板で覆った．

以下，この埋設モデルを「ホリデイ・モデル」と呼ぶ．また，このホリデイ・モデルの試験面に絶縁保護シートによる隙間を模擬するためアクリル製の天板（$20^W \times 100^L \times 1^t$ cm）を装着した埋設モデルを「隙間モデル」と呼ぶ（**Fig.3-5**，**Fig.3-6**）．隙間モデルは

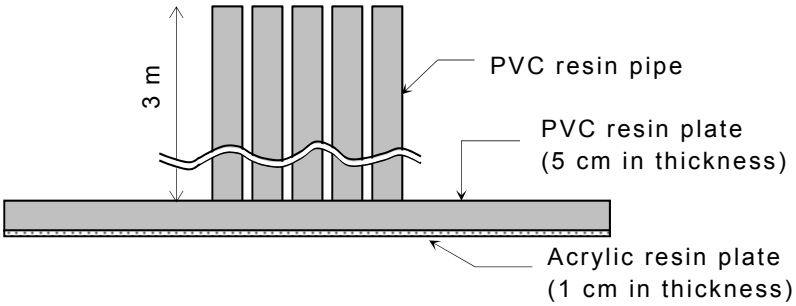
その両端部が開口部となっており，隙間部寸法は高さ 1 mm，幅 10 cm，長さ 1 m とした．

Table 3−2 Chemical composition of material in field. (mass%)

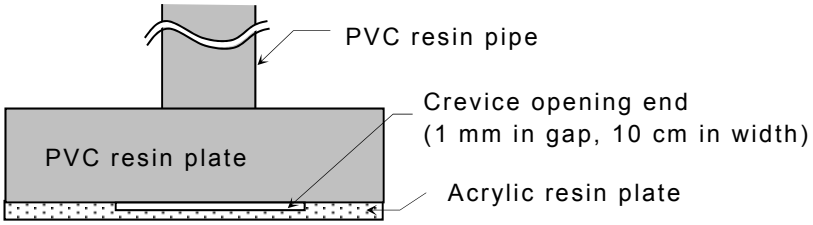
C	Si	Mn	P	S	Fe
0.11	0.20	0.57	0.02	0.019	BAL



(a) Bottom view covered with acrylic resin plate



(b) Front view



(c) Side view : both sides is the same construction

Fig.3−5 Schematic layout of Open Crevice model used in field tests. (a) Bottom view covered with acrylic resin plate, (b) Front view, (c) Side view (both sides is the same construction)

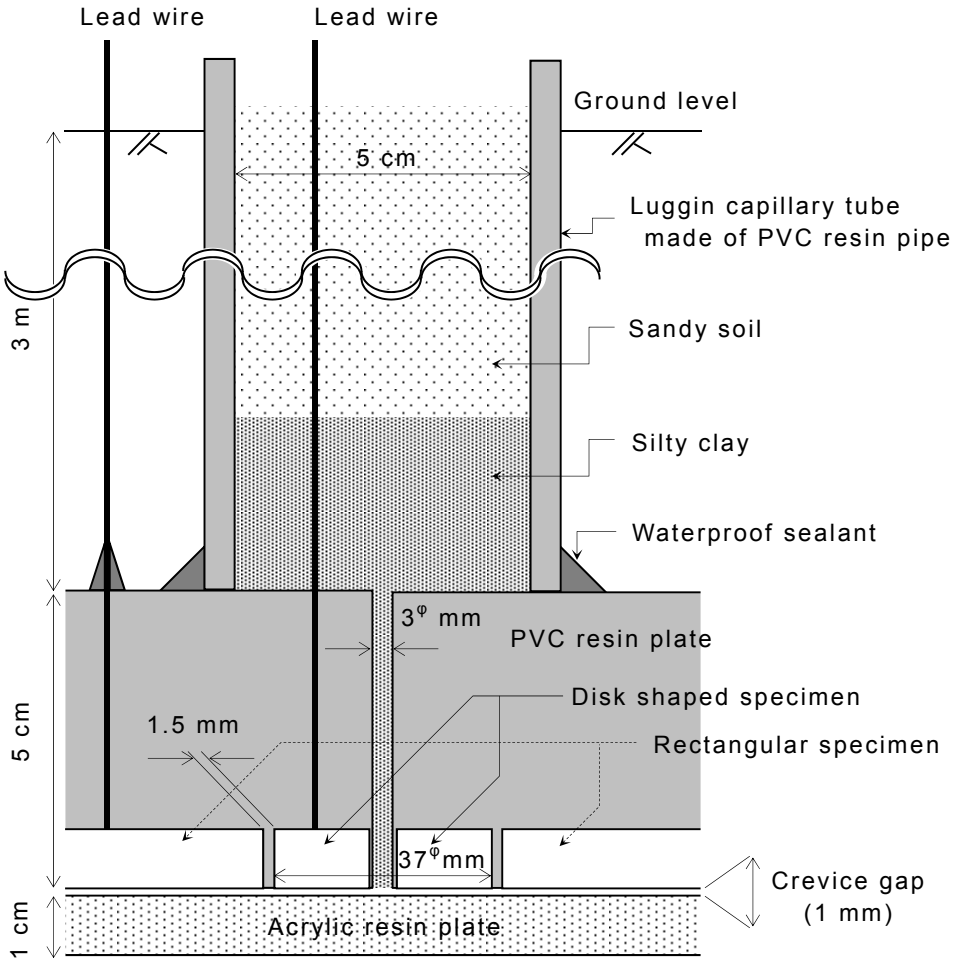


Fig.3−6 Schematic vertical cross-sectional diagram of crevice model used in field tests.

3.2.2.2 埋設実験による電気防食効果の評価

試験片の腐食速度の経時変化を評価するため，ホリデイ・モデル 2 台と隙間モデル 2 台から構成される試験ユニットを地下 3 m の電気防食下の埋設パイプライン近傍に 2 ユニット埋設した．この埋設パイプラインは，延長 41.2 km，直径 600 mm のポリエチレンライニング鋼管であり，直流電気鉄道からの電食を防ぐため 7 台の外部電源装置と 3 台の選択排流器が稼働していた．電気防食効果を評価するため，各試験ユニットにおけるホリデイ・モデルと隙間モデルの各 1 台は埋設パイプラインに接続し，電気防食状態とした．なお，埋設パイプラインの電気防食状態に悪影響を与えないようにするため，電気防食状態のホリデイ・モデルは中央の円形試験片 1 個のみを埋設パイプラインに接続した．残りのホリデイ・モデルと隙間モデルは埋設パイプラインと接続せず自然状態とし，隙間構造の有無が自然腐食に与える影響について評価を行った．

埋設後 465 日（1.3 年）経過後，最初の試験ユニットを掘上げた．また埋設後 2637 日（7.2 年）後，残りの試験ユニットを掘上げた．埋設期間中は，各試験片の電位および電流測定を実施した．電位測定には飽和硫酸銅電極と東邦技研社製エレクトロメーター EM-02，電流測定には東邦技研社製無抵抗電流計 AM-02 を用いた．各試験ユニットは掘上げ後，全円形試験片に対し，重量減少量および最大局部腐食深さを計測し，平均進展速度の観点から電気防食効果について評価した．

3.3 結果および考察

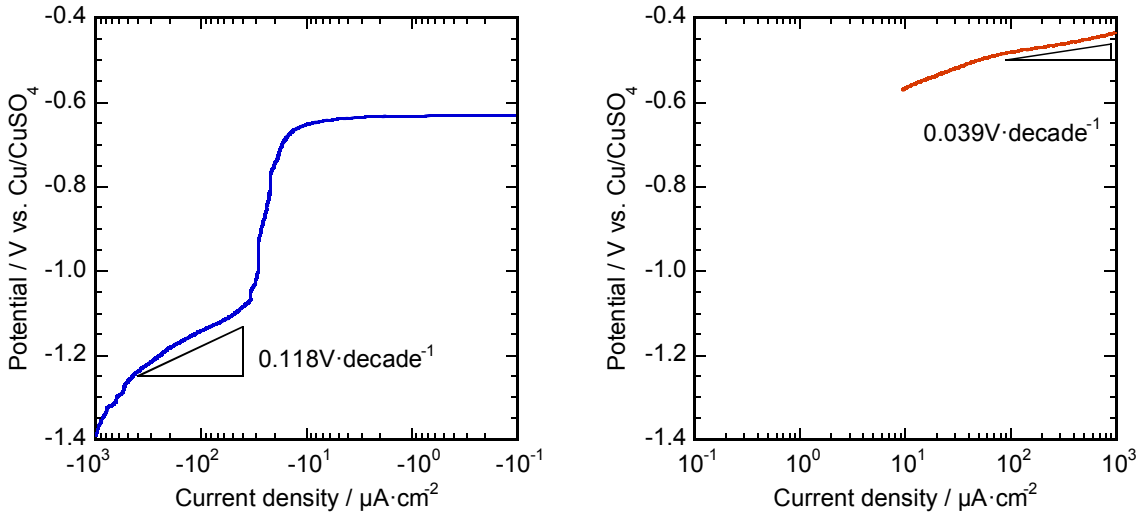
3.3.1 実験室での防食評価結果

3.3.1.1 予備試験による電位測定構造の評価

Fig.3-1(b)におけるルギン管を用いた試験片の IR-free 電位を評価するため，2 つの単極ブロックを用いて 20 mV·min^{-1} の電位走査速度でアノード分極曲線とカソード分極曲線を各々測定した．計測には北斗電工社製 HZ-3000 を用いた．

Fig.3-7 に分極挙動の測定結果を示す．**Fig.3-7** より，カソード分極曲線の水素発生領域において約 0.118 V·decade^{-1} の Tafel 勾配を示した．またアノード分極曲線では鉄の活性溶解を示す約 0.039 V·decade^{-1} の Tafel 勾配を示した．これらは理論値 [21]と一致する．

以上より，単極ブロックに適用したルギン管の構成により IR-free 電位の計測が可能であることが明らかとなった．したがって，同じ構造をもつ多極ブロックにおいても各々の試験片に対して IR-free 電位の測定が可能であることが示された．



(a) Cathodic polarization curve　　(b) Anodic polarization curve

Fig.3-7 Polarization curves measured in the solution with conductivity of 0.2 mS·cm^{-1}.

3.3.1.2 静水環境下における溶存酸素量の測定

多極ブロックのホリデイ・モデルに 41 日間電気防食を実施し，溶存酸素の拡散限界電流密度を求めた．電気防食においては，北斗電工社製ポテンショ・ガルバノスタット HA-501G を用いて-4 V で定電位制御を行った．この制御電位の値は，大阪ガス（株）の埋設パイプラインへ適用している外部電源方式による電気防食時の平均的な値であり IR 損を含んでいる．なお，以下に述べる定電位試験は全て同じ条件で実施した．電位測定には東邦技研社製エレクトロメーターEM-02 を用いた．また電流測定には北斗電工社製 HM-104 もしくは東邦技研社製 AM-02 の無抵抗電流計を用いた．

Fig.3-8 に対極側に最も近く，かつ腐食生成物である錆の還元反応の影響が少ない A 列試験片の通電開始から通電期間中（41 日間）における電位と電流の関係を示す．なお，試験片周囲からの溶存酸素到達の容易さが他の試験片と異なる両端部の試験片 (1,A) および (8,A) の測定値は評価対象から除外した．**Fig.3-8** において，不完全な防食状態下における錆の還元電流の影響を除くため，完全防食電位である-0.85 V[22]より卑な測定値に注目すると，静水環境におけるホリデイ・モデルでの溶存酸素の拡散限界電流密度は 10 μA·cm^{-2} 程度であった．この電流は，静水中における溶存酸素の拡散限界として妥当な値である．したがって，本研究で使用する多極ブロックを用いた実験システムは適正に作動していることが確認された．

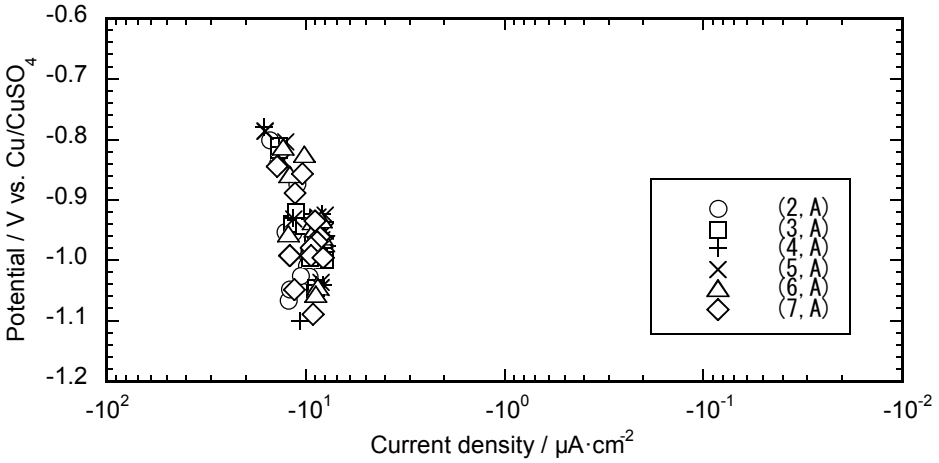


Fig.3-8 Relationship between current and potential of the Holiday model during 41 days under CP measured in six specimens in column A except for (1,A) and (8,A).

3.3.1.3 静水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価

(1) 片端開口隙間モデルにおける隙間高さの影響

隙間高さ 1 mm（通電 26 日後）と 5 mm（通電 29 日後）の片端開口隙間モデルにおける 4 行目試験片の電位と電流の分布を **Fig.3-9** に示す．中央部の試験片 (4,D) と (4,E) のカソード電流密度は隙間高さ 1 mm の場合 0.3 ～ 0.4 μA･cm^{-2}，隙間高さ 5 mm の場合 0.5 ～ 0.6 μA･cm^{-2} であった．これは隙間高さの違いにより，溶液中の溶存酸素量が異なることを示している．これらの電流密度は，**Fig.3-8** で示したホリデイ・モデルにおける溶存酸素の拡散限界電流密度 10 μA･cm^{-2} よりかなり小さく，浸漬開始後の自然腐食や電気防食によるカソード反応により隙間内部の溶存酸素が消費され，隙間内部の溶存酸素量は微量であることを示している．また，各隙間モデルの全ての試験片の電位は防食電位を達成した．通電直前の 4 行目試験片の平均電位が隙間高さ 1 mm の場合−851 mV，5 mm の場合−688 mV であったことから，隙間内部において電気防食の効果が得られていると考えられる．各モデルの実験終了時のポテンショスタットの出力電流は，隙間高さ 1 mm の場合 613 μA，5 mm の場合 1.26 mA であった．これらの結果は，隙間高さが小さいほど，より少ないカソード電流で完全防食が達成できることを示している．

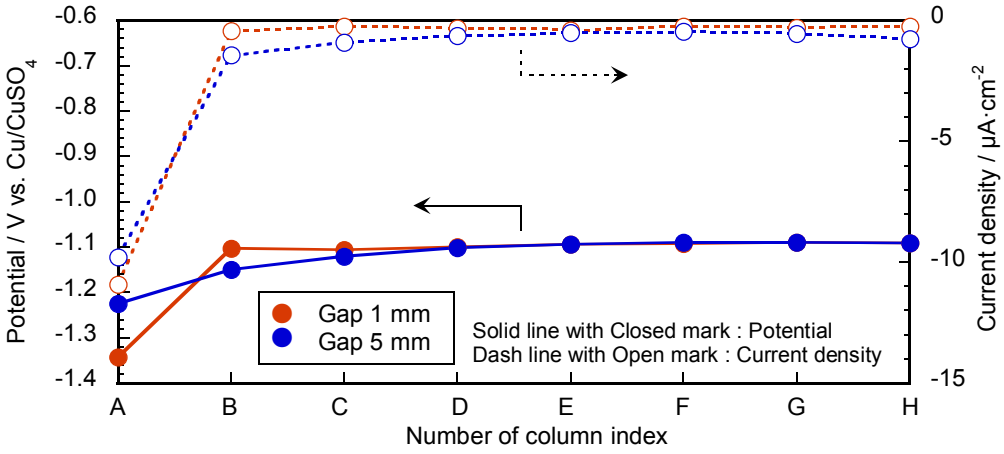


Fig.3-9 Potential and current distributions at specimens in the fourth row in two Closed Crevice models in static water. Crevice gaps were 1 mm (observed 26 days after CP onset) and 5 mm (observed 29 days after CP onset).

また各隙間モデル内の電位分布を **Fig.3-10** に示す．ここで各電位は，**Fig.3-9** の試験片 (4,A) に設置した照合電極の電位を基準として，各電極に設置した照合電極が示す電位を各位置における溶液内電位として示している．

Fig.3-10 より隙間開口部側においては大きな電位勾配を示すが，隙間高さ 1 mm における試験片 (4,B) ～ (4,H) や，隙間高さ 5 mm における試験片 (4,E) ～ (4,H) においてはほぼ平坦な電位勾配を示した．これは隙間高さ 1 mm と 5 mm の差によってカソード電流の分布に変化が生じたことを示している．実験終了時のポテンショスタットの出力電流は，前述した通り隙間高さ 5 mm の場合は 1 mm の場合に比べ約 2 倍であった．この結果と隙間高さの差による溶液抵抗の比を考えると，隙間高さの違いによる電位分布の影響は溶液抵抗よりも隙間内部の溶存酸素量の違いによるカソード反応の影響がより支配的であると考えられる．

さらにこれらの電位勾配の変化より，隙間高さ 1 mm の場合試験片 (4,A) より隙間高さの 39 倍，また隙間開口部からは隙間高さの 384 倍奥側まで防食電流が到達していることを示している．すなわち，隙間内部への防食電流の到達距離は，Peabody が記した隙間高さの 3 ～ 10 倍 [19]より奥側まで到達することが明らかとなった．

また各モデルにおいて電位勾配の変化がほとんどない部位においても防食電位を達成していることから，ごくわずかの防食電流で鋼材を防食電位まで低下させることが可能であるこが明らかとなった．

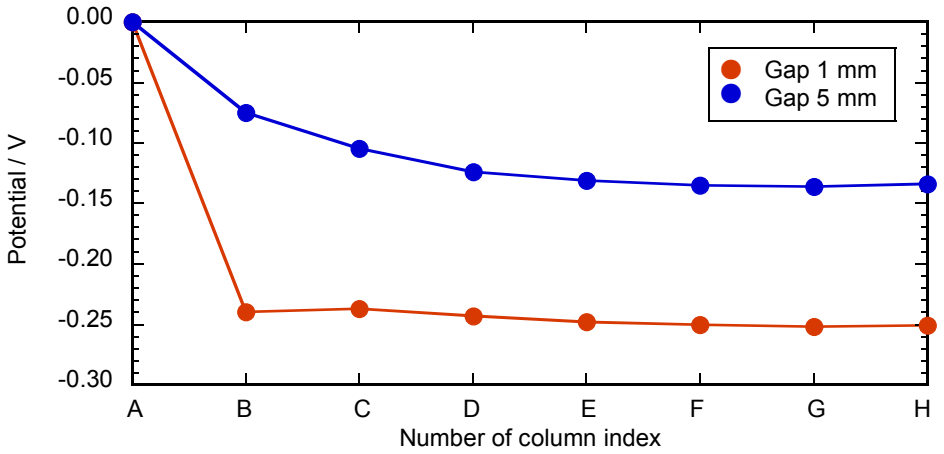


Fig.3-10 Deviation of potentials from the potential at (4,A) specimen, which is located closest to crevice opening in the multi-electrode assembly, into crevice interior along the center line for Closed Crevice models with gaps of 1 and 5 mm immersed in static water. Data are replotted from **Fig.3-9**.

(2) 隙間高さ 1 mm の両端開口隙間モデルにおける電位と電流の経時変化

隙間高さ 1 mm の両端開口隙間モデルにおける 4 行目両端部試験片 (4,A) および (4,H) と中央部付近試験片 (4,D) の電位と電流の経時変化を **Fig.3−11** に示す．電流印加から最初の 8 日経過時点までのカソード反応は溶存酸素の還元が主で，拡散限界電流密度は 0.1 ～ 0.3 μA･cm^{-2} であった．この値は前述した同じ隙間高さ 1 mm の片端開口隙間モデルとほぼ同等であり，両端開口隙間モデルの隙間内の溶存酸素量は片端開口隙間モデル内とほぼ同じことを示している．また通電 8 日経過以降の−1.06 ～ −1.24 V の電位領域では活性化分極となり，水素発生の Tafel 勾配である 0.118 V･decade^{-1} とほぼ同等の勾配を得た．したがって，この領域は水素発生状態にあるものと思われる．ただし，(4,A) および (4,H)において測定された勾配が Tafel 勾配より若干緩やかな理由としては，長期間にわたる試験のため，各測定時における試験片の表面状態や溶液の状態が異なっていることが考えられる．また，(4,D) において 13 日経過後以降測定された勾配は (4,A) および (4,H) よりも大きい．これは，27 日経過後の (4,D) の電位が試験片表面に生じた水素気泡による IR 損の影響を受けたためと思われる．

水素発生の平衡電位は pH が 12 の時，−1.024 V と計算される．実際，試験直後に測定された pH の測定は 11 ～ 12 であった．したがって，水素が発生する電位は，典型的な過電圧として 0.1 V を考慮するとおおよそ−1.1 V となる．この電位−1.1 V は，経験則から得られる電気防食下による塗膜被覆への悪影響を最小限にする値と一致する [23]．なお，本研究ではカソード電流密度が溶存酸素の還元による拡散限界電流密度よりも多い場合を「過防食」と定義する．

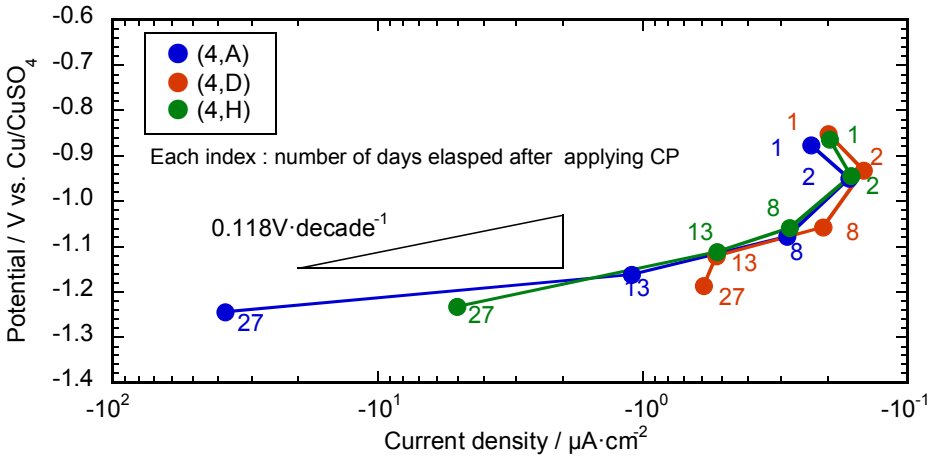


Fig.3−11 Relationship between current and potential at specimens indexed as (4,A), (4,D), and (4,H) in the Open Crevice model in static water. The crevice gap was 1 mm.

(3) 隙間高さ 1 mm における開口部位置の影響

隙間高さを 1 mm とした片端開口隙間モデルと両端開口隙間モデルの電気防食効果を比較するため，各モデルの 4 行目試験片の電位と電流の分布を **Fig.3−12** に示す．両端開口隙間モデル（通電 27 日後）の全試験片が上記 **3.3.1.3(2)**に記した水素発生電位より卑な電位となっている．一方，片端開隙間口モデル（通電 26 日後）においては全試験片が完全防食電位を保っているが，試験片 (4,A) のみが過防食状態であった．両端開口隙間モデルにおいてはその両端側より防食電流が流入している．したがって，防食電流が片端開口隙間モデルよりも多くなるため，隙間内部の溶存酸素が還元され，全体的に卑な電位になったものと考えられる．実際，ポテンショスタットの出力電流は，片端開口隙間モデルは 613 μA であるのに対し，両端開口隙間モデルは 2.05 mA であった．

以上より，隙間高さ 1 mm においては両隙間モデルとも完全防食は達成されるが，片端開口隙間モデルにおいては，より少ない防食電流で効率的に完全防食の達成が可能となることが明らかとなった．したがって，両端開口部を有する隙間構造は避けるべきであることが示された．

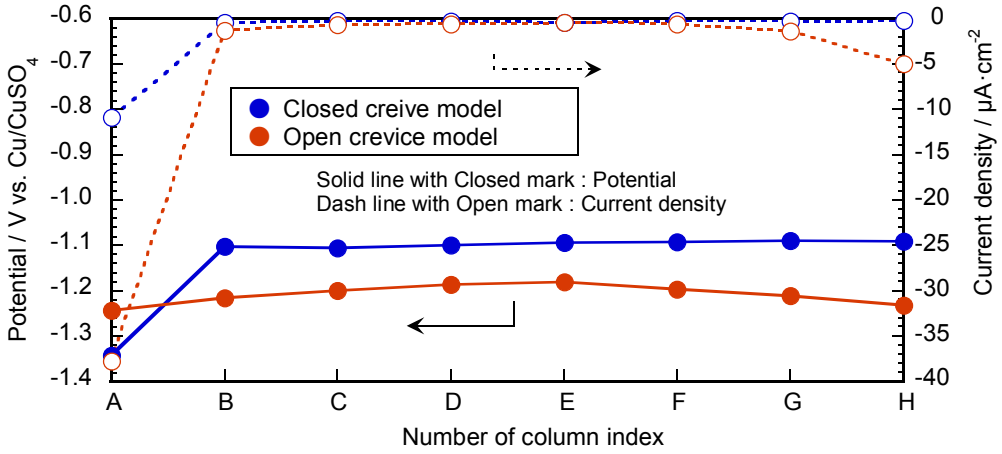


Fig.3−12 Potential and current distributions at specimens in the fourth row in Closed Crevice model (after 26 days) and Open Crevice model (after 27 days) in static water. Crevice gap was 1 mm.

3.3.1.4 流水環境下における隙間モデルへの電気防食効果の評価

(1) 隙間高さ 1 mm における流水環境の影響

静水環境での隙間高さ 1 mm の片端開口隙間モデル（通電 7 日後）と流水環境での両端開口隙間モデル（通電 5 日後）のいずれも 4 行目試験片の電位と電流の分布を **Fig.3−13** に示す．両隙間モデルにおいては全試験片が完全防食を達成しているが，流水環境の防食電流は，静水環境の 485 μA よりも多い 1.09 mA を要した．また水素発生電位より貴であり，ほぼ同じ電位を示した試験片 (4,D)を比較すると，静水環境より流水環境において多くの防食電流量を要した．すなわち，流水環境においては微量ながらも隙間内部へ一定量の溶存酸素が常時供給されるため，隙間内の溶存酸素量が静水環境よりも多くなることを意味する．

さらに，流水環境における対極より遠方側かつ下流側である試験片 (4,H) の電位は上流側試験片(4,A) より卑であるが，(4,H) の防食電流は (4,A) より少ない．この原因として以下の理由が考えられる．流水環境では溶存酸素が供給される上流側試験片においては,防食電位達成に向け電位を下げるためにはより多くのカソード電流を必要とする．一方，上流側でのカソード反応により溶存酸素が還元されるため，下流側試験片においては溶存酸素量が減少する．その結果，下流側試験片は上流側試験片に比べ，より少ないカソード電流で卑な電位になったと考えられる．

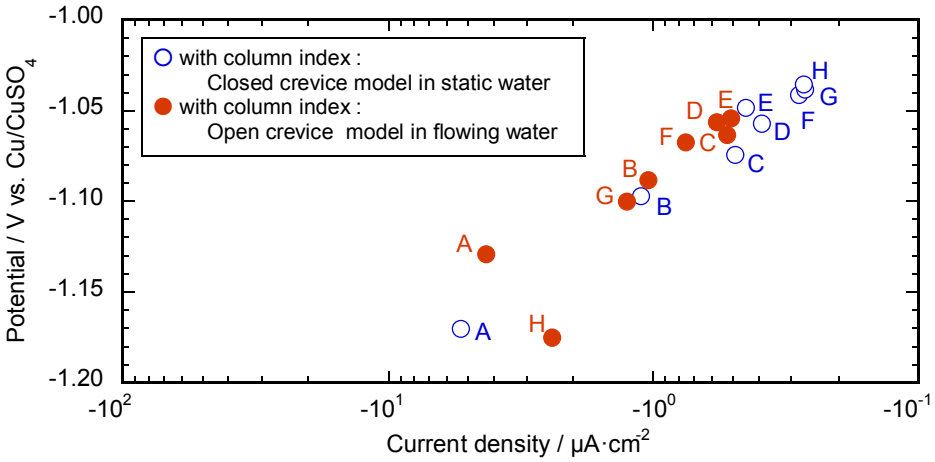


Fig.3−13 Relationship between current and potential at specimens in the fourth row of the Closed Crevice model in static water and the Open Crevice model in flowing water. Both models had gaps of 1 mm.

(2) 隙間高さ 5 mm における流水環境の影響

隙間高さ 5 mm の両端開口隙間モデルを静水環境（通電 11 日後）および流水環境（通電 9 日後）に浸漬した結果について考察する．各浸漬環境下の 5 行目試験片の電位と電流の列方向分布を **Fig.3-14** に示す．

静水環境では，全試験片が完全防食電位を達成した．また，対極に近い試験片 (5,A) は他の試験片より非常に多くの防食電流が流入しており，過防食状態となった．一方，試験片 (5,B) ～ (5,D) では，開口部に近い (5,A) での溶存酸素の消費のためより少ない防食電流で防食電位を達成した．また，試験片 (5,E) ～ (5,G) においては(5,D) より貴な電位となったが，開口部側試験片 (5,H) に向かって防食電流が増加する傾向が見られた．これは対極と反対側の(5,H) 側開口部からも防食電流の流入がありその分布に偏りが生じたためと，(5,H) 側端部からも溶存酸素が拡散により供給されているためと考えられる．

一方流水環境においては，対極設置側かつ上流側でもある試験片 (5,A) は下流側試験片 (5,H) より多くの防食電流が流入しているにもかかわらず，上記 **3.3.1.4(1)**における流水環境下の隙間高さ 1 mm モデルと異なり完全防食電位を達成していない．これは隙間高さが 5 mm と大きく，流水環境では溶存酸素の供給量が静水環境より多いためと考えられる．すなわち，隙間高さが大きくなると，溶存酸素の供給量が電気防食による還元量に比べて多くなり，あたかもホリデイ･モデルに近い状況になるものと考えられる．溶存酸素が十分に供給されるホリデイ・モデルにおける溶存酸素の拡散限界電流密度は上記 **3.3.1.2** より 10 $\mu A \cdot cm^{-2}$ 前後であり，これより多くの防食電流が流入しないと電位が下がらないことを意味する．実際，試験片 (5,A) の防食電流は 7.6 $\mu A \cdot cm^{-2}$ と少なく，電位が下がらない結果と一致する．

以上より，流水環境においては隙間高さが大きくなると溶存酸素の供給量が多くなり，隙間内部の試験片において完全防食達成が困難となる場合が生じる結果を得た．

また，試験片 (5,B) ～ (5,E) においてはアノード電流が観測された．これは，大部分の防食電流が試験片 (5,A) における溶存酸素の還元に費やされるため， (5,B) ～ (5,E) においては電気防食効果が得られ難い．そのためこれらの試験片においては，各試験片における電位と溶存酸素量が異なるため鉄のアノード溶解電流が酸素還元電流を上回る状況が生じ，アノード電流が計測されたものと考えられる．このようなアノード電流は，他の試験片においても確認された．

一方，流水出口側である試験片 (5,H) においては 10 μA･cm^{-2} より少ないカソード電流で完全防食電位を達成している．これは，(5,A) ～ (5,G) の試験片で溶存酸素が消費されるため，(5,H) 近傍は溶存酸素が非常に少ない環境となっており，そのため少ないカソード電流でも電位が卑となり完全防食を達成したものと考えられる．これは，上記 **3.3.1.4(1)**の流水環境下における隙間高さ 1 mm モデルの実験結果とも一致する．

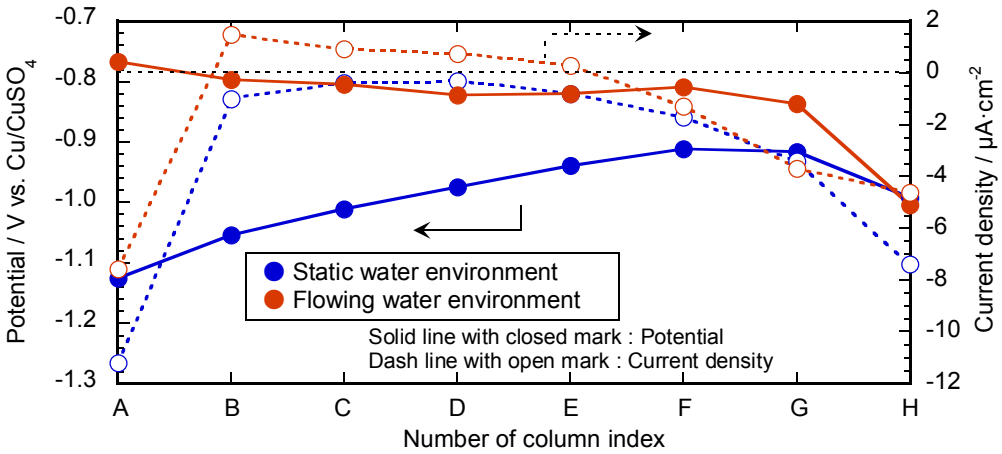


Fig.3−14 Potential and current distributions at specimens in the fifth row of two Open crevice models with a 5 mm gap immersed in static water for 11 days and in flowing water for 9 days.

3.3.2 実地での防食評価結果

3.3.2.1 埋設実験による電気防食効果の評価結果

Table 3−3 および **Table 3−4** に埋設 7.2 年経過後試験ユニット掘上げ時における掘削孔内の地下水と土壌の分析結果をそれぞれ示す．掘削直後の各試験片の pH は，電気防食実施モデルにおいては 11 ～ 12 を示し，電気防食未実施モデルにおいては 6 ～ 7 を示した．

埋設した全モデルにおける電位の経時変化を **Fig.3−15** に示す．また電気防食を施したモデルの電位と電流の経時変化を **Fig.3−16** に示す．

Fig.3−15 より，電気防食を実施したモデルは全て防食電位を達成している．電気防食下の隙間モデルにおいて，その両端開口部側端部の試験片 2 個は中央側残り 3 個の試験片より卑な電位を示す傾向を得た．この電位分布の傾向と隙間内部の防食効果については，上記 **3.3.1.3(3)**の水溶液環境下での両端開口隙間モデルの実験結果と完全に一致する．

また，**Fig.3-16** より電気防食下のホリデイ・モデルと隙間モデルを比較すると，隙間モデルに電気防食を施した場合，時間の経過とともに土中であってもごくわずかな防食電流で十分な電気防食効果を得られることが明らかとなった．

一方，**Fig.3-15** の自然状態にある電気防食未実施の隙間モデルにおいて，両端を除く中央側 3 個の試験片の電位は時間の経過とともに両端の 2 個の試験片とほぼ同じ電位もしくは卑な電位を示した．これは，自然状態にある隙間内においては，溶存酸素が供給されやすい両端部の試験片に比べ隙間中央部の試験片は隙間内部の自然腐食による溶存酸素の還元により溶存酸素量が少なく，電位が卑化したことを示す．また自然状態の隙間モデルにおける電位は，時間の経過とともに自然状態にあるホリデイ・モデルよりも卑な値となった．この結果は，上述した自然状態にある隙間内部において両端より供給される溶存酸素量より，自然腐食に伴う還元反応による溶存酸素の消費量が多いことを示している．

Table3-5 に各試験片の重量減少量および最大局部腐食深さからの平均進展速度を示す．

Table3-5 より，電気防食下のモデルの試験片においてその腐食速度は 0.01 mm·year^{-1} よりも小さく，完全防食を達成する結果を得た．したがって，埋設された隙間高さ 1 mm の両端開口モデルにおいて，電気防食は十分有効であることが示された．さらに，自然状態である電気防食未実施のモデルを比較すると，隙間モデルの平均進展速度はホリデイ・モデルの 37 ～ 38 % に減少していた．これは，自然状態の隙間モデルにおいては，隙間内部の自然腐食により溶存酸素が減少したことを示しており，**Fig.3-15** における自然状態のホリデイ・モデルと隙間モデルにおける電位の関係と一致する結果を得た．

Table 3-3 Analysis of underground water in the field.

pH (at 298 K)	7.39	NO_3^- (mg·l^{-1})	0.5	Mg (mg·l^{-1})	17
Specific conductivity (mS·cm^{-1} at 298 K)	0.36	PO_4^{3-} (mg·l^{-1})	<0.1	Al (mg·l^{-1})	1.2
		SO_4^{2-} (mg·l^{-1})	48	P (mg·l^{-1})	<0.1
Cl^- (mg·l^{-1})	17	Na^+ (mg·l^{-1})	26	Ca (mg·l^{-1})	49
NO_2^- (mg·l^{-1})	<0.1	K^+ (mg·l^{-1})	3.5	Fe (mg·l^{-1})	1.2

Table 3−4 Analysis of soil around the test model.

pH (at 298 K)	6.59	Extracted water	
Specific electric conductivity ($mS \cdot cm^{-1}$ at 298 K)	0.18	Cl^- ($mmol \cdot kg\text{-}soil^{-1}$)	0.02
		SO_4^{2-} ($mmol \cdot kg\text{-}soil^{-1}$)	0.32
Water content (mass%)	9.3	Na^+ ($mmol \cdot kg\text{-}soil^{-1}$)	4.2
Fine-grain fraction (mass%)	14		

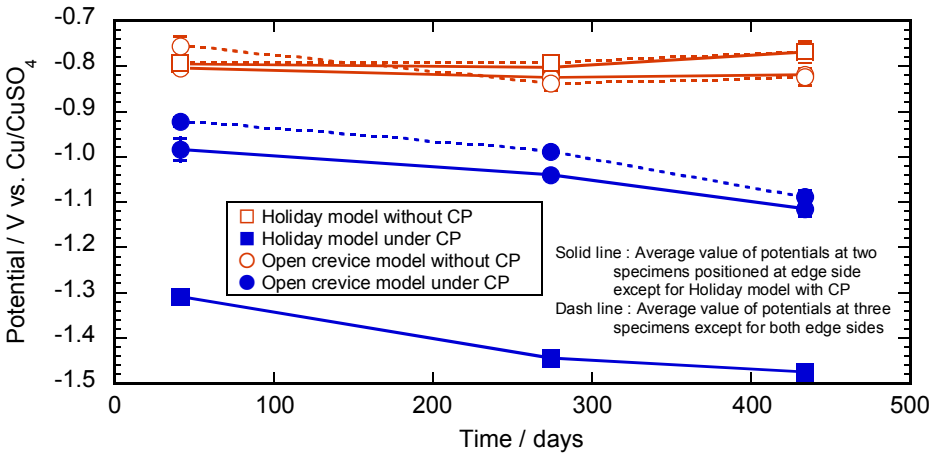


Fig.3−15 Changes in potential with time for all buried models with and without CP. Error bars indicate the standard deviation of potentials measured for multiple electrodes in each model.

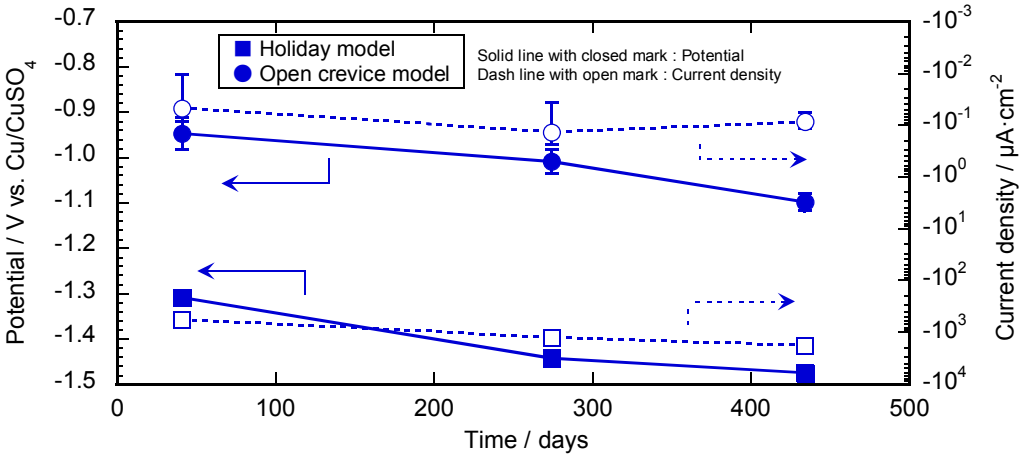


Fig.3−16 Changes in potential and current with time for the Holiday model and for the Open Crevice model (crevice gap: 1 mm). CP was applied to both models. Error bars indicate the standard deviation of five disk specimens in each model.

Table 3−5 Averaged corrosion rate in the field experiment. (mm·year^{-1})

Experimental model in the field		Average corrosion rate calculated by weight loss		Average corrosion rate calculated by maximum depth of corrosion	
		465 days	2367 days	465 days	2367 days
Without CP	Holiday model	0.009	0.019	0.056	0.055
	Open crevice model	0.003	0.007	0.013	0.021
Under CP	Holiday model	0.0002	0.001	0.009	0.004
	Open crevice model	0.001	0.001	0.012	0.005

3.3.3 まとめ

実験室での静水環境において，各隙間モデルは完全防食を達成した．一方，流水環境においては隙間高さが小さい（1 mm）場合完全防食を達成するが，隙間高さが大きくなる（5 mm）と隙間内部への溶存酸素の供給量が多くなるため電気防食効果を得難い結果となった．また，実地で実施した 7.2 年におよぶ埋設試験においては電気防食効果を十分に得ることができ，隙間内部は完全防食を達成した．

これらの結果より，今回の実地試験では隙間高さが 1 mm であることから地下水による流速の影響下にあった場合でも，実験室での流水試験結果と一致する．

さらにこの実地試験の結果から，Peabody が述べる「電気遮蔽」[19]による影響は見られず，隙間開口部より隙間高さの 30 倍以上の隙間内奥まで十分な電気防食効果が得られた．これは，Peabody の「電気遮蔽」が隙間内における電気回路抵抗に起因した防食電流の分布のみによって隙間内の防食効果の有無が決定されるとしており，隙間内における自然腐食やごくわずかかの防食電流による溶存酸素の消費による電位の卑化等の電気化学反応を考慮していないためと考えられる．また隙間内部の溶存酸素が消費されるには時間を要するため，短時間での評価は誤った検討結果を得ることも考えられる．

なお，今回の評価は大阪ガス（株）供給エリアの平均的な土壌の比導電率である約 20 mS・m^{-1} を用いて実験室での基礎検討を実施したが，比導電率がより高い場合や低い場合の長大な隙間内部における電気防食効果の評価や実地での埋設鋼構造物直下に沿って流れる地下水の流速の実測値を反映した評価，および実地における隙間内部での溶存酸素量の測定については今後の検討課題である．

3.4 結言

埋設鋼管の現地溶接部には土壌による腐食を防ぐため，現地塗覆装に加え通常長い絶縁保護シート等による被覆が施される．本章においては，これらの塗覆装と絶縁保護シートが剥離した場合に生じる長大な隙間内部の裸鋼面への電気防食効果について，実験室および実地での試験評価を行い，以下の結果を得た．

(1) 各試験極に設けた貫通孔を通じて導くルギン管により，正確な IR-free 電位が測定可能であることを明らかにした．

(2) 実験室での静水環境に浸漬した各隙間モデルの試験極の電位は，電気防食開始後時間の経過とともに卑となり，ごくわずかな防食電流で防食電位を達成した．これは，外部からの長大な隙間内部への溶存酸素の拡散速度よりもカソード反応による溶存酸素の還元速度が大きいため，隙間内の溶存酸素が非常に少なくなっていることを示している．

(3) 両端に開口部を有する隙間内部の電気防食効果を得るためにはより多くの防食電流が必要であり過防食の危険性を生じるため，両端開口部を有する隙間構造は避けるべきであることを実験により明らかにした．

(4) 実験室で流水環境下での両端部が開口部である隙間モデルに電気防食を実施すると，隙間高さが小さいと隙間内の全試験極で電気防食効果を得たが，隙間高さが大きいと大部分の試験極でアノード電流が観察され，電気防食効果が得られなかった．これは，流れとともに隙間へ断続的に供給される溶存酸素の還元によって上流側試験極では防食電流が消費され，不十分な電気防食下で溶存酸素の還元電流を超過したアノード電流が試験極で観察されたためである．

(5) 7.2 年間の実地試験では，隙間構造の有無に関係なく電気防食は十分な効果を得た．さらに，電気防食未実施の場合，隙間内部の腐食速度は隙間構造を有しない裸鋼材の腐食速度に比べ 37 ～ 38%であった．これは隙間内部の溶存酸素が自然腐食によって還元されたためである．

3.5 参考文献

1) J.I. Waheed, Materials Performance, **49** (10), 26 (2010).

2) R. Norsworthy, Oil & Gas Journal, **108** (Sep.6), 134 (2010).

3) F.M. Song, Corrosion, **66** (3), 035005 (2010).

4) L.A. Bash, Pipeline and Gas Journal, **238** (3), 52 (2011).

5) R.R. Fessler, A.J. Markworth and R.N. Parkins, CORROSION-82, Paper No.118 (1982).

6) A.C. Toncre and N. Ahmad, CORROSION-78, Paper No.161 (1978).

7) A.C. Toncre and N. Ahmad, Materials Performance, **19** (6), 39 (1980).

8) R.R. Fessler, A.J. Markworth and R.N. Parkins, Corrosion, **39** (1), 20 (1983).

9) A. Turnbull and A.T. May, Materials Performance, **22** (10), 34 (1983).

10) J.J. Perdomo and I. Song, Corrosion Science, **42** (8), 1389 (2000).

11) P.F. Lara and E. Klechka, Materials Performance, **38** (6), 30 (1999).

12) M. Yan, J. Wang, E. Hau and W. Ke, Corrosion Science, **50** (5), 1331 (2008).

13) X. Campaignolle, M. Meyer, F. Bernard, S. Karcher and S. Gastaud, CORROSION 2004, Paper No.04036 (2004).

14) D. Melot, G. Paugam and M. Roche, Journal of Protecive Coatings & Linings, **26** (19), 18 (2009).

15) F. Gan, Z.-W. Sun, G. Sabde and D.-T. Chin, Corrosion, **50** (10), 804 (1994).

16) R. Brousseau and S. Qian, Corrosion, **50** (12), 907 (1994).

17) J.A. Beavers and N.G. Thompson, Materials Performance, **36** (4), 13 (1997).

18) J.J. Perdomo, M.E. Chabica and I. Song, Corrosion Science, **43** (3), 515 (2001).

19) A.W. Peabody, “Peabody's Control of Pipeline Corrosion Second edition”, pp.33-34 (2001), NACE International, Houston.

20) 土質工学会編, “土質工学ハンドブック 1982 年版”, pp.65-66 (1982)（社）土質工学会.

21) J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, “Modern Electrochemistry Vol.2”, p.1081 (1970) Plenum Press, New York.

22) “Cathodic Protection Criteria - A Literature Survey”, p.5 (1989) NACE, Houston.

23) A.W. Peabody, “Peabody's Control of Pipeline Corrosion Second edition”, p.28 (2001) NACE International, Houston.

第 4 章　埋設鋼構造物への電気防食適用時における干渉と対策

第 **3** 章では，埋設鋼構造物に施したライニング材とそれを覆う絶縁保護シートの剥離により，長大な隙間内部に生じた裸鋼面への電気防食効果について検討した．しかし，電気防食を施した際，その防食電流が防食対象外の鋼構造物へ腐食影響（以下「干渉」という）を及ぼす場合がある．本章では，高温高圧水を供給する地域冷暖房システムの埋設鋼管部へ電気防食を施した時に生じた干渉問題とその対策について検討した結果について述べる．さらに 14 年間対策を施した実機から配管を取出し，長期にわたる防食効果について検討した結果について述べる．

4.1 緒言

大阪府千里中央地区において国内初の地域冷暖房システムが 1970 年に導入されて 45 年以上が経過した．

地域冷暖房システムにおける温熱供給には，一般的に圧力配管用炭素鋼である JIS G 3454 規定の STPG 製配管を用いる．この STPG 製配管に 373 K 以上の高温水を 0.6 ～ 1.8 MPa で圧送し，顧客先サブステーション内で熱交換を行い熱供給を実施している．

この熱供給管は，地中埋設部において主に二重管構造となっており，二重管の鞘管外面を土壌腐食から守るため近年電気防食が導入されつつある．

電気防食の方法としては，マグネシウムを用いた犠牲陽極方式や直流電源装置を用いた外部電源方式が採用されている．また，電気防食範囲を限定するため鉄筋コンクリート建造物手前で絶縁継手が用いられている．

しかしながら，二重管の鞘管と熱供給管本管は電気的に導通している場合が多い．そのため電気防食を適用すると，鉄筋コンクリート建造物内の熱供給管に流入した防食電流が,高温高圧水の導電性のため絶縁継手部手前の管内面において溶液中へ一旦流出(ジャンピング）して防食設備に戻ろうとするため，管内面の腐食が懸念される [1),2)].

このようなジャンピング電流（以下「干渉電流」という）を抑えるため水道管等においては樹脂による内面絶縁コーティングされた配管や樹脂管が一般的に挿入される [1),3)～5)].

しかし，このような配管に用いられる樹脂の長期耐熱温度は，実用上高々358 K 程度である [6)].

また，テフロンに代表されるフッ素系樹脂においても高温高圧環境下における膨れや剥離による閉塞，フランジ圧着面でのクリープ現象による漏水の危険性が考えられる．

したがって，これらの樹脂を用いた対策は本研究が対象とする 373 K 以上の高温高圧水環境において長期間（例えば 30 年以上）の継続使用は困難と思われる．

また高温高圧水中での干渉電流の抑制による腐食対策法についてはほとんど検討されていないのが実情である．

そこで本章では，高温高圧水中における干渉電流による腐食対策法について検討した．

4.2 干渉電流発生メカニズム

熱供給管やプラント機器は，コンクリート建造物やプラント基礎等に用いられるコンクリート中の鉄筋と接触している場合が多い．この場合，熱供給管埋設部を外部電源方式により電気防食するとコンクリート中の鉄筋まで防食対象に入るため，管への防食効果が小さくなる可能性がある．

そこで，一般的に絶縁継手の導入が行われている．このとき，熱供給管内は水処理剤が投入された導電性の液体である場合が多い．そのため，鉄筋を通じて管体に流入した防食電流の一部が絶縁継手部手前の管内面において流体中へ流出する（干渉現象）．そして再び絶縁継手後方の管内面に流入して外部電源装置に戻ろうとする（**Fig.4-1**）．

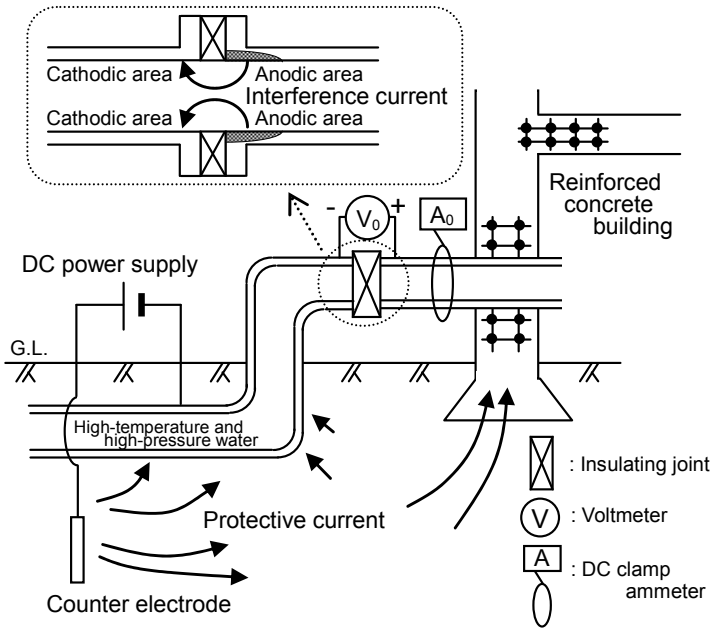


Fig.4-1 Schematic diagram of interference corrosion on inner surface of high-temperature and high-pressure water pipeline.

干渉電流を生じる絶縁フランジ部における電位差（以下「絶縁間電位差」という）は，電気防食されている埋設管の電位と鉄筋と接触している配管の電位との差に防食電流に起因する土壌の電圧降下分を含んだものと考えられる．

この絶縁間電位差を起電力とし，干渉電流が発生すると考えられる．

4.3 干渉電流対策法の検討とその結果

4.3.1 実験方法

先に述べたように水道水等における干渉電流対策としては樹脂を用いた内面絶縁コーティング短管等の挿入がなされている．

しかしながら，373 K 以上での熱供給管において長期にわたり継続使用されている実績はほとんどない．

そこで，本研究においては安定な不動態皮膜を有する耐食性金属材料を用いた短管（以下「耐食性金属短管」という）に注目した．

すなわち，安定な不動態領域にある金属配管から流出する電流はわずかな不動態保持電流のみである．このような耐食性金属短管の両端を絶縁された状態で挿入する場合，その短管に流出入する電流はバランスする必要があるため，その金属短管に流入する電流も抑制される．したがって，このような耐食性金属短管はあたかも内面絶縁コーティング管に近い挙動を示すことが期待される．

そこで，このような耐食性金属短管の両端を絶縁フランジとして既存の STPG 製配管ラインに挿入することを考えた．本手法を用いることにより，STPG 製配管から流出する干渉電流は耐食性金属短管を経由するよりも，溶液中を多く流れることになる（**Fig.4-2**）．したがって，溶液抵抗により干渉電流を抑制することが可能となる．

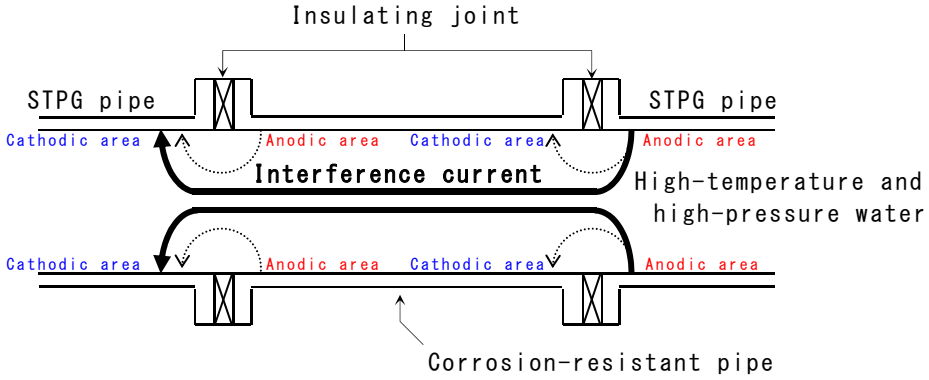


Fig.4-2 Effect of reducing interference current with a corrosion-resistant pipe.

本対策方法において，両端を絶縁フランジとした短管本体に干渉電流の一部が流出入する理由について電気化学的に説明を加える．

例えば，SPTG 製配管内の溶液中を電流が右から左へ流れる場合を考える．この場合，短管内の溶液中には,溶液抵抗のため溶液内に左下がりの電位勾配が生じる.そのため，仮想的には短管内の右端は左端より相対的に電位が高くなると考えられる．実際には，短管内は右端も左端も電気的には短絡されているため，短管内の金属部では電流が右端から左端に向かって流れることになる．その後，左端から溶液中に電流が流出し（アノード部)，溶液中を今度は逆に左端から右端に向かって電流が流れる．そして右端部において，溶液中から金属部に電流が流入（カソード部）して，閉回路が形成される．したがって，溶液中の電位勾配は，この短管内の電池電流によって，一部打ち消されることになる．それは，あたかも右から左への干渉電流の一部が短管の右端から短管内に流入し，左端から流出しているかのように考えることもできる（**Fig.4-2**)．

そこで，本対策のように不動態被膜をもった耐食性金属短管を用いることによって，短管の左端からのアノード電流を抑えることができる．その結果として，右端でのカソード電流も抑えられるため，全体として，内面絶縁コーティング短管のようにふるまうことが期待できる．

以上の考えをもとに，耐食性金属材料で製作した短管を内面絶縁コーティング短管の代わりとして挿入し，干渉電流を抑制する方法を検討した．

また，抑制された軽微な干渉電流の流出による STPG 製配管の腐食生成物等により，アノードとなる STPG 製配管と耐食性金属短管との短絡が考えられる．

さらに，機械設備工事共通仕様書等では水道水等において絶縁継手の長さは，許容腐食量からの計算によらない場合「長さ 500 mm 以上かつ管径の 6 倍以上とする」と記載されている [7)]．

しかしながら，このような溶液抵抗から導出される必要短管長さをスペースの関係上設置できないことも考えられる．そのため，短管の両端絶縁のうちアノードとなる STPG 製配管側の絶縁継手を意図的に短絡して干渉電流をすべて耐食性金属短管から流出させる方法についても検討した．

このように本来アノードとなる STPG 製配管と耐食性金属短管を短絡させた場合，耐食性金属短管とカソードとなる STPG 製配管との間に全絶縁間電位差が負荷されることとなる．

なお，耐食金属材料としてオーステナイト系ステンレス鋼である SUS316L およびチタン（JIS 2 種）を対象に検討した．また比較用として STPG 製短管および SS400 製試験片も用いた．実験に供した試験材料の化学組成を **Table 4−1** に示す．

一つの現場として，供給温度 378 ～ 408 K，供給圧力 0.49 ～ 0.69 MPa の高温高圧水で熱供給を行っている地域冷暖房地区を対象に実施した評価方法について述べる．

本地域冷暖房地区の高温高圧水には脱酸素剤であるヒドラジンの他，重合リン酸系清缶剤等が投入されている．高温高圧水の分析結果を **Table 4−2** に示す．

高温高圧水には脱酸素剤が投入されていることから，オートクレーブを用いたバッチ式の試験では脱酸素剤の消費により腐食挙動が実機と異なる可能性が考えられた．

そのため，脱酸素剤が常時供給される実プラント内に実験用配管を仮設し，評価を実施した．なお，溶液の比導電率のみオートクレーブを用いて測定した．

Table 4−1 Chemical composition of materials tested.(mass%)

	Pipe materials			Specimen materials		
	STPG	SUS316L	Titanium	SS400	SUS316L	Titanium
C	0.06	0.030	−	0.14	0.020	−
Si	0.21	0.40	−	0.09	0.72	−
Mn	0.26	1.66	−	0.26	0.93	−
P	0.018	0.037	−	0.013	0.042	−
S	0.003	0.004	−	0.003	0.009	−
Ni	−	12.18	−	−	12.12	−
Cr	−	16.60	−	−	17.61	−
Mo	−	2.20	−	−	2.20	−
H	−	−	0.0011	−	−	0.0026
O	−	−	0.080	−	−	0.080
N	−	−	0.004	−	−	0.004
Fe	Bal.	Bal.	0.039	Bal.	Bal.	0.046
Ti	−	−	Bal.	−	−	Bal.

Table 4−2 Analysis of water in the field.

Specific conductivity ($mS \cdot cm^{-1}$ at 298K)	0.25	Na^{+} ($mg \cdot l^{-1}$)	34
pH (at 289K)	8.08	Mg^{2+} ($mg \cdot l^{-1}$)	<0.2
Cl^{-} ($mg \cdot l^{-1}$)	13	K^{+} ($mg \cdot l^{-1}$)	0.7
Br^{-} ($mg \cdot l^{-1}$)	<0.2	S ($mg \cdot l^{-1}$)	5.2
NO_2^{-} ($mg \cdot l^{-1}$)	<0.2	P ($mg \cdot l^{-1}$)	7.7
NO_3^{-} ($mg \cdot l^{-1}$)	<0.2	Ca ($mg \cdot l^{-1}$)	0.06
PO_4^{3-} ($mg \cdot l^{-1}$)	20	Fe ($mg \cdot l^{-1}$)	0.95
SO_4^{2-} ($mg \cdot l^{-1}$)	13	Cu ($mg \cdot l^{-1}$)	1.1
N_2H_4 ($mg \cdot l^{-1}$)	0.01	Si ($mg \cdot l^{-1}$)	2.4

4.3.1.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定

テフロンコーティングを施した容量 1050 ml の SUS316L 製オートクレーブに，さらにテフロンカップを挿入し，現場採取溶液（約 700 ml）を投入した．

東亜電波工業社製高温用 Conducta を使用しマントルヒーターによって常温から 413 K まで昇温し比導電率を測定した．

4.3.1.2 実機での分極挙動の測定

実配管内に設置した T 字配管において分極挙動の測定を実施した（**Fig.4−3**）．

照合電極として東伸工業社製圧力平衡型銀・塩化銀照合電極（KCl 飽和）を用いた（以下電位は全て銀・塩化銀（KCl 飽和）基準で示す）．また対極には $25^{W}\times25^{L}\times0.1^{t}$ mm の白金平板を用いた．試験極には SS400，SUS316L およびチタン（JIS 2 種）製の試験片を用いた．各試験極は $15^{W}\times15^{L}\times3^{t}$ mm の平板であり，片面のみを試験面とした（供試面積 2.25 cm^2）．なお，試験面は#800 までの湿式研磨を実施し，試験面以外は全てシリコン樹脂でコーティングした．

試験極は，現場溶液中に 24 時間自然浸漬後，20 $mV\cdot min^{-1}$ の電位走査速度で分極を実施した．

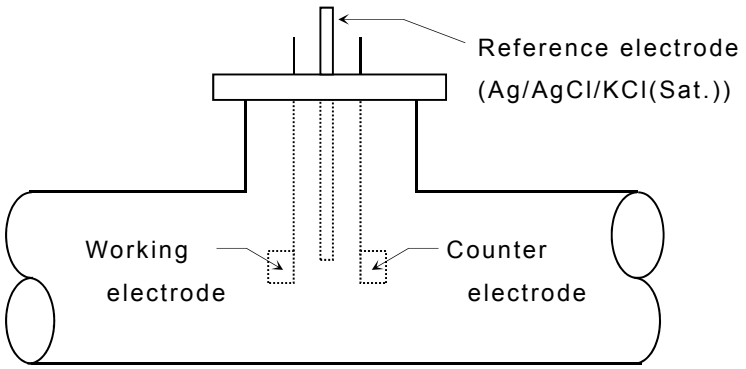


Fig.4−3 A test apparatus utilizing a tee.

4.3.1.3 実験用配管を用いた定電圧・定電流試験

実ラインにおいて熱供給管の往き管と還り管との間にバイパス配管を設けた．その中に実験用配管を挿入して定電圧および定電流を印加する試験を実施した．

実験用配管は圧力配管用炭素鋼である JIS G 3454 規定の STPG370(以下 SPTG という)製配管を用いた．配管内径は 104.5 mm である．なお，試験後の腐食深さ測定を容易にするため，配管内面については#400 までの湿式研磨を実施した．

(1) 印加電圧と干渉電流の関係

Fig.4-4 の配管構成において絶縁間電位差と干渉電流量の関係を求めた．実験は図に示すように直流電源を用いて定電圧を段階的に印加した．各印加電圧を 5 分間保持した後，干渉電流量を記録し，次の電圧設定を行う方法を繰返した．

試験には， STPG 製配管での 1 ヶ所絶縁タイプ，2 ヶ所絶縁タイプ（STPG 製，SUS316L 製，チタン(JIS 2 種)製の各短管)を用いた．また耐食性金属短管の比較用として SUS316L 製短管内面にテフロンコーティング（膜厚約 500 μm）を実施した内面絶縁コーティング短管の評価も併せて行った．なお，理論計算上，干渉電流の到達距離は直径の 5 ～ 10 倍[4] であることから，各短管長は 50 cm とし，その両端は絶縁継手とした．また，干渉電流量を正確に測定するため，電流測定用絶縁継手を配管構成内に設けた．この電流測定用絶縁継手を介して無抵抗電流計により測定される電流を干渉電流とした．また直流電源装置の「＋側」接続部より配管および絶縁継手を介して「－側」接続部へ干渉電流が流れる向きを「正」となるように干渉電流の測定を実施した．

直流電圧の印加には菊水電子工業社製 PMC18-1A，電流測定には北斗電工社製無抵抗電流計 HM-104（入力インピーダンス 0.1 ～ 1 Ω)，絶縁間電位差測定には日置電機社製 3253 デジタルテスター（入力インピーダンス 11 MΩ）を用いた．

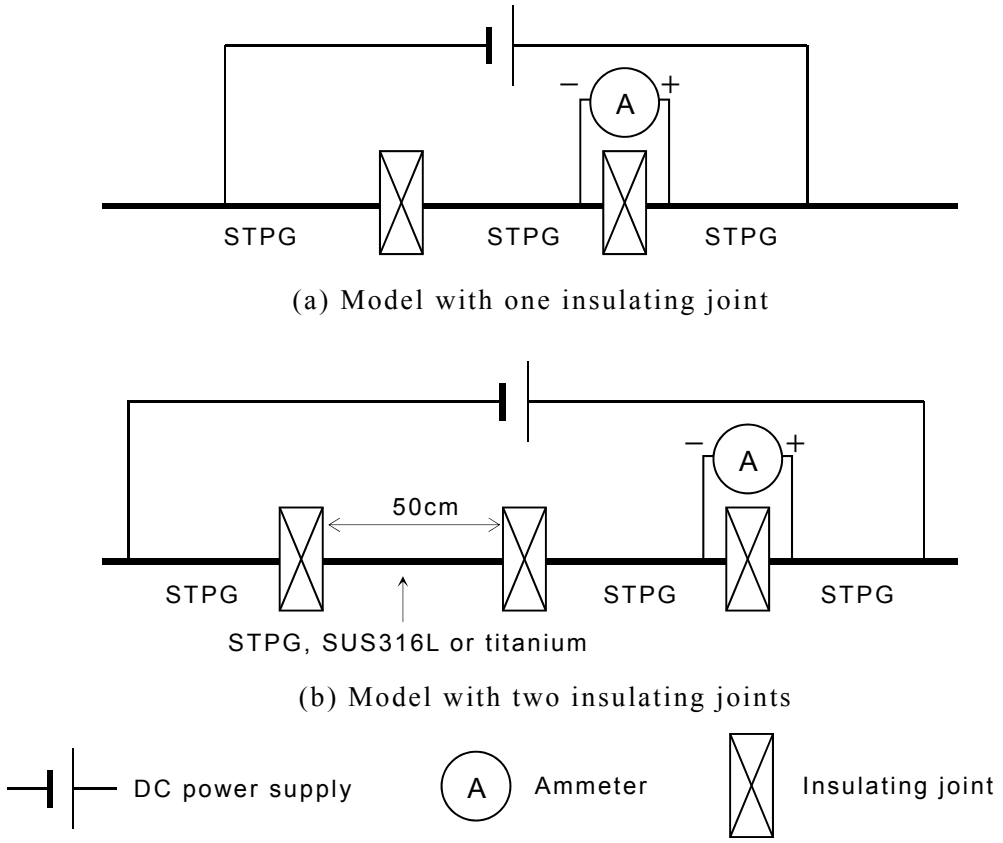


Fig.4−4 Pipeline construction to estimate the relationship between power supply voltage and interference current.

(2) 長期定電圧・定電流印加試験

上記 **4.3.1.3(1)**と同様の配管構成を用いて実験用配管での各種定電圧・定電流試験を 1～ 3 ヶ月の長期間実施した.

試験後，耐食性金属短管でアノードとなる短管内面およびその部位のフランジ面の外観観察を行った．また，干渉電流が流出するアノード側 STPG 製短管においては酸洗浄後，レーザー顕微鏡を用いて腐食深さを測定した.

4.3.1.4 実機での試験片定電圧試験

耐食性金属短管から全干渉電流を流出させる場合を想定し，実配管内に設置した T 字配管（上記 **4.3.1.2** 参照）においてチタン製試験片を用いた定電圧試験を実施し，印加電圧と干渉電流量の関係を求めた．

アノード極としてチタン（JIS 2 種）を用い，カソード極には SS400 材を用いた．各試験極は $15^{W}\times15^{L}\times3^{t}$ mm の平板を用い両面を試験面とした（供試面積 6.21 cm^2）．なお，試験面については#800 までの湿式研磨を実施した．

試験として，自然浸漬状態から 2200 mV まで段階的に電圧を印加した．各定電圧保持時間は 1 時間とし，次の電圧設定を行う直前に，干渉電流量と各試験片の電位を銀・塩化銀照合電極（KCl 飽和）を用いて測定した．

4.3.1.5 実機での異種金属によるマクロセル腐食試験

チタン（JIS 2 種）製短管から干渉電流を流出させる場合，STPG 製配管と意図的に短絡させる．このとき生じる異種金属によるマクロセル腐食試験を実施した．なお，試験は，試験片および短管を用いた評価を各々実施した．

試験片を用いた評価では，T 字配管（上記 **4.3.1.2** 参照）を用いて上記 **4.3.1.4** と同寸法のチタン製試験片および SS400 製試験片を短絡し 84 日間保持した．試験期間中，異種金属によるマクロセル電流と各試験片の電位を測定した．試験片の電位測定は，短絡状態から開放状態にし，各電位が比較的安定した 10 分後に行なった．また，試験終了後試験片を取り出しその外観観察を実施した．

配管を用いた評価においては，チタン製短管と STPG 製配管を短絡し，その短絡電流（ガルバニック電流）を測定した（**Fig.4−5**）．

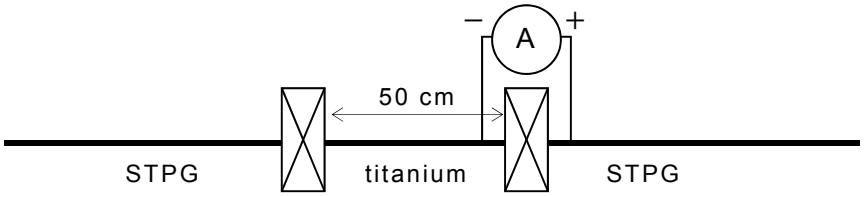


Fig.4−5 Pipeline construction to estimate the galvanic current between titanium pipe and STPG pipe.

4.3.1.6 実機でのチタン製短管全電圧負荷試験

チタン製短管と STPG 製配管を短絡した構成において直流印加電圧を現場で事前測定された最高の電位差である 1500 mV に設定し，28 日間定電圧を保持した（**Fig.4-6**）.

実験期間中，干渉電流量の経時変化を測定した.

また，試験最終日に設定電圧を 1500 mV から 1400 mV，1200 mV，900 mV，700 mV，500 mV まで段階的に減少させた. 各設定電圧において 10 分保持後の I_1 および I_2 における電流測定を実施した後，カレントイタラプタ法による電流測定を行った. カレントインタラプタ法においては，北斗電工社製無抵抗電流計 HM-104 の電圧出力端子に日置電機社製 8835 メモリハイコーダーを接続して測定を実施した.

試験後チタン製短管およびそれと短絡した STPG 製配管の内面およびチタン製短管でのアノード部となるフランジ面の外観観察を実施した.

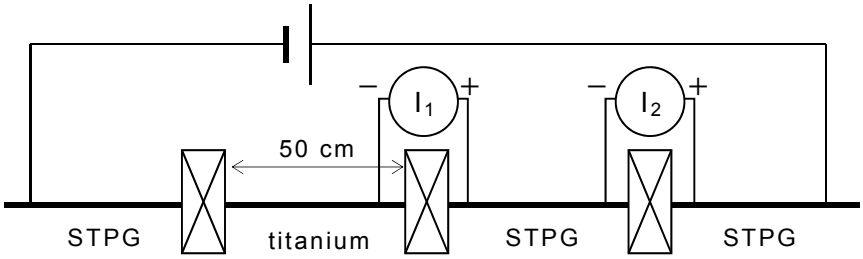


Fig.4-6 Pipeline construction to estimate the relationship between power supply voltage and interference current under the joint between the titanium pipe and STPG pipe.

4.3.1.7 実機での本対策法の検証

1976 年より熱供給を開始している本対象地区内 7 箇所においてチタン製短管を用いた対策施工を実施した. ただし，施工スペースの関係上，配管径の 3 ～ 5 倍の短管長のチタン製短管を設置した.

対策前後の干渉電流量を測定した.

4.3.2 結果および考察

4.3.2.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定結果

溶液温度と比導電率との関係を **Fig.4-7** に示す．**Fig.4-7** より，溶液温度が高いほど比導電率が高くなる傾向が明らかとなった．

対象地区における熱供給温度より，その比導電率は 0.82 ～ 0.68 mS･cm^{-1} であり，比較的溶液抵抗が小さく，干渉電流が流れ易い環境であることが判明した．

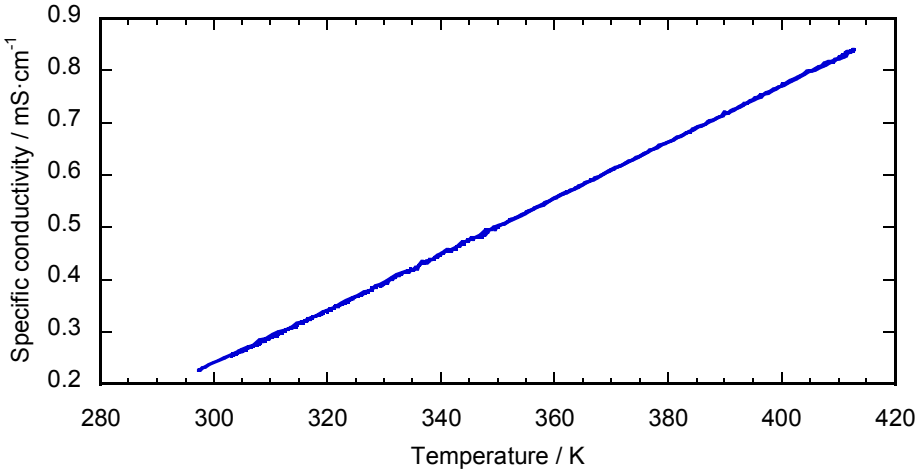


Fig.4-7 Correlation between temperature and specific conductivity.

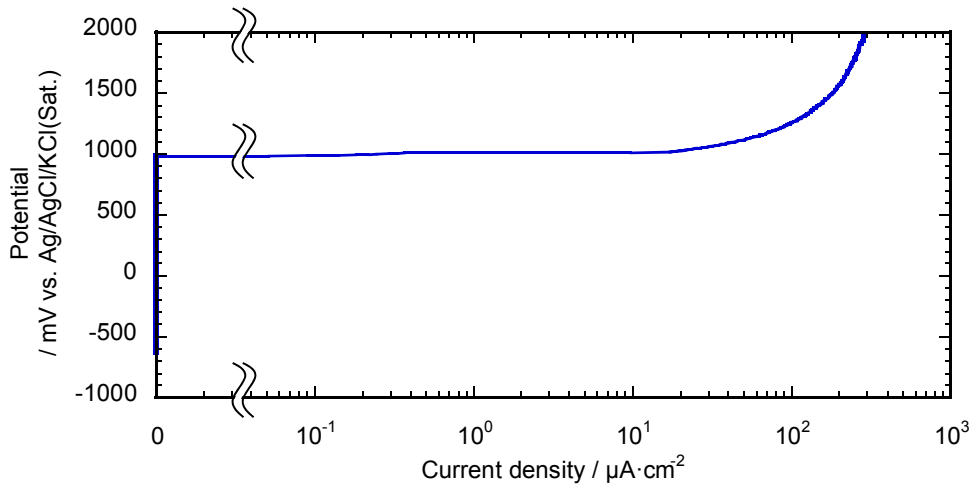
4.3.2.2 実機での分極挙動の測定結果

SS400, SUS316L とチタン（JIS 2 種）のアノード分極挙動の測定結果を **Fig.4-8** に示す．

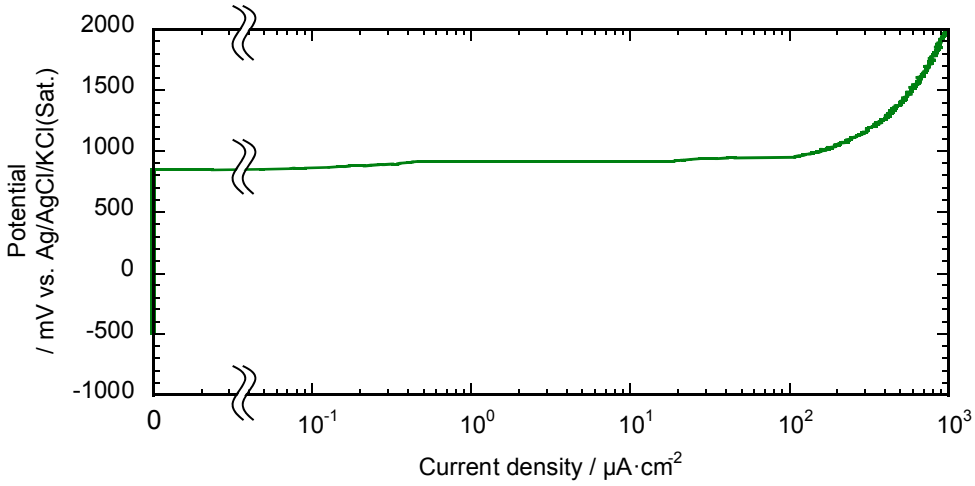
Fig.4-8 より，チタンにおいては自然電位が-620 mV で，広い範囲で安定した不動態皮膜を保持していることがわかる．また試験後の試験片には腐食の発生は一切見られなかった．したがって，高電位側における電流の増加は被膜生成に基づくものと考えられる．

また，SUS316L においては自然電位が-500 mV で，約+870 mV より貴な電位からアノード電流が増加している．また試験後，コーティングとの隙間に局部腐食が確認された．したがって，広範囲にわたる不動態皮膜を有しているが，チタンほど安定な皮膜でないことが明らかになった．

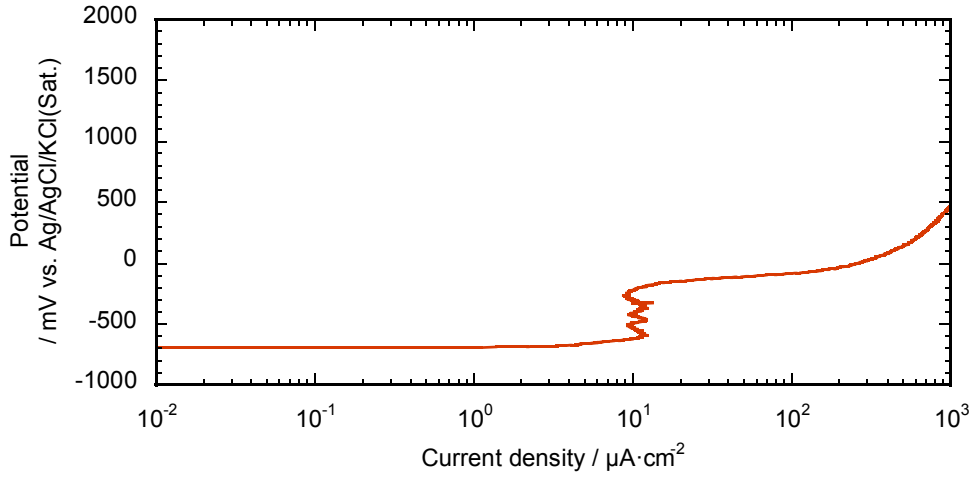
SS400 においては自然電位が-700 mV で，不動態の電位域が狭く約-200 mV より貴な電位からアノード電流の増加が見られる．試験後の試験片には局部腐食の発生が確認された．



(a) Titanium



(b) SUS316L



(c) SS400

Fig.4−8 Measurement of anodic polarization curve.

以上より，不動態皮膜により干渉電流を抑制する耐食性金属材料としてチタン（JIS 2 種）が適していると考えられる．

また，カソード分極挙動の代表例として SS400 の測定結果を **Fig.4-9** に示す．**Fig.4-9** より，溶存酸素の還元反応はみられず，水素発生による電流の増加が明らかとなった．したがって，本配管内はヒドラジンの投入によって溶存酸素の非常に少ない環境であることが確認された．

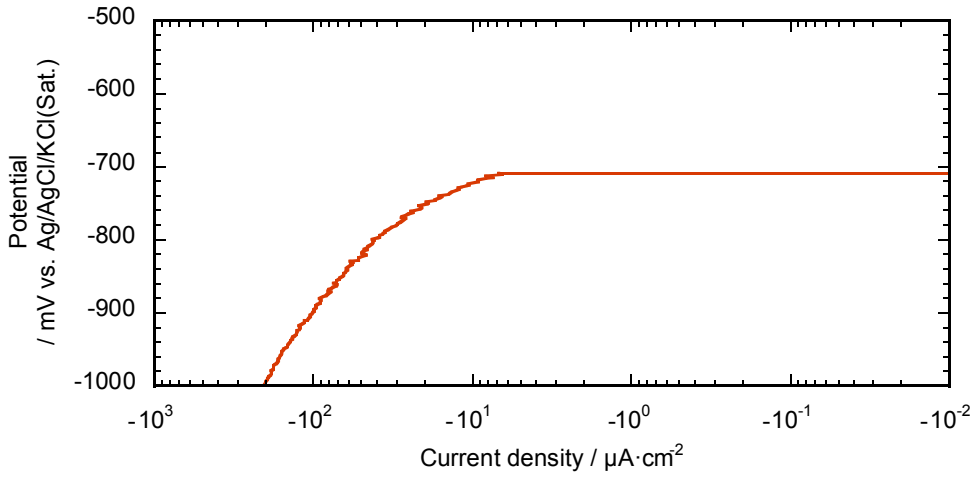


Fig.4-9 Measurement of cathodic polarization curve with SS400 specimen.

4.3.2.3 実験用配管を用いた定電圧・定電流試験結果

(1) 印加電圧と干渉電流の関係

Fig.4-10 に印加電圧と干渉電流の関係を示す．**Fig.4-10** より印加電圧が大きくなるほど干渉電流が大きくなることがわかる．

また，両端が絶縁継手になっている SUS316L およびチタンを用いた短管は両端絶縁継手の STPG 製短管より干渉電流抑制効果が大きいことが明らかとなった．

さらに，これらの配管は，印加電圧が 1500 mV までは内面絶縁コーティング短管とほぼ同じ抑制効果を示している．しかし，印加電圧が 1500 mV 以上になると SUS316L 製短管は干渉電流が内面絶縁コーティング短管より大きくなった．

SUS316L 製短管からの流出電流が増大したことは，不動態皮膜の破壊による局部腐食発生の可能性を示している．この結果は，上記 **4.3.2.2** でのアノード分極挙動測定結果と対応している．

一方，チタン製短管においては 2700 mV の印加電圧に対しても充分な干渉電流抑制効果が確認された．

なお，実験終了後テフロンコーティングを施した内面絶縁コーティング短管には膨れが確認された．これは，テフロンコーティング膜の耐久性が今回の環境中では十分でないことを示すものである．

また，内面絶縁コーティング短管は 1500 mV 以上の印加電圧時においてチタン製短管よりも干渉電流量が大きい．

これは，テフロンコーティングの膨れ，およびテフロンのクリープによるフランジ面からの漏れ防止のためフランジのガスケット当たり面についてはコーティングを実施していない等の理由により，チタン製短管より干渉電流が増えたものと考えられる．

以上より，短期評価試験において，耐食性金属短管はあたかも内面絶縁コーティング短管と同等の干渉電流抑制効果をもっていることが明らかとなった．また，その材質としては SUS316L よりもチタンがより好ましいことが確認された．

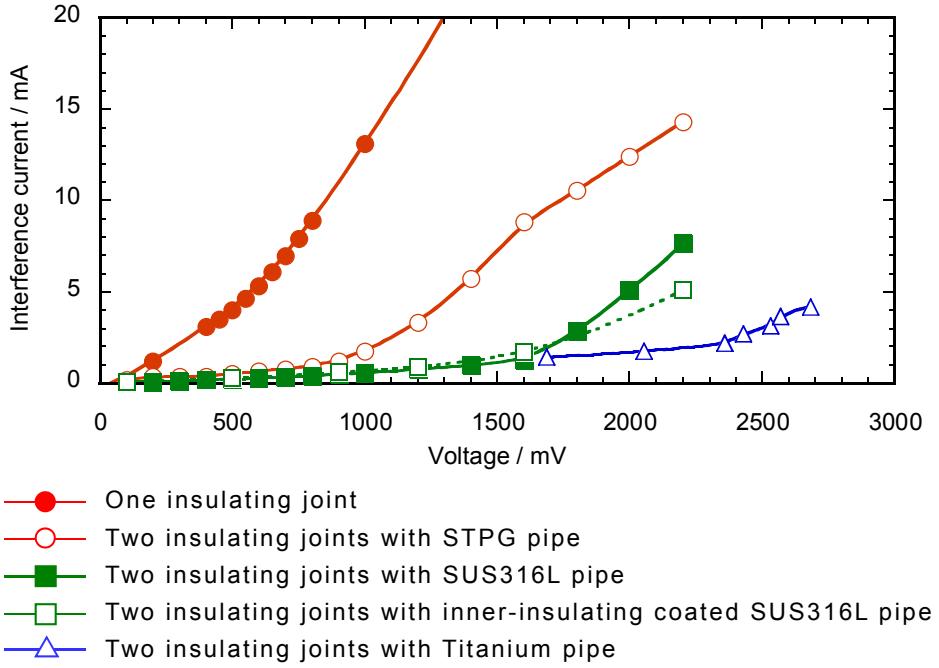


Fig.4−10 Effect of reducing interference current with corrosion-resistant material pipe.

(2) 長期定電圧・定電流印加試験結果

長期試験実施後，取り出したアノード側 STPG 製配管の腐食状況は何れの条件下でも局部腐食であった（**Fig.4-11**）.

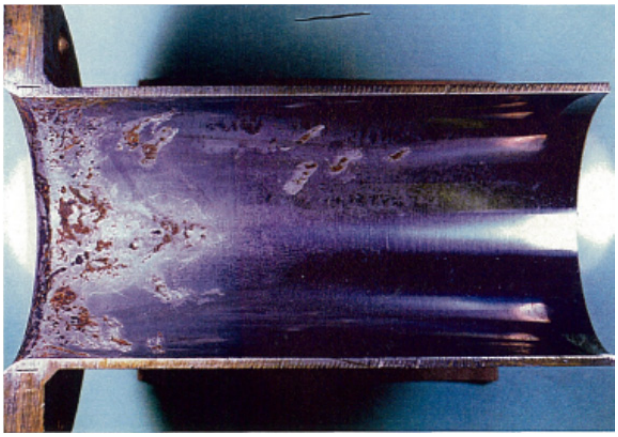


Fig.4-11 Corrosion condition after acid cleaning of inner surface at anodic side of the STPG pipe, which was applied 1200 mV during 55 days.

Fig.4-12 に印加電圧および印加電流と 1 ヶ所絶縁での 1200 mV 印加時の最大局部腐食深さ（1 ヶ月換算値）を基準とした相対的腐食深さの関係を示す．**Fig.4-12** より，耐食性金属短管を用いるとアノード側 STPG 製配管の腐食を大幅に軽減することが確認された．

また，実験終了後 SUS316L 製短管のアノード部近傍のフランジ部において割れの発生が確認された．この割れは **Fig.4-13** の組織観察結果より，応力腐食割れ（粒内割れ）であることが明らかとなった．

この原因として，カソードとなる STPG 製配管側に接する SUS316L 製短管の絶縁フランジ面はアノード分極を受けること，および塩化物イオンの濃縮やガスケット自体に含まれる塩化物イオンの影響が考えられた．

本実験地区における高温水中に含まれる塩化物イオンの量は **Table 4-2** より 13 ppm 前後である．また，使用しているガスケット自身に塩化物イオンは 1300 ppm 含まれていた．短管自身に負荷されるアノード分極とガスケットに含まれる塩化物イオンとガスケット当たり面の隙間に濃縮した塩化物イオンにより，不動態皮膜の破壊が起こり，粒内応力腐食割れが生じたものと考えられる．

このSUS316L製短管の応力腐食割れ対策として，SUS316L製短管の短管長を分割する方法を検討した．

上記**4.3.1**項で述べた通りSUS316L製短管のフランジ面にかかるアノード分極量は短管内の干渉電流による溶液中の電圧降下に起因すると考えられる．したがって，短管長を分割し各々の短管の両端を絶縁継手にすることにより，各短管に作用する電圧降下量を減少することができる．さらに絶縁継手の数が増えることによって全体としての回路の抵抗も増大し，干渉電流も減少させることができると考えられる．その結果，SUS316L製短管のフランジ面にかかるアノード分極量を減らすことができ，応力腐食割れの発生を防ぐことが可能となる．

実際，2ヶ月間1400 mV定電圧印加時において短管長50 cmのSUS316L製短管1本と短管長25 cmのSUS316L製短管2本を両端絶縁継手として分割挿入した試験を各々実施した．試験後，50 cmの短管は応力腐食割れの発生が確認されたが，25 cm 2本の短管については，割れは確認されなかった．

以上より，チタンより不動態皮膜の安定性が劣るSUS316L製短管においても短管長を分割することにより絶縁間電位差が大きい場合でも，内面絶縁コーティング短管の代わりとして適用できることを明らかにした．

一方，短管長50 cmのチタン製短管において腐食は確認されなかった．

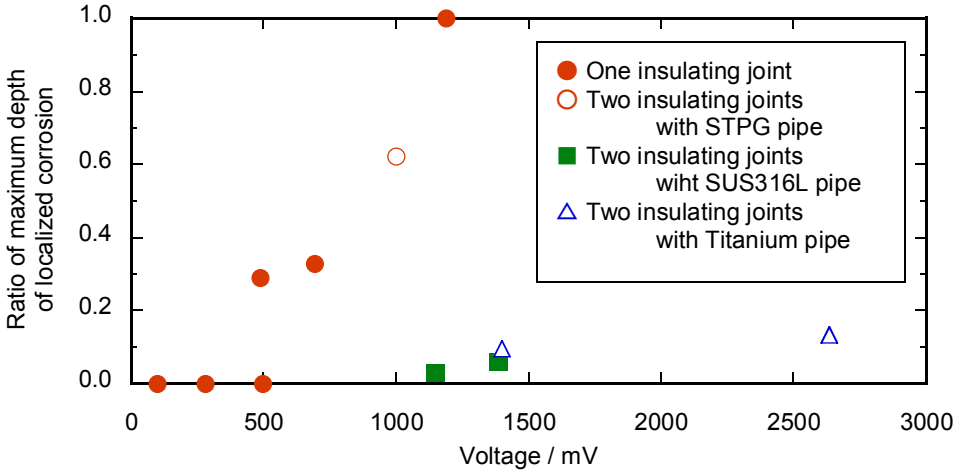
以上より，チタンが耐食性金属短管として今回の材料の中では最も適していると考えられる．

しかしながら，チタンはカソード電流流入部における水素脆化の懸念がある．

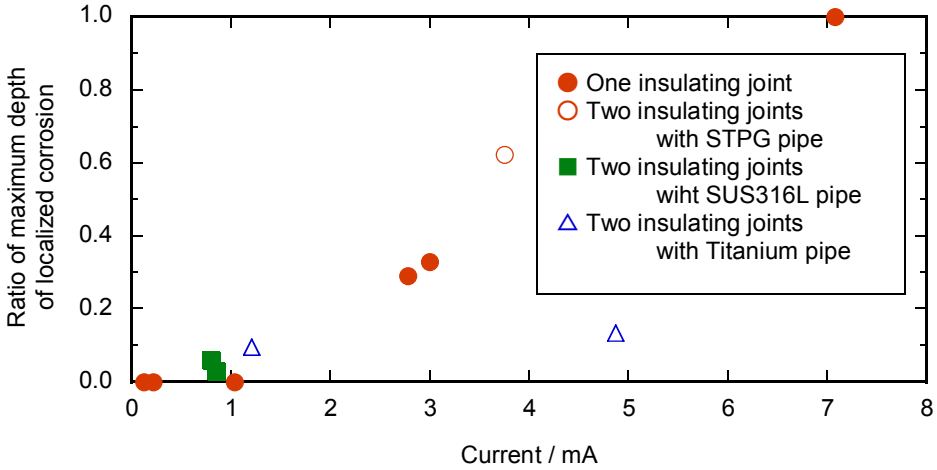
したがって，実験終了後のチタン製短管のカソード部に含まれる水素量を分析した．分析に際しては短管から試験片を切り出し，不活性ガス搬送溶解熱伝導度法を用いて行った．

分析の結果，短管カソード部における水素含有量は11 ～ 26 ppmであり，通常チタンの水素含有量10 ～ 数10 ppm[8)～12)]と比べ顕著な差は確認されなかった．したがって本実験期間においてはチタンの水素脆化の可能性は少ないことが明らかとなった．

以上より，耐食性金属短管としてチタン製短管を両端絶縁フランジにして使用することにより，干渉電流の抑制が可能であることが判明した．



(a) Relationship between power supply voltage and corrosion depth



(b) Relationship between interference current and corrosion depth

Fig.4−12 Estimate of maximum depth of localized corrosion in anodic STPG pipe with corrosion-resistant material pipe after long-period experiment.

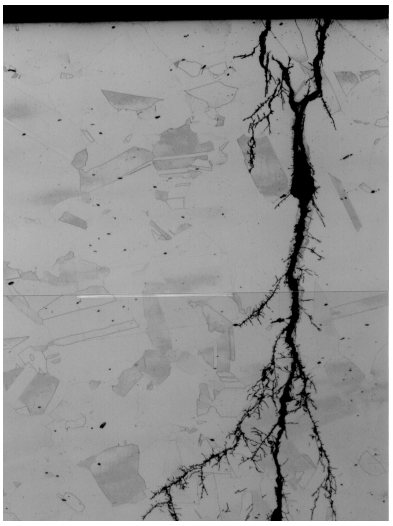


Fig.4−13 Stress corrosion crack at flange of SUS316L pipe.

4.3.2.4 実機での試験片定電圧試験結果

チタン製短管から干渉電流を流出させる場合を想定し，アノードとしてチタン製試験片，カソードとして SS400 製試験片を用いて電圧を印加し，電流量を測定した．

測定結果を **Fig.4-14** に示す．**Fig.4-14** より印加電圧が 1500 mV 以上になると電流の増加率が大きくなることが明らかとなった．

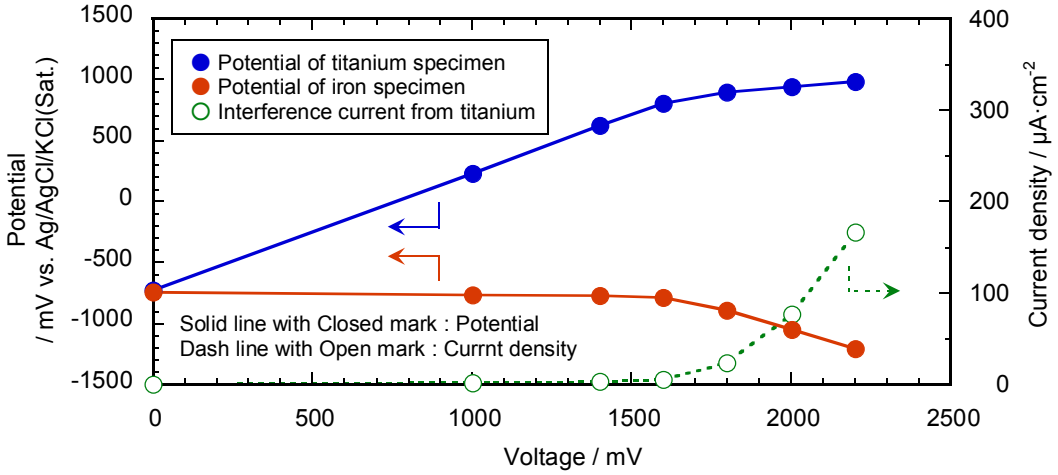


Fig.4-14 Relationship between power supply voltage and current flow from titanium specimen.

また，同時に実施した電位測定より，2200 mV 印加時におけるチタンの電位は 1000 mV である．これは，**Fig.4-8(a)**のアノード分極挙動より，不動態域内にあり，チタン自身に腐食が発生しない電位域である．

実際，試験終了後取り出したチタン製試験片に腐食は全く見られなかった．

したがって，1500 mV 以上の印加電圧時におけるチタン製試験片からの電流量の増加は上記 **4.3.2.2** でも述べたように被膜生成電流によるものと考えられる．

これらの結果から，チタンから干渉電流を流出させる方法も有効であることが明らかとなった．

4.3.2.5 実機での異種金属によるマクロセル腐食試験結果

チタン製短管から干渉電流を流出させる場合，チタン製短管と STPG 製配管を意図的に短絡させるため異種金属接触腐食の影響が考えられる．

現場の仮設配管実験時に実施したチタン製試験片と SS400 製試験片とのマクロセル腐食試験結果を **Fig.4-15** に示す．**Fig.4-15** よりチタンの電位は SS400 より常に貴であることから，マクロセル発生時は SS400 が腐食することがわかる．しかしその電流密度はわずかであることから腐食は軽微であると考えられる．

次に短管を用いた異種金属によるガルバニック電流測定を実施した．測定の結果，ガルバニック電流は 1.0 mA 以下であり，STPG 製配管がアノードとなる傾向を示していた．これは，**Fig.4-15** の結果と一致する．また，**Fig.4-12(b)**の結果より，1.0 mA 以下の電流量における腐食は非常に軽微であることがわかる．

しかしながら，本手法を長期対策とするためには，チタン製短管と短絡する STPG 製短管は念のため厚肉管を用いる方が望ましい．

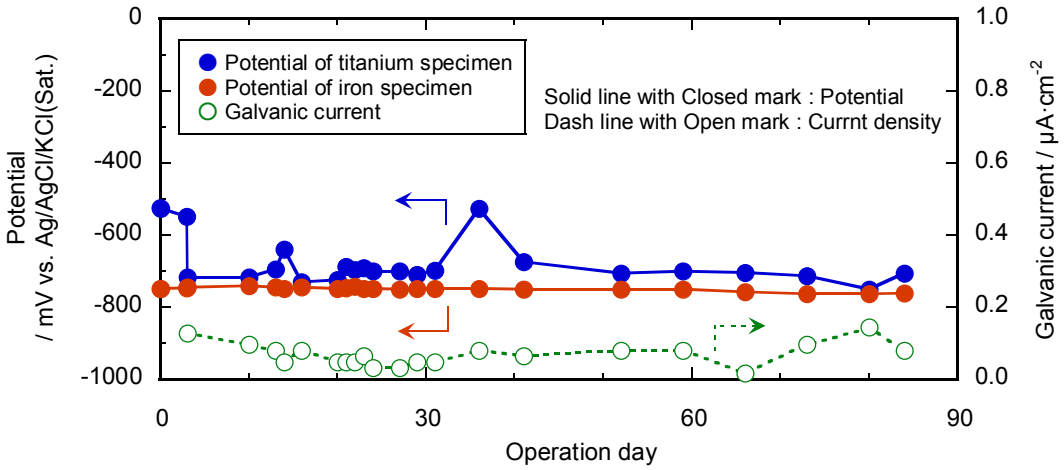


Fig.4-15 Change in properties with time of titanium specimen and carbon steel specimen due to galvanic corrosion.

4.3.2.6 実機でのチタン製短管全電圧負荷試験結果

上記 **4.3.2.4** の結果をもとに，実験配管を用いてアノードとなるチタン製短管とカソードとなる STPG 製配管の間に 1500 mV の電圧を 28 日間印加した結果を以下に示す．

Fig.4-6 に示した I_1 および I_2 で測定された干渉電流の経時変化を **Fig.4-16** に示す．**Fig.4−16** より，チタン製短管と STPG 製短管との短絡部の電流 I_1 は，STPG 製短管同士を短絡した電流 I_2 より少ない結果を得た．これはチタン製短管と STPG 製短管を短絡することにより生じるガルバニック電流の影響が考えられる．

そこで，各設定電圧時において実施したカレントインタラプタ法による I_1 および I_2 の同時測定結果より，干渉電流の分布に与えるガルバニック電流の影響を考察した．ガルバニック電流は，カレントインタラプタ法による電源 OFF 時の短絡電流とした．ガルバニック電流の影響を除いた干渉電流の分布を **Fig.4−17** に示す．

Fig.4−17 より，I_1 および I_2 の電流値がほぼ等しいことから，干渉電流は全てチタン製短管から流出しており，チタン製短管と短絡した STPG 製短管からの流出電流は上記 **4.3.2.5** に示されるガルバニック電流のみであることが明らかとなった．したがって，**Fig.4−16** で測定された I_1 と I_2 の差は，短絡したチタン製短管と STPG 製短管のガルバニック電流が I_2 の干渉電流を打ち消す方向に作用していることが明らかになった．

また，1500 mV の設定電圧印加時における干渉電流量は平均 1.6 mA，ガルバニック電流は約 1.0 mA であった．

試験後，チタン製短管は全く腐食していなかった．これは上記 **4.3.2.4** での試験片の試験結果と一致する．また，チタン製短管と短絡していた STPG 製配管においては，腐食はほとんど認められなかった．これは，**Fig.4−12(b)**に示す STPG 配管のアノード電流 1 mA 時の腐食結果とも一致する．

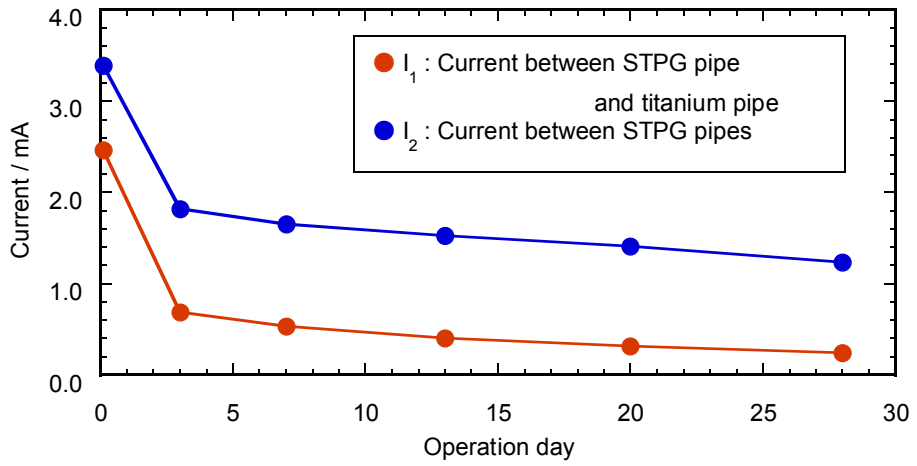


Fig.4−16 Change of interference current measured at I_1 and I_2 with time.

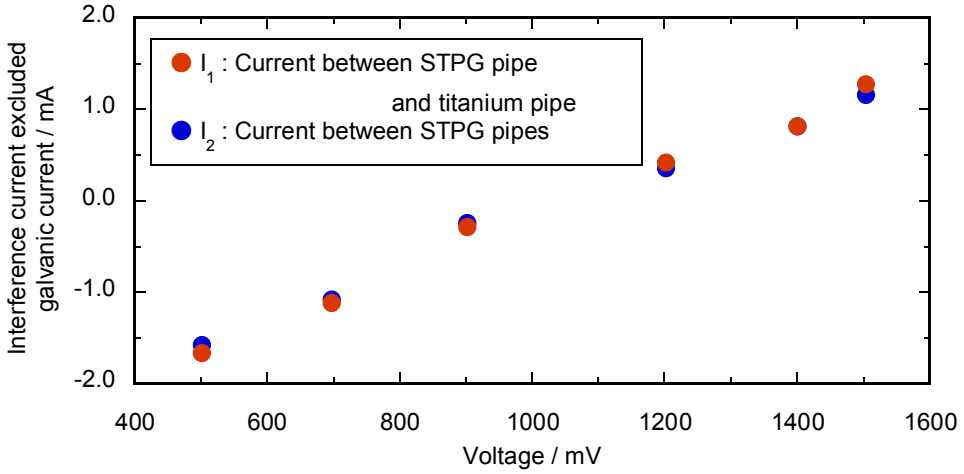


Fig.4−17 Relationship between power supply voltage and interference current excluded galvanic current at I_1 and I_2.

4.3.2.7 実機での本対策法の検証結果

1976 年より熱供給を開始している本対象地区においてチタン製短管を用いた対策を実施したのでその防食効果について述べる.

本地区はメインプラントから顧客先のサブプラント内で熱交換を行い，熱供給を実施している．また，熱供給管埋設部（外径 89.1 ～ 267.4 mm，総延長 0.9 km）は 1997 年より外部電源方式（定電圧方式）により防食されている.

2000 年に実施した X 線非破壊検査より，一部の絶縁継手部近傍で減肉が確認された．この調査結果を受け，同年 7 個所（a ～ g 地点）に対策を実施した．施工においては各地点の往管・還管にチタン製短管（合計 14 本）を挿入した．ただし，施工スペースの関係上，配管径の 3 ～ 5 倍の短管長を設置した．また，この対策のみで干渉電流を 0 にすることは困難なため，干渉電流が流出するアノード側 STPG 製配管を JIS 呼び厚さ Sch80（厚さ 8.6 mm）の厚肉管（以下「STPG 製厚肉短管」という）に変更した．

対策前後における各個所の干渉電流量の変化を **Fig.4-18** に示す．

Fig.4-18 より，干渉電流が大幅に減少しており，本対策の防食効果が確認された．

また，埋設管の防食電位測定より対策施工後は対策施工前に比べより卑な電位となった．これは，本対策により防食対象の埋設管と建造物コンクリート中の鉄筋との絶縁性が向上し，防食電流の大半が鉄筋ではなく埋設管へ流入していることを示している．したがって，防食電流量を大幅に減少させることも可能となった．その結果，対策前の 1／10 以下の防食電流量で防食できることが明らかになった．

対策施工 2 年経過後の X 線非破壊検査による調査の結果，チタン製短管，STPG 製配管とも腐食による減肉は確認されなかった．

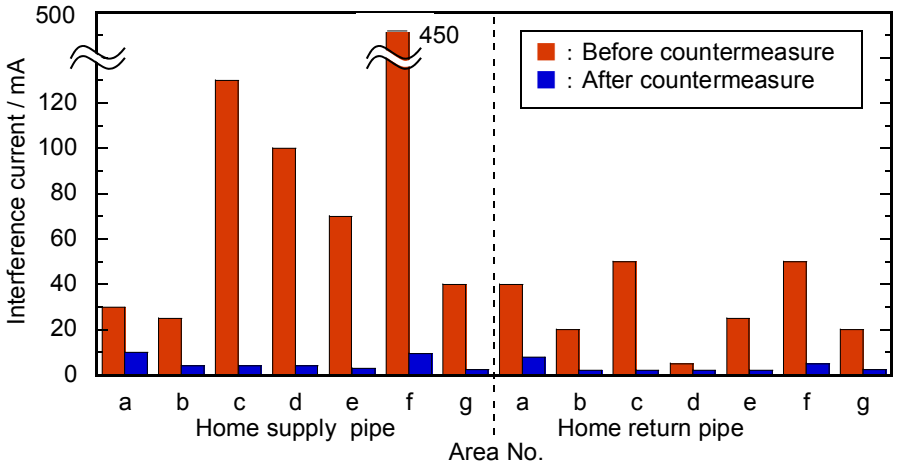


Fig.4-18 Effect of introducing titanium pipes for worksite use.

4.4 干渉電流対策法の長期防食効果の評価とその結果

上記 **4.3** 節の対策（**Fig.4−19** 参照）を実施後 14 年経過した上記 **4.3.2.7** の地域冷暖房地区内 7 地点のうち 1 地点において，対策に用いたチタン製短管および STPG 製厚肉短管（アノード部）を取出す機会を得た．本節では，これら短管の調査結果を報告するとともに，本内面干渉対策の長期にわたる防食効果について検討した．

なお，本地域冷暖房地区で，防錆処理剤として当初はりん酸イオンを含むヒドラジン系脱酸素剤を用いた防錆処理剤（溶液 A）が用いられていたが，2008 年より有機窒素系銅用防食剤（熱交換器等の防食用）とトリエタノールアミンを含む吸着被膜型防錆処理剤（溶液 B）に変更されていた．各々の現場循環水（溶液 A および B）の分析結果を **Table 4−3** に示す．以下の実験では，この現場循環水を基にして調整した試験溶液を使用した．

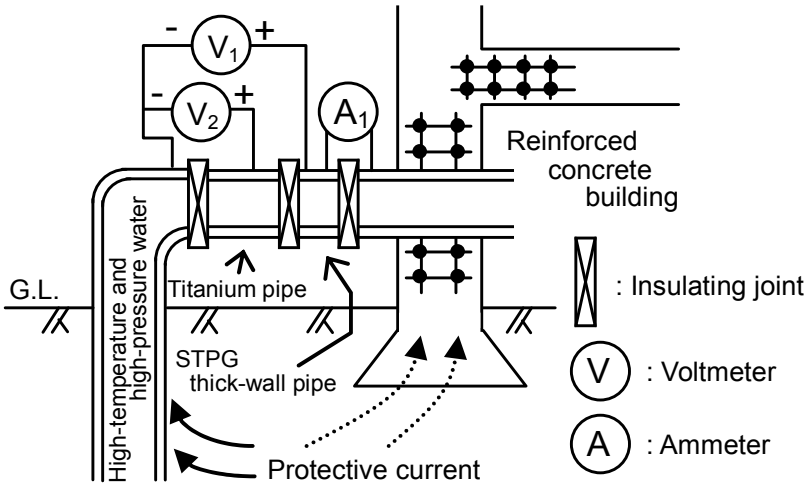


Fig.4−19 Schematic diagram of corrosion protection method with titanium pipe for preventing interference corrosion on inner surface of high-temperature and high-pressure water pipelines. Ammeter and/or voltmeters are used in monitoring.

Table 4−3 Analytical results of solutions in field and laboratory.

Item	Solution No.		
	A*1	B*2	C*3
pH at 298K	8.08	8.39	7.97
Cl^- (mg·l^{-1})	13	14	12
Br^- (mg·l^{-1})	<0.2	<0.1	<0.1
NO_2^- (mg·l^{-1})	<0.2	<0.1	<0.1
NO_3^- (mg·l^{-1})	<0.2	<0.1	<0.1
PO_4^{3-} (mg·l^{-1})	20	<0.1	<0.1
SO_4^{2-} (mg·l^{-1})	13	3.3	2.0
N_2H_4 (mg·l^{-1})	0.01	—	—
NH_4^+ (mg·l^{-1})	—	3.1	14
Na^+ (mg·l^{-1})	34	26	32
Mg^{2+} (mg·l^{-1})	<0.2	0.10	0.08
K^+ (mg·l^{-1})	0.7	11	17
S (mg·l^{-1})	5.2	1.1	0.7
P (mg·l^{-1})	7.7	<0.1	<0.1
Ca (mg·l^{-1})	0.06	0.46	0.43
Fe (mg·l^{-1})	0.95	1.3	0.28
Cu (mg·l^{-1})	1.1	0.12	<0.01
Si (mg·l^{-1})	2.4	4.3	4.4

*1 Solution A containing deoxidizer in field before 2008. This data is taken from **Table 4−2**.

*2 Solution B containing an adsorption-type inhibitor in field after 2008.

*3 Solution C substituted for Solution B in laboratory.

4.4.1 実験方法

4.4.1.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定

現場循環水（溶液 B）の代替として，現場軟水装置から採集した軟水に有機窒素系銅用防食剤とトリエタノールアミンを含む吸着皮膜型防錆処理剤 500 ppm を加えた溶液 C を作成した．溶液 C の分析結果を **Table 4−3** に示す．

テフロンコーティングを施した容量 1100 ml の SUS316L 製オートクレーブに，さらにテフロンカップを挿入し，溶液 C（約 800 ml）を投入した．堀場製作所製導電率計 DK−12 を使用し，マントルヒーターを用いて常温から 373 K まで昇温して比導電率を測定した．

4.4.1.2 分極挙動の測定

内面にテフロンコーティングを施した容量 1100 ml のチタン（JIS 2 種）製オートクレーブを用いて溶液 C（約 900 ml）中における分極挙動を測定した.

照合電極として東伸工業社製圧力平衡型銀・塩化銀電極（KCl 飽和）を用いた. 以下, 電位はすべて銀・塩化銀（KCl 飽和）電極基準で示す. 対極には $25^{W}\times25^{L}\times0.1^{t}$ mm の白金平板を用いた. 試験極には STPG 製配管の代替として SS400（$15^{W}\times15^{L}\times2^{t}$ mm, 組成…C:0.03, Si:0.02, Mn:0.17, P:0.015, S:0.006 mass%）およびチタン（JIS 2 種）（$20^{W}\times30^{L}\times2^{t}$ mm, 組成…H:0.0024, O:0.080, N:0.004, Fe:0.04 mass%）製の試験片を用いた. 各試験極は平板であり, 片面のみ $15^{W}\times15^{L}$ mm を試験面とした（面積 2.25 cm^2）. なお, 試験面は#800 までの湿式研磨実施後アセトン脱脂を行い, 試験面以外はすべてシリコン樹脂でコーティングした.

試験極を 383 K に定温保持した溶液 C 中に 24 時間自然浸漬後, 20 $mV\cdot min^{-1}$ の電位走査速度で自然電位からアノード分極およびカソード分極挙動を測定した.

4.4.1.3 取出し短管内面の外観観察

調査対象地点において, 往管・還管各々の STPG 製厚肉短管およびチタン製短管を取出した. 取出し後, 各短管の内面状態の外観観察を実施した. STPG 製厚肉短管のアノード側においては, 水洗および酸洗後にデプスゲージにより減肉部位の深さを測定した. チタン製短管については酸洗時の水素発生によりチタン中水素の分析への影響が懸念されたため, 水洗までとした.

4.4.1.4 チタン製短管の水素脆化影響測定

常温における純チタンの水素固溶度は 10 ～ 数 10 ppm 程度 [8)~12)] と極めて少ないため, 水素を吸収するとそのほとんどはチタン水素化物（TiH ～ TiH_2）として析出するといわれている [8),10)]. チタン水素化物は針状の結晶析出物であり脆いため, ある限界濃度以上の水素を吸収したチタンは脆化し, 機械的強度が低下することが知られている [8)~15)].

本実機環境においては, チタン製短管内面に干渉電流が流入する可能性がある. このような部位では, カソード反応による水素発生に伴う脆化の恐れがある. また長年の使用により STPG 製厚肉短管とチタン製短管が腐食生成物により電子的に導通した場合には異種金属接触となるため, やはりカソード側となるチタン製短管内面において脆化の

危険性がある．そこでニコン製 LV-150 金属顕微鏡を用いてチタン製短管の管断面における組織観察を実施した．また，得られた組織が双晶である可能性もあるため，チタン製短管中における水素分布を測定した．測定には，TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）を用い，水素イオン（H^+）像のイオンマッピングを実施した．測定装置には ULVAC-PHI 社製 TRIFT V nanoTOF を用いた．さらに不活性ガス融解－熱伝導度法（JIS H 1619:2012）を用いて，チタン製短管中に含まれる水素量測定を実施した．

さらに，強度への影響評価として引張試験およびビッカース硬さ測定を実施した．引張試験は，JIS Z 2241:2011 に従いチタン製短管から 14B 号試験片を作成し，インストロン社製万能試験機 5982 型を使用して実施した．ビッカース硬さ測定は松沢精機製作所製 DVK-1 を用いて JIS Z 2244:2009 に従い行った．測定に使用した荷重は 98.07 N であり，荷重保持時間は 10 秒とした．

4.4.1.5 絶縁継手部の抵抗計算

Fig.4-1 に示すように，対策施工前の干渉電流 A_0 は，Swain Meter 社製の直流クランプメータ（直流磁場を計測して直流電流に換算する装置）を用いて測定した．絶縁継手部の電位差測定は，絶縁継手両端の電位差を V_0 として実施した．また **Fig.4-19** に示すように，対策施工後の干渉電流 A_1 は，STPG 製厚肉短管と建屋側 STPG 製配管との絶縁継手部に挿入した無抵抗電流計やシャント抵抗の電圧より求めた．さらに，両端を絶縁継手として挿入したチタン製短管を挟む地中側 STPG 製配管と STPG 製厚肉短管との電位差を V_1，地中側 STPG 製配管とチタン製短管との絶縁継手両端の電位差を V_2 とし，電位差測定を実施した．なお，各絶縁継手部の電位差測定には入力インピーダンス 10^6 Ω 以上の電圧計を用いた．

本研究では，抵抗の計算対象とする絶縁継手を次の 3 種類とした．

第 1 は絶縁が 1 箇所の場合であり，本対策法施工前の建屋貫通部手前の STPG 製配管に設けられた絶縁継手に該当する（**Fig.4-1** 参照）．これを 1 箇所絶縁タイプ（Type 1）とする．

第 2 は，内面干渉電流腐食対策として施工したチタン製短管両端を絶縁継手とした 2 箇所絶縁である（**Fig.4-19** 参照）．これをチタン管挿入 2 箇所絶縁タイプ（Type 2）とする．

第 3 は，上記 Type 2 の施工後，時間の経過とともに建屋側の STPG 製厚肉短管からの

干渉電流流出に伴う腐食生成物がチタン製短管との間の絶縁継手部に堆積し,その結果,STPG 製厚肉短管とチタン製短管が電子的に導通した場合である．このとき，干渉電流はチタン製短管から直接流出し，地中側 STPG 製配管へと流れる．これをチタン管全負荷タイプ（Type 3）とする．

上記 3 種類の Type に明確に対応した地点の干渉電流 A_0，A_1 と絶縁継手両端の電位差 V_0，V_1 および V_2 のデータより，絶縁継手部の抵抗値を求めた．これらのデータは，2000 年の対策施工直前の調査や，対策施工後の定期点検および取出し前の調査の際に計測した値から得た．

4.4.2 結果および考察

4.4.2.1 オートクレーブを用いた比導電率の測定結果

溶液 C の温度と比導電率との関係を **Fig.4-20** に示す．また，上記 **4.3.2.1** に記載した現場溶液 A の温度と比導電率の関係も示す．

両溶液とも溶液温度が高いほど比導電率が高くなった.また溶液 C は溶液 A に比べ比導電率が高く，干渉電流がより流れやすい溶液であることが判明した．

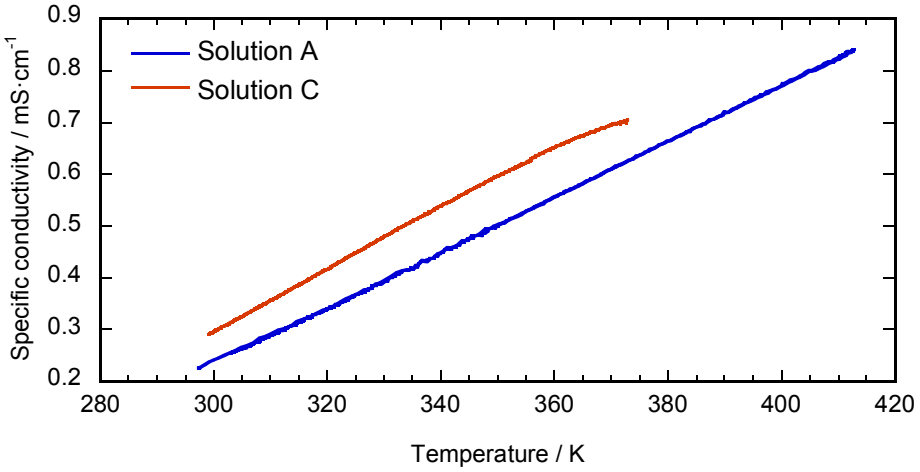


Fig.4-20 Correlation between temperature and specific conductivity.

4.4.2.2 分極挙動の測定結果

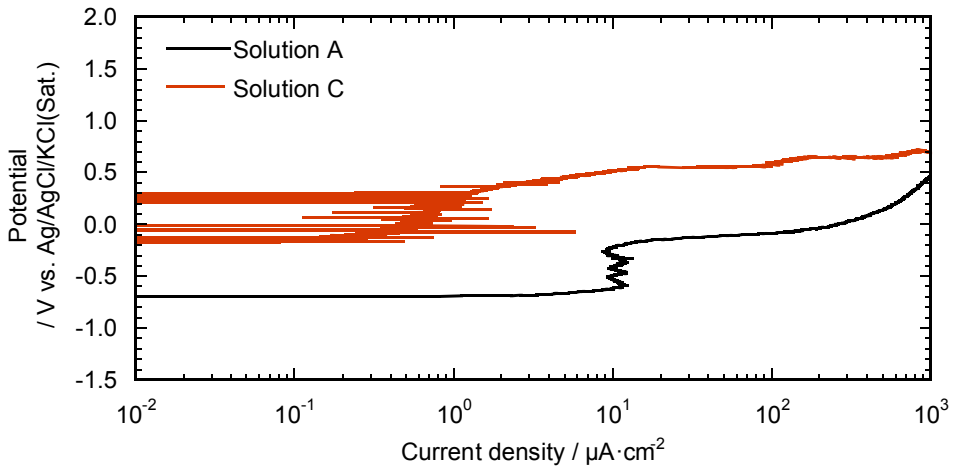
SS400 とチタン（JIS 2 種）のアノード分極曲線およびカソード分極曲線を **Fig.4-21**, **Fig.4-22** に各々示す．また各図には，上記 **4.3.2.2** で示した実機プラント内に構築した仮設バイパス配管で測定した現場循環溶液 A 中での分極測定結果も示す．

Fig.4-21 に示した，溶液 C 中の SS400 の自然電位は，溶液 A 中に比べ貴な値を示している．これは溶液 A に比べて溶液 C 中には多くの溶存酸素を含んでいるためと考えられる．

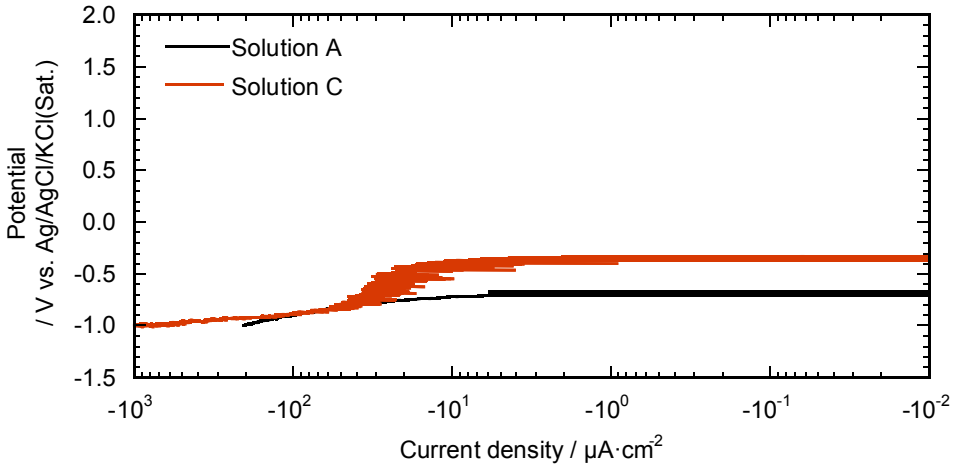
SS400 におけるアノード分極曲線（**Fig.4-21(a)**）では，両溶液とも不動態電位域が観察され，溶液 C では約+300 mV，溶液 A では約-200 mV より貴な電位からアノード電流の急激な増加がみられる．分極後の試験片は，両溶液とも局部腐食の発生が確認された．SS400 におけるカソード分極曲線（**Fig.4-21(b)**）では，溶液 A に比べて溶液 C は溶存酸素の還元反応の拡散限界電流が明瞭に観察される．これは，上記の自然電位の傾向と一致する．

Fig.4-22 より，溶液 C 中のチタンの自然電位は，溶液 A に比べ貴となっている．これは溶液 A に比べて溶液 C 中には多くの溶存酸素を含んでいるためと考えられ，**Fig.4-21** の SS400 の自然電位の傾向と一致する．

チタンのアノード分極曲線（**Fig.4-22(a)**）より，溶液 A 中では自然電位が-620 mV で，広い範囲で安定した不動態被膜を保持していることがわかる．一方，溶液 C においては，自然電位が-81 mV で，溶液 A に比べ比較的低い電位からアノード電流の増加が観察された．また，分極後の試験片には両溶液とも腐食の発生は一切見られなかった．したがって，このアノード電流の増加は，酸素発生等の腐食反応以外の反応によるものと考えられる．チタンにおけるカソード分極曲線（**Fig.4-22(b)**）では，溶液 C の溶存酸素の拡散限界電流は，溶液 A での拡散限界電流より大きな値を示した．これは，上記の自然電位の傾向と一致する．

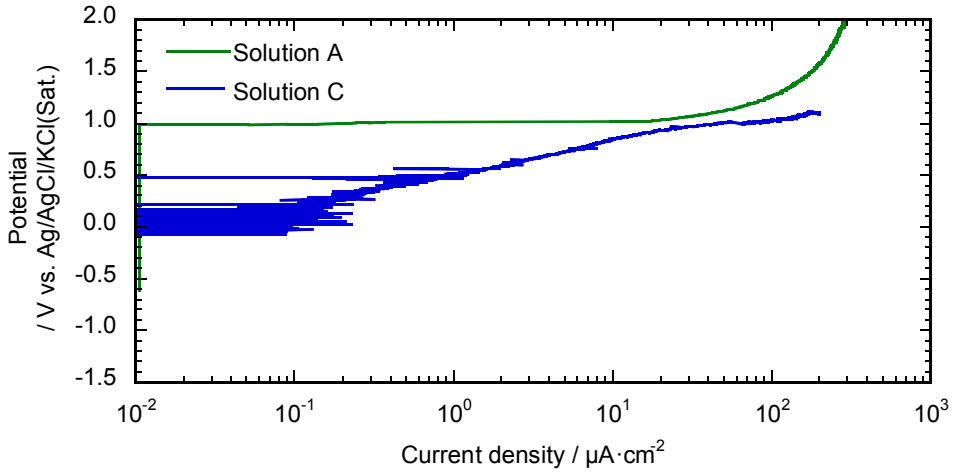


(a) Anodic polarization curves

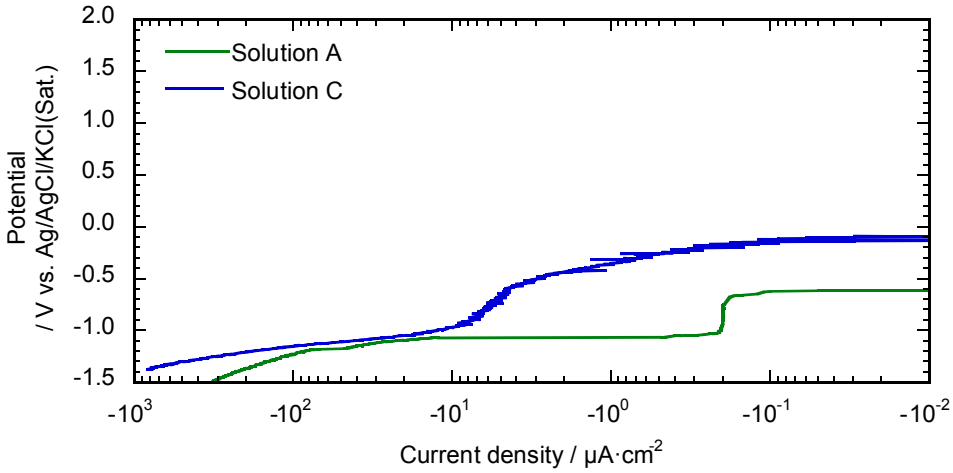


(b) Cathodic polarization curves

Fig.4−21 Polarization curves of SS400 specimen.



(a) Anodic polarization curves



(b) Cathodic polarization curves

Fig.4−22 Polarization curves of titanium specimen.

4.4.2.3 取出し短管内面の外観観察結果

内面干渉電流腐食対策として 2000 年に現場設置した外径 114.3 mm の STPG 製厚肉短管（内径 97.1 mm，管長 680 mm）およびチタン製短管（JIS 2 種，内径 106.3 mm，管長 500 mm）を往管・還管の各 2 本ずつ取出した．なお，これらの絶縁継手は上記 **4.4.1.5** で示した Type 2 および Type 3 の状態を経験したものである．取出した STPG 製厚肉短管およびチタン製短管の化学組成分析結果を **Table 4−4** に示す．

STPG 製厚肉短管の取出し後および酸洗後の管内面状況を **Fig.4−23(1)**および **Fig.4-23(2)**に示す．取出し後の変色域は，干渉電流流出に伴うアノード反応域（アノード分極域）と考えられる．この変色域は，フランジ端部より約 10 cm の範囲にあった．またこの変色域には局部腐食が散在しており腐食溶解が認められ，上記 **4.4.2.2** の分極挙動測定後の試験片に確認された局部腐食と対応している．フランジ接合部を除く直管部の最大局部腐食深さから算出した 14 年間における平均進展速度は，往管で 0.053 $mm \cdot y^{-1}$，還管で 0.048 $mm \cdot y^{-1}$ であった．アノード部となる STPG 製厚肉短管の厚さは 8.6 mm あるため，今回の現場では 20 年の連続使用が十分に可能であることが明らかとなった．また，本対策前の最大局部腐食深さから算出した電気防食開始後 3 年間における平均進展速度は 1.5 $mm \cdot y^{-1}$ であった．したがって，本対策導入により局部腐食の平均進展速度は約 1／30 に抑制されていることが明らかとなった．

また，**Fig.4−23(3)**のチタン製短管内面において減肉は確認されなかった．しかし，地中側フランジ近傍には変色域が見られた．その長さは 10 cm 程度であり，上記 **4.4.1.5** で示した Type 3 におけるチタン製短管内面のアノード部と考えられる．

Table 4−4 Chemical compositions of pipe materials.(mass%)

STPG pipe		Titanium pipe	
C	0.16	N	0.005
Si	0.24	C	<0.01
Mn	0.39	H	0.0012
P	0.03	Fe	0.02
S	0.006	O	0.073
Fe	Bal.	Ti	Bal.

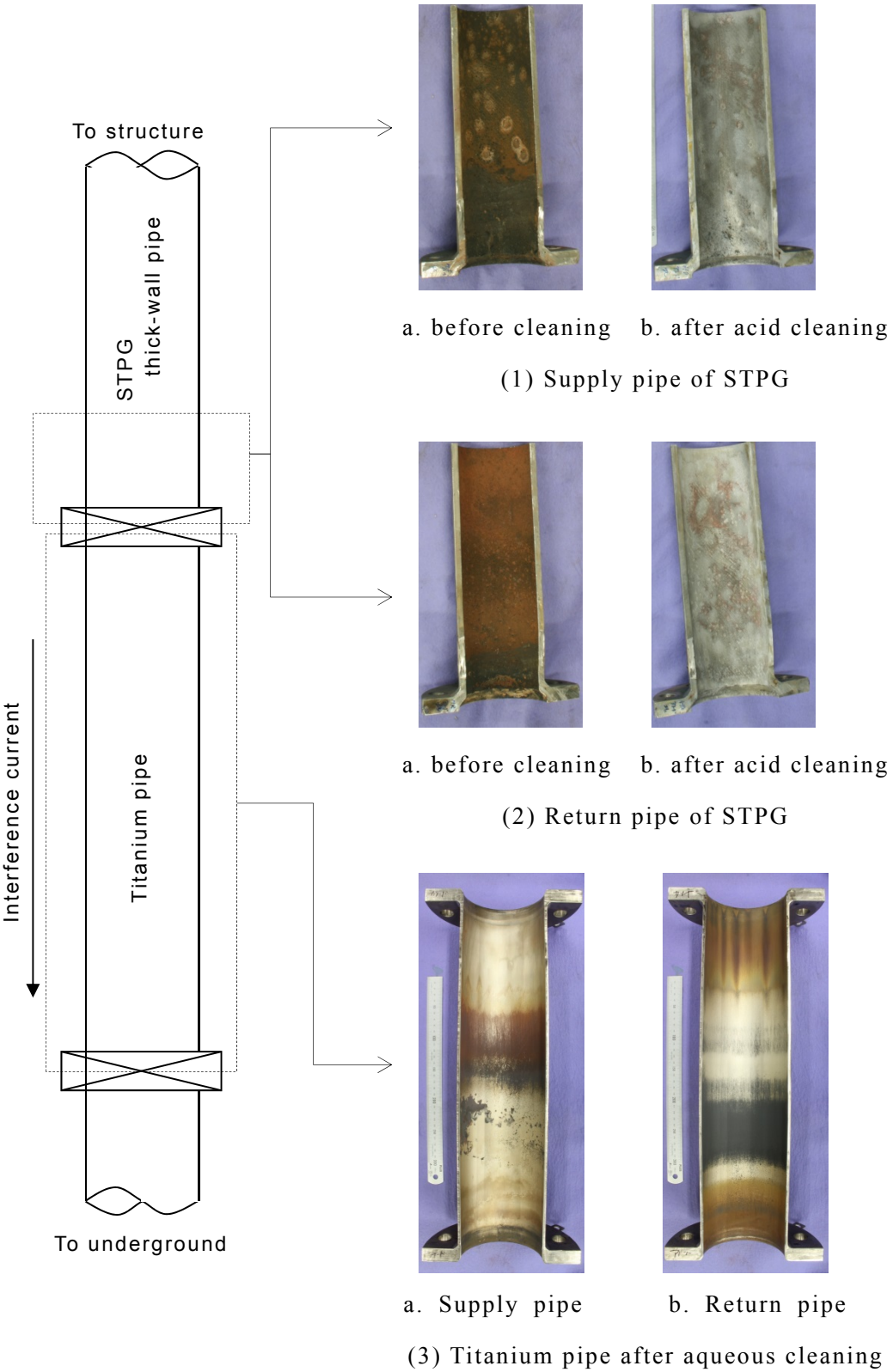


Fig.4−23 Inner surface appearance of STPG pipe and titanium pipe after 14 years of service.

4.4.2.4 チタン製短管の水素脆化の評価結果

チタン製短管断面の組織観察結果を **Fig.4-24** に示す．**Fig.4-24** より，往管および還管の内，特に往管のカソード部において短管厚み方向全域にわたって針状の結晶析出物が確認された．一方，チタンにおいては，双晶も針状の特徴的組織として観察される[10]．そこで，この針状結晶析出物がチタンの水素化物かどうかを調べるために TOF-SIMS を用いて水素イオンマッピング測定を実施した．分析結果を **Fig.4-25** に示す．図において明るい色彩ほど，濃度が高いことを示す．**Fig.4-25** より，針状の結晶析出物は水素濃度が高く，双晶ではなくチタン水素化物であることが確認された．これは干渉電流が長期間にわたってわずかながらチタン製短管に流出入していたことを示す．チタンは温度が上がると水素の固溶量が増え，拡散速度も大きくなるので，水素の侵入は顕著になることが知られている[10]．そのため，温度が高くなるほどチタン水素化物が析出しやすいことが報告されている[13]．本プラントから送出された往管の溶液温度は 378 ～ 408 K であり，顧客先での熱交換後の還管での 353 K より高く，文献 10)，13) の記載と対応している．

次に，チタン製短管より試験片を切り出し，不活性ガス融解－熱伝導度法によって得た水素量分析結果を **Table 4-5** に示す．さらに，強度への影響評価として実施した引張試験結果およびビッカース硬さ測定の結果を **Table 4-6** および **Table 4-7** に各々示す．

Table 4-5 より，いずれの部位も 10 ～ 16 ppm の水素含有量があった．得られた水素含有量は通常の工業用純チタンの水素含有量 10 ～ 数 10 ppm[8)～12)] と顕著な差がなく，脆化が現れる水素含有量 100 ～ 300 ppm 程[11)～15)] よりはるかに少ないことがわかった．また，**Table 4-6** より引張強さ，伸びとも JIS H 4635:2012 の JIS 2 種チタン管規定の範囲内であった．ビッカース硬さは **Table 4-7** より往管のカソード部位が他の部位に比べ若干高めの値を示した．しかし，市販純チタンにおけるビッカース硬さは 160 ～ 250[16)] であることから，水素脆化による影響は小さいと考えられる．

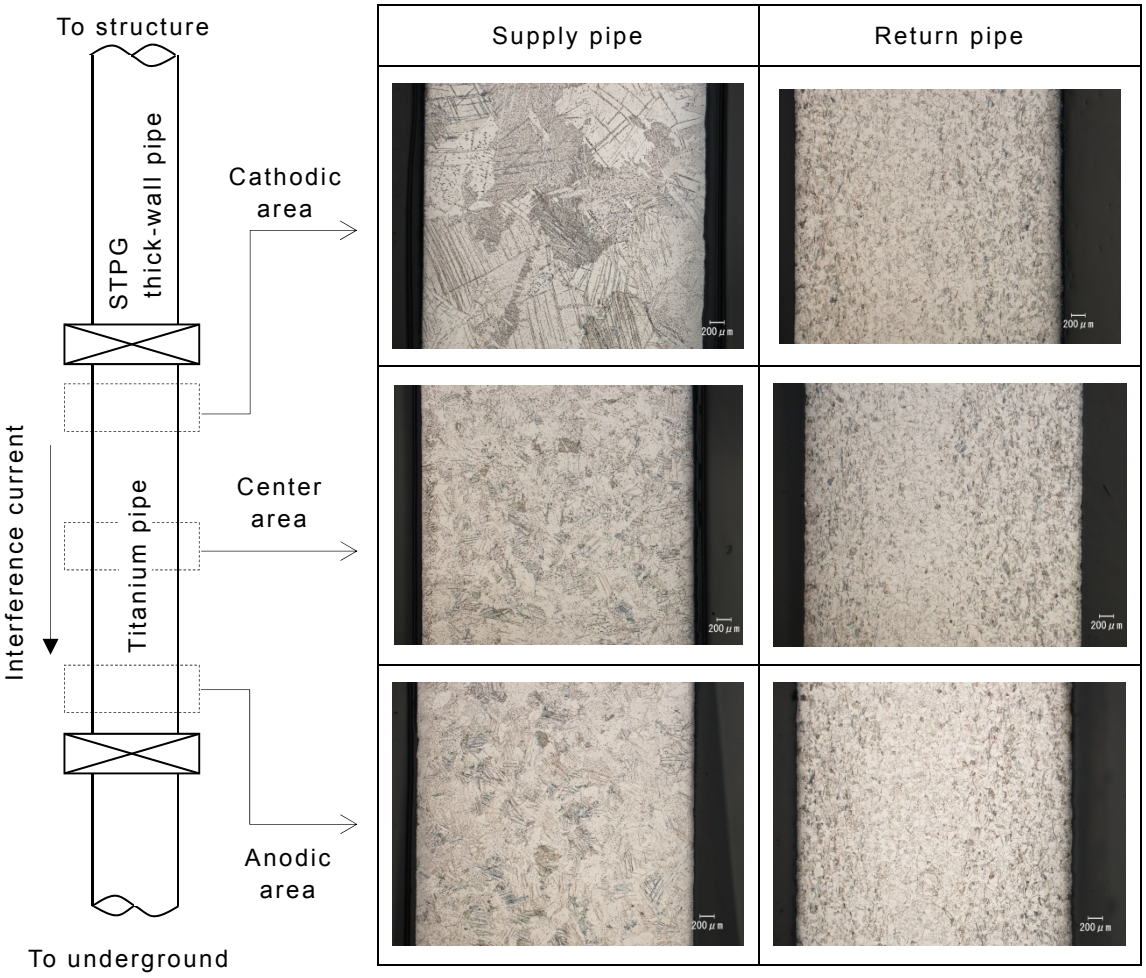


Fig.4−24 Cross-sectional microstructures of titanium pipe.

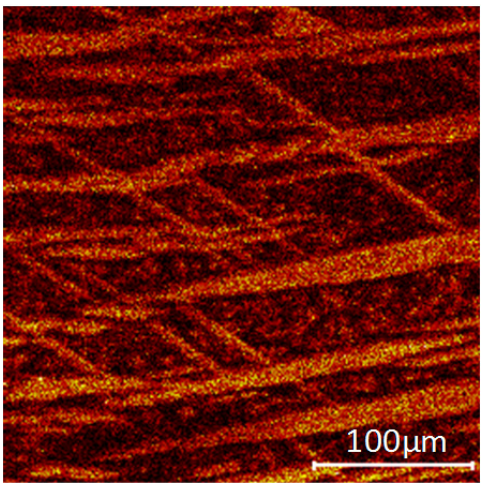


Fig.4−25 TOF-SIMS result of hydrogen of the Ti supply pipe in cathodic area.

Table 4-5 Analytical results of hydrogen content in titanium pipe.(mass%)

	Supply pipe	Return pipe
Cathodic area	0.0016	0.0010
Center area	0.0011	0.0010
Anodic area	0.0011	0.0010

Table 4-6 Tensile strength of titanium pipe in cathodic area.

	Supply pipe	Return pipe
Tensile / MPa	387	392
Elongation / %	43.0	41.4

Table 4-7 Vickers hardness (HV) of titanium pipe in **Table 4-6**.

	Supply pipe	Return pipe
Cathodic area	150.3	136.0
Center area	139.9	140.5
Anodic area	144.9	141.5

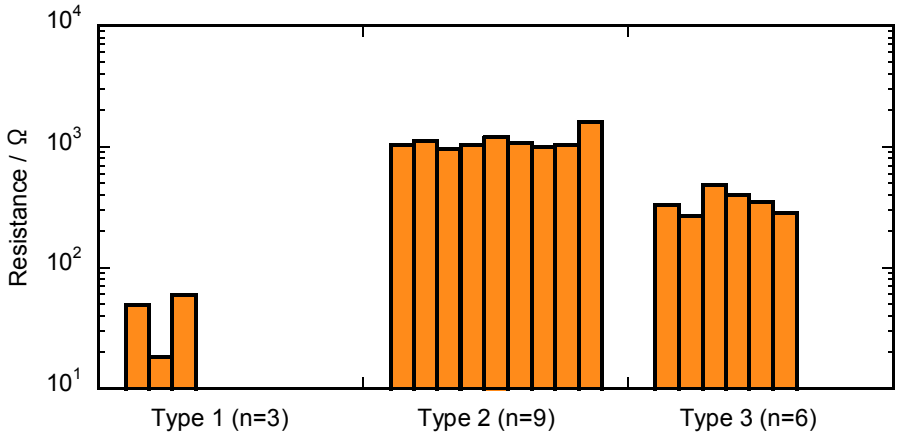
4.4.2.5 絶縁継手部の抵抗計算結果

上記 **4.4.1.5** で示した 3 種類の絶縁継手の状態に明確に該当する箇所を，対策施工前から取出し直前までの定期点検や調査データ等から抽出した．その結果，評価可能な対象数は Type 1 が 3 箇所，Type 2 が 9 箇所，Type 3 が 6 箇所であった．なお，Type 1 と Type 2 は溶液 A，Type 3 は溶液 B が循環している期間中に抽出された．各 Type における抵抗値を，干渉電流 A_0，A_1 および電位差 V_0，V_1，V_2 を用いて計算した．

Fig.4-26 に得られた抵抗値を示す．この抵抗値は，干渉電流流出入に伴うアノード反応抵抗とカソード反応抵抗,およびその間における溶液抵抗を合算した値と考えられる．**Fig.4-26** より，Type 1 が最も抵抗が低いため，干渉電流が流れやすい環境にあるといえる．また本対策を施工した Type 2 が最も干渉電流抑制効果が高い．さらに長期間の使用において Type 3 に移行した場合でも，1 箇所絶縁タイプ（Type 1）の約 5 ～ 27 倍の抵抗を有している．したがって，Type 3 においても，干渉電流による腐食抑制効果が得ら

れると考えられる．

仮に電位差 V_0 および V_1 を 1 V と仮定した場合，**Fig.4−26** の抵抗値より計算される干渉電流を **Fig.4−27** に示す．**Fig.4−27** より，対策施工を行うことによって，対策前の Type 1 に比べ干渉電流が 1／40 ～ 1／10 に軽減することが明らかとなった．



Type 1 : 1 insulating joint between STPG pipes
Type 2 : 2 insulating joints with titanium pipe
Type 3 : 1 insulating joint between STPG pipe and titanium pipe when titanium pipe was electronically connected with STPG pipe at one insulating joint of Type 2.

Fig.4−26 Resistance at insulating joints.

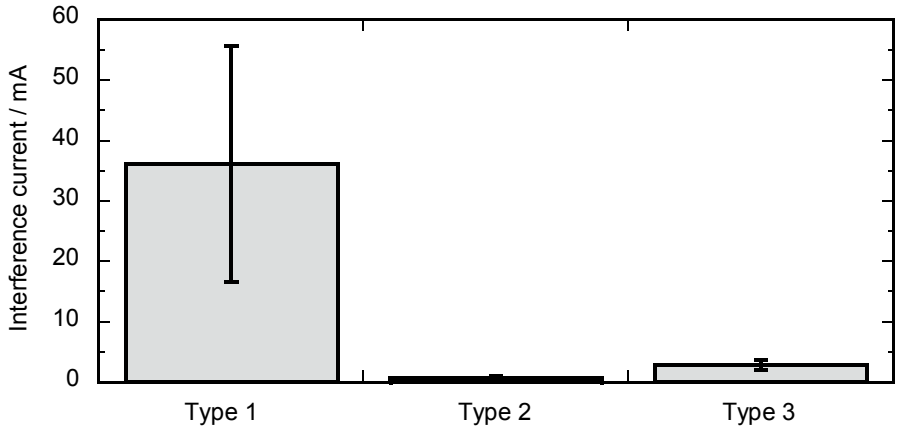


Fig.4−27 Interference current calculated from **Fig.4−26** in the case of 1 V of V_0 and V_1. Error bar indicates the standard deviation (1σ).

これらの電流と電圧の実測値をもとに抵抗に換算した値（以下抵抗の実測値という）と，上記 **4.4.2.1** および **4.4.2.2** で得られた溶液抵抗と分極挙動を用いて計算される抵抗値（以下抵抗の計算値という）との比較を行った．

Type 1 においては電位差 V_0 の実測値は平均約 1 V であった．以下の手順により，この電位差を用いて抵抗の計算値を求めた．最初に **Fig.4-21** に示す溶液 A 中での SS400 のアノードおよびカソードの分極曲線から，ある電流密度を仮定したときのアノード側およびカソード側の電位から得られる電位差を求めた．次に絶縁継手に使用されているガスケット厚み 3 mm における配管内溶液抵抗と，アノード部およびカソード部に仮定した平均電流密度から得られる干渉電流より IR 損を求めた．ここでは簡略化のため溶液抵抗は配管の内径を直径とし，ガスケット厚み 3 mm を距離とする平行平板間の抵抗と仮定して計算した．なお，アノード部やカソード部の長さおよびその距離と，アノード部やカソード部および溶液中での電流密度の分布とを考慮すると，実際の IR 損は本計算から得られる IR 損よりも大きいと考えられる．得られた上記電位差と溶液抵抗による IR 損を合算して電圧を求め，それが電圧の実測値（今回の場合は 1 V）に近づくまで計算を繰り返した．その結果得られた電流と電圧から抵抗を計算し，抵抗の実測値との比較を行った．ここで溶液の温度は 379 K とし，**Fig.4-20** より得られた溶液 A の比導電率 0.658 $mS \cdot cm^{-1}$ を用いた．また干渉電流の流出部（アノード側）と流入部（カソード側）は，上記 **4.4.2.3** より絶縁フランジ端面から 10 cm の配管内面と仮定した．この干渉電流流出入域は以下の考察でも共通とした．また配管径は外径 114.3 mm（内径 104.5 mm）とした．

上記の計算より，平均電流密度が 131 $\mu A \cdot cm^{-2}$ のとき，アノード側電位−71 mV およびカソード側電位−932 mV を得た．これらの電位差 861 mV に溶液抵抗（5.3 Ω）による IR 損 229 mV を加えると，V_0 に相当する電位差は 1090 mV 以上となる．また，計算の結果，干渉電流は 43 mA となる．したがって，Type 1 における絶縁継手両端間の抵抗の計算値は 25 Ω 以上となった．これは，**Fig.4-26** に示される現場での実測値と概ね対応する．

Type 2 においては，干渉電流のほとんどがチタン製短管内の溶液中を流れることを説明する．溶液 A における SS400 カソード分極曲線（**Fig.4-21(b)**）およびチタンアノード分極曲線（**Fig.4-22(a)**）より，地中側 STPG 製配管とチタン製短管の間に干渉電流が 0.01 $\mu A \cdot cm^{-2}$ 以上流れると仮定した場合，アノードとカソード間において約 1.6 V 以上の電位差が生じる．一方，Type 2 における電位差 V_1 の実測値は平均約 1.1 V である．したが

って，チタン製短管と地中側 STPG 製配管の間での干渉電流の流出入は 0.01 μA･cm^{-2} 以下である．以上より，Type 2 においては，建屋側 STPG 製厚肉短管より流出した干渉電流のほとんどはチタン製短管内溶液中を経由し，地中側 STPG 製配管に流入する経路を流れると考えられる．

以上の結果と **Fig.4-21** に示した溶液 A における SS400 のアノードおよびカソードの分極曲線をもとにして以下の考察を行った．配管径は外径 114.3 mm とし，アノード側 STPG 製配管は厚肉管（内径 97.1 mm），チタン製短管は管長 500 mm（内径 106.3 mm）とした．また溶液の比導電率は Type 1 の考察のときと同じ値を用いた．これらの分極挙動より，アノード部とカソード部の平均電流密度が 4 μA･cm^{-2} のとき，アノード側電位 -673 mV とカソード側電位-675 mV を得た．これらの電位差 2 mV に溶液抵抗（868 Ω）による IR 損 1059 mV を加えると，V_1 に相当する電位差は 1061 mV 以上となる．また，計算の結果，干渉電流は 1.2 mA となる．したがって，Type 2 における抵抗の計算値は 869 Ω 以上となる．これは，**Fig.4-26** に示した現場での実測値と概ね対応している．

Type 3 については，Type 1 と同様の考察を行った．ただし，吸着被膜型防錆処理剤を用いているので溶液温度 379 K における比導電率には **Fig.4-20** に示した溶液 C における外挿した値，0.76 mS･cm^{-1} を用いた．また計算には **Fig.4-22(a)**，**Fig.4-21(b)**にそれぞれ示した溶液 C におけるチタンのアノードおよび SS400 のカソードの分極曲線を用いた．なお，上記 **4.4.2.3** より，チタンのアノード部の長さも上記 Type 1 および Type 2 での計算と同様に 10 cm と仮定した．電位差 V_2 の実測値は約 1.3 V であった．

計算の結果，アノード部とカソード部の平均電流密度が 12 μA･cm^{-2} のとき，アノード側電位 870 mV とカソード側電位-452 mV を得た．これらの電位差 1322 mV に溶液抵抗（4.6 Ω）による IR 損 18 mV を加えると，V_2 に相当する電位差は 1340 mV 以上となる．また干渉電流は 4 mA となることから，Type 3 における抵抗の計算値は 334 Ω 以上となる．これは，**Fig.4-26** に示される現場での実測値と対応する．また上記 **4.4.2.2** よりアノード分極測定後取出したチタン製試験片に腐食は見られなかった．これは，上記 **4.4.2.3** で示した実機におけるチタン製短管に減肉が生じていない結果と一致する．

以上より，現場の溶液抵抗と金属材料の分極挙動を用いることにより，実機での絶縁継手部における抵抗を概ね推定できることがわかった．したがって，実機での絶縁継手部の電圧より干渉電流の計算が可能であり，本繰り返し計算により実機での干渉による影響をある程度推定できることがわかった．

4.5 結言

本章では，脱酸素剤を含む水処理剤が投入されている高温高圧水系熱供給管を対象とし，その埋設部を電気防食した際に生じる絶縁継手部を介した干渉電流による熱供給管本管内面の腐食を軽減する方法を検討・評価した．

その結果，以下のことが明らかとなった．

(1) 両端絶縁継手とした安定した不動態皮膜を有する耐食性金属短管を挿入することにより干渉電流を大幅に軽減させることが可能であることを明らかにした．

(2) 採用する短管の耐食性金属材料としてチタンが適していることを実験により明らかにした．

(3) 実験においてチタン製短管におけるカソード部での水素脆化の可能性は認められなかった．

(4) 片端のみ絶縁継手としてチタン製短管から干渉電流を流出させる方法も対策として有効であることを実験により明らかにした．

(5) チタン製短管を用いた実機での対策の効果を検証した．また，干渉電流の大幅な低減に加え,建造物コンクリート内鉄筋と管との絶縁性が向上し防食電流量も大幅に減少できることを明らかにした．

さらに，上記対策を 14 年間実施した配管の防食効果を調査した結果，以下のことが明らかとなった．

(6) 現場調査データより，チタン製短管（JIS 2 種）を用いた腐食対策を実施することにより，長期にわたり干渉電流を 1／40 ～ 1／10 に低減できることを明らかにした．

(7) 内面干渉電流が流出するアノード側 STPG 製短管において局部腐食が確認されたが，14 年間におけるその平均進展速度は最大局部腐食深さの部位にて 0.053 $mm \cdot y^{-1}$ であった．したがって，絶縁継手のアノード側に STPG 製厚肉短管を用いることにより，20 年以上の連続使用が可能であることが明らかとなった．

(8) チタン製短管に腐食減肉は発生せず，水素脆化の可能性は低いことを明らかにした．

(9) 現場での実測の干渉電流，絶縁継手部の電位差に基づき絶縁継手部の抵抗を算出した．また，溶液中での金属材料の分極曲線および溶液の比導電率を用いて繰り返し計算により求めた絶縁継手部の抵抗は，上記の実測値から算出した抵抗と概ね対応する結果を得た．以上より，現場の溶液抵抗と金属材料の分極挙動を用いて，実機での干渉の影響をある程度推定できることがわかった．

以上より，14 年間の現場実績の解析とその考察により，内面干渉電流による腐食対策法として両端を絶縁フランジにしたチタン製短管と STPG 製厚肉短管を併用する方法が長期にわたり有効であることを確認した．

4.6 参考文献

1) 酒井康行, “空調設備の腐食と防食”, pp.19−20 (1996) 技術書院.

2) B. Bazzoni, P. Fassina, V. Sia and L. Lazzari, Materials Performance, **39** (9), 26 (2000).

3) 中島博志, 腐食防食シンポジウム資料, 69th, 23 (1987).

4) 植田健二, 坂西彰博, 防錆管理, **32** (4), 118 (1988).

5) A.J. Sutherl and and R.J. Tekippe, Materials Protection and Performance, **11** (5), 31 (1972).

6) 藤井哲雄, プラントエンジニア, **31** (7), 54 (1999).

7) 公共建築協会, “機械設備工事標準図”, p.108 (2001)（社）公共建築協会.

8) 下郡一利, 防食技術, **30** (6), 349 (1981).

9) 佐藤廣士, 日本海水学会誌, **44** (3), 200 (1990).

10) 藤井秀樹, 材料と環境, **60** (5), 248 (2011).

11) 上窪文生, 配管技術, **27** (10), p.150 (1985) 日本工業出版株式会社.

12) 日本塑性加工学会編, “チタンの基礎と加工”, pp.16−17 (2008) 株式会社コロナ社.

13) 日本チタン協会編, “チタンの加工技術”, pp.214−220 (2003) 日刊工業新聞社.

14) チタニウム協会技術委員会耐食性分科会, チタニウム・ジルコニウム, **29** (3), 175 (1981).

15) G.A. Lenning, C.M. Craighead and R.I. Jaffee, Journal of Metals, **6** (3), 367 (1954).

16) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典 5”, pp.869−870 (1963) 共立出版株式会社.

第 5 章　埋設鋼構造物への交流電流による腐食影響評価

第 **4** 章においては，埋設鋼構造物に対して実施した電気防食の防食電流に起因した干渉問題とその対策について検討した．このような直流電食問題に対し，近年高圧交流送電線からの誘起等により埋設鋼構造物に流れる交流電流に起因した交流電食問題が顕在化している．本章では，この交流電流による埋設鋼構造物への腐食影響評価について検討した結果について述べる．

5.1 緒言

近年，土壌に埋設されたパイプラインの塗覆装ホリデイ部において，交流電流が鋼管の腐食に影響を及ぼすことが確認されている [1)~12)].

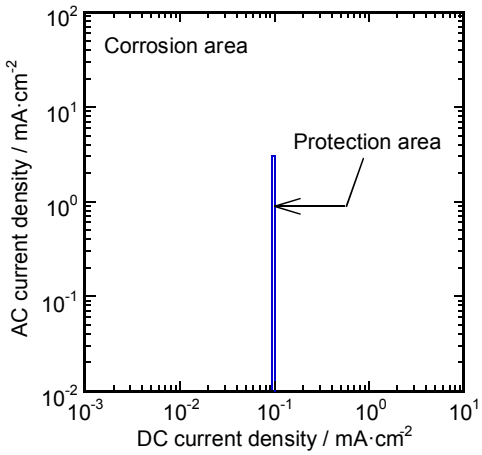
この交流電流は，高圧架空送電線から埋設パイプラインに誘起される交流誘導電流や，新幹線等の交流電鉄からの漏れ電流などである．特に近年においては，パイプラインの塗覆装の絶縁性能向上により，送電の高圧化に伴う大きな誘導電流が生じやすく，塗覆装ホリデイ部における交流腐食リスクが大きくなると考えられている [13)~15)].

鉄を水溶液中に浸漬すると，ある自然電位を示す．このとき，鉄に交流電流を加えると，鉄の電位は正弦波形を描くと考えられる．鉄の電位が自然電位より貴な半周期においては，以下のアノード反応が促進され腐食が進行する [16)].

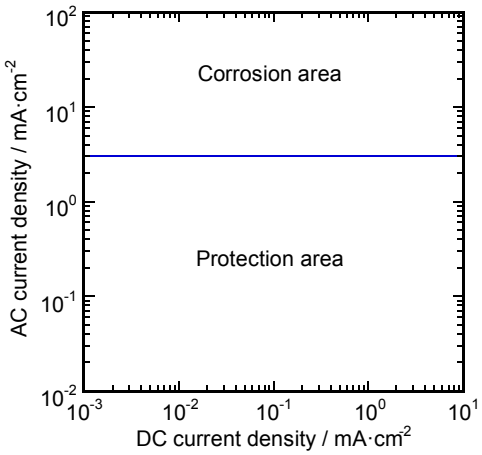
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{1}$$

一方，鉄の電位が自然電位より卑な半周期においては，(1)式の反応は抑制され防食状態となる．すなわち，交流電流印加時，鉄の電位は自然電位より貴な状態と卑な状態を交互に繰り返すため，周期的に腐食の加速と防食が繰り返される．このとき，自然電位より貴な半周期で生じた腐食生成物は，次の卑な半周期で元の金属の状態に戻ることは困難である．そのため腐食は進行し，これを交流腐食と呼んでいる．

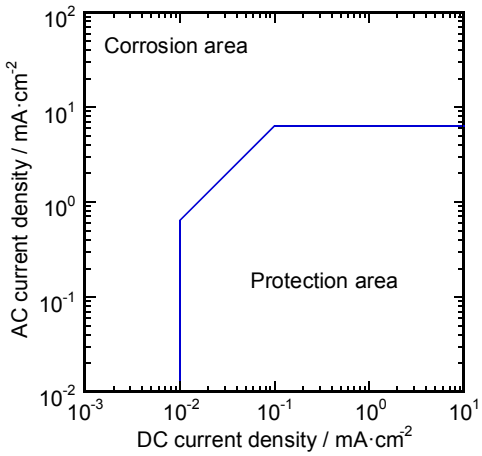
この交流腐食評価法として，従来，現場にプローブを設置し，プローブに流れる交流電流密度と防食（直流）電流密度から腐食への影響を評価する手法が用いられている．評価基準の一例を **Fig.5-1** に示す [13),15),17)~19)]. **Fig.5-1** より明らかなようにプローブ電流による評価基準は多種類存在している．この理由として，これらの評価法における判定基準は長期埋設試験からの重量減少量等を用いて作成されており，埋設鋼管に対する交流腐食の影響は土質によって様々に変化するためと考えられる．



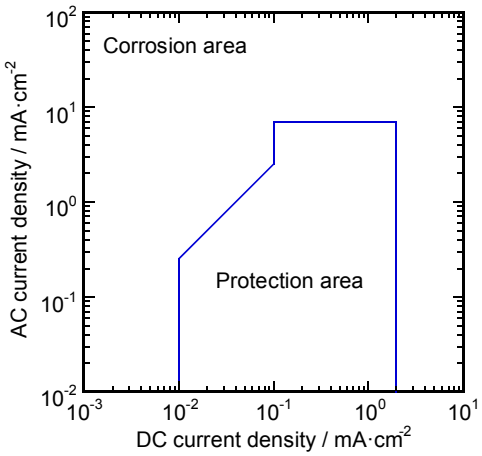
(a)[17)]



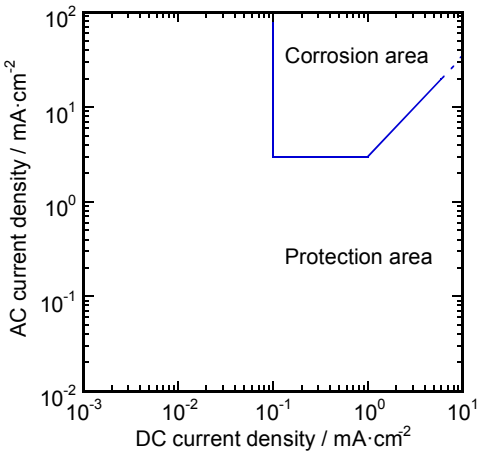
(b)[18)]



(c)[13)]



(d)[15)]



(e)[19)]

Fig.5−1 Criteria of AC corrosion with AC and DC current density.

したがって，様々な土壌環境に対応した評価を行う為には，土質毎の重量減少量等の測定が必要となり，多大な労力と時間を要する．

以上より本章では，重量減少量による評価に比べて短時間で評価可能な鋼製プローブの電位を測定する交流腐食評価法について検討を行った．

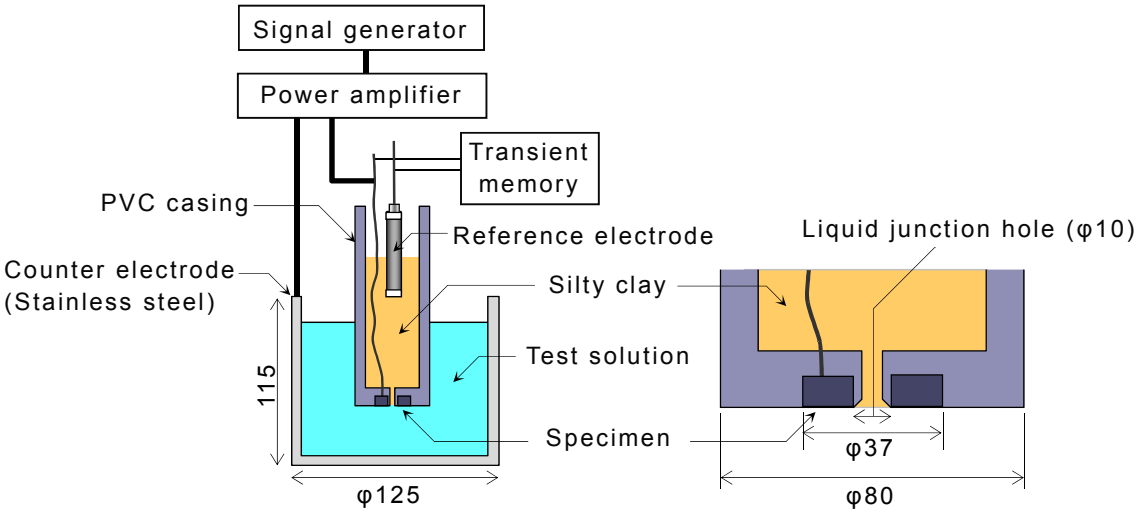
5.2 実験方法

本研究では，交流電流印加時の電気防食下の鋼製プローブの電位波形を測定することによりその最貴電位（以下「ピーク電位」という）と炭素鋼の腐食との関係を検討した．

5.2.1 IR-free プローブを用いた電位測定

まず，水溶液環境中での炭素鋼の電位を測定した．なお，本実験ではプローブを用いた評価を行った．

本プローブは，**Fig.5-2(a)**に示すようにポリ塩化ビニル（PVC）樹脂製の筒の底面に円板状の SS400 製試験片（組成…C:0.11，Si:0.11，Mn:0.31，P:0.018，S:0.009 mass%，直径 37 mm，供試面積 10 cm^2）が埋め込まれている．



(a) Schematic diagram　　(b) Specimen

Fig.5-2 Experimental setup for measuring IR-free potential. (mm)

試験片の中央には電位測定孔（液絡）を設けており，樹脂製筒内および電位測定孔内にはシルト質土壌に硫酸ナトリウムを添加して 2.0 $S \cdot m^{-1}$ に比導電率を調製した土壌を充填している．なお，電位測定孔を形成する筒状樹脂の先端は，約 45° のテーパー加工が施されている（**Fig.5-2(b)**）．電位測定時においては，飽和硫酸銅電極（以下，電位は

全て飽和硫酸銅電極基準とする）を樹脂製筒内の土壌に設置することにより，印加電流と水溶液抵抗による IR 損の影響を極力小さくした電位測定が可能となる．以下，本構造を有するプローブを「IR-free プローブ」，IR-free プローブの筒内に照合電極を設置し測定した電位を「IR-free 電位」と呼ぶ．

5.2.1.1 ピーク電位の測定

内容積が約 1000 ml のステンレス鋼製（SUS 304）容器内に，比導電率を 29 mS·m^{-1}（濃度 0.02 mass%）に調製した硫酸ナトリウム水溶液 700 ml を満たし，前述の IR-free プローブの底面を水溶液中に浸漬した（**Fig.5-2(a)**）．

エヌエフ回路設計ブロック社製波形発生器 NF-1915 から直流信号を発生し，その波形をエヌエフ回路設計ブロック社製定電流電源 TA-250 で増幅後，ステンレス容器を対極として試験片に 100 μA·cm^{-2} の防食電流を 7 日間印加した．その後，5 水準の交流電流（60 Hz，0.5 ～ 20 mA·cm^{-2}）を 3 分間毎に上記の防食電流に重畳し，試験片に印加した．各交流電流重畳時の IR-free 電位の波形をサンプリング速度 0.1 ms，500 Hz ローパスフィルタ設定で日置電機社製データ記録装置 8835 を用いて記録した．記録した IR-free 電位波形より最貴電位（以下「ピーク電位」という）を求めた．以下，ピーク電位の測定は，全て同様の方法で行った．

5.2.1.2 交流の周波数によるピーク電位の変化の測定

上記 **5.2.1.1** の実験装置を用いて防食電流 100 μA·cm^{-2} に交流電流 2 mA·cm^{-2} を重畳し，交流周波数を 5 ～ 60 Hz の 6 水準に変化させた時のピーク電位を求めた．なお，防食電流 1 mA·cm^{-2} に交流電流 10 mA·cm^{-2} を重畳した場合，および防食電流 100 μA·cm^{-2} に交流電流 6 mA·cm^{-2} を重畳した場合については，交流周波数を 16·2/3 Hz（約 16.7 Hz），50 Hz および 60 Hz に変化させて同様の測定を行った．16·2/3 Hz は交流腐食が生じたヨーロッパの一部の交流電化鉄道で使用されている周波数である [1),14)]．

5.2.1.3 カソード分極曲線の測定

上記 **5.2.1.2** のピーク電位の測定終了後，同一の IR-free プローブを試験極，ステンレス鋼製容器を対極として北斗電工社製電気化学測定システム HZ-3000 を用いて，自然電位から-1400 mV まで，電位走査速度 20 mV·min^{-1} でカソード分極曲線の測定を行った．

5.2.2 長期腐食試験によるピーク電位と腐食量との関係

SS400 製試験片（組成…C:0.09，Si:0.06，Mn:0.40，P:0.019，S:0.012 mass%）に交流電流および防食電流を通電した状態で長期腐食試験を実施した．実験に使用した IR-free プローブは，上記 **5.2.1** 項で述べた IR-free プローブとは異なり，**Fig.5-3** に示すように試験面を鉛直方向とした．これは，試験片から水素が発生した場合に，電位測定孔へ気泡が混入することによって電位測定が困難となることを避けるためである．なお電位測定孔を形成する筒状樹脂の先端は，上記 **5.2.1** 項と同様約 45°のテーパー加工が施されている．

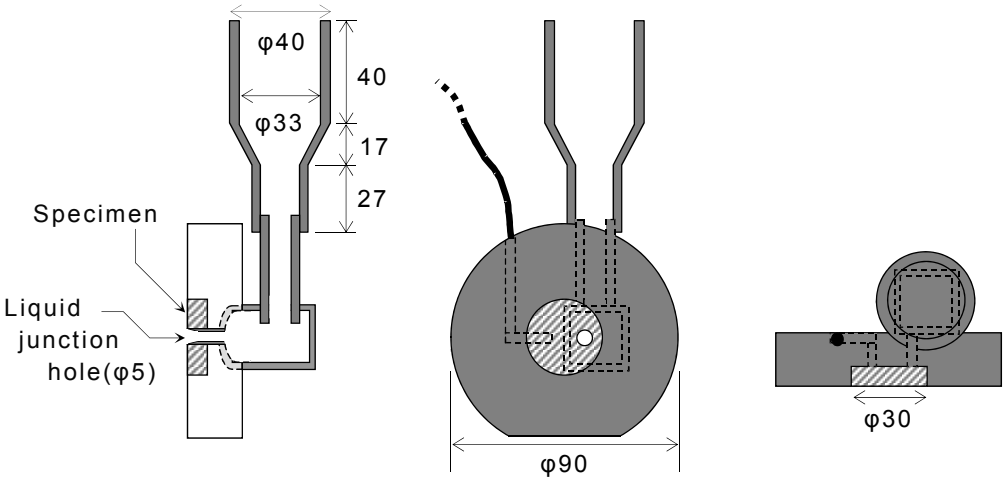


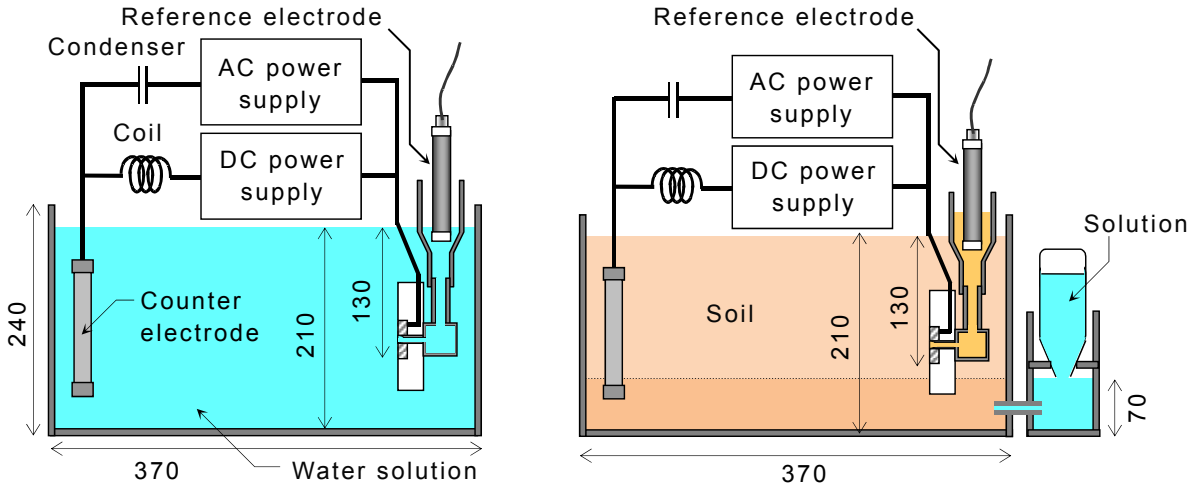
Fig.5-3 The schematic diagram of the probe. (mm)

5.2.2.1 硫酸ナトリウム水溶液中での長期浸漬試

比導電率 2 mS･m^{-1} の硫酸ナトリウム水溶液（濃度 0.02 mss%）を満たした樹脂製コンテ容中面以外は絶縁処置を施し上記 SS400 製円板状試験片（直径 30 mm，試験積 6.9 cm^2）を浸た（**Fi.5-4(a)**）．**Fig.5-4(a)**に示す電源等を用いて 0.01 ～ 1 mA･cm^{-2} の防食電流 5 水準に 1 ～ 20 mA･cm^{-2} の交流電流（60Hz）を重畳させた合計 13 水準の電流印加条件で約 9 ヶ月間浸漬試験を行った．また，試験片を取り出す直前に試験片背面の筒状筐体に照合電極を挿入して，電位測定孔を通じてピーク電位の測定を行った．なお，電位測定孔内には硫酸ナトリウム水溶液が満たされている．また上記以外にピーク電位の測定のみを目的に 6 水準の電流印加条件を追加し，実施した．なお，ピーク電位の測定は電流印加時から 10 日後に実施した．

5.2.2.2 土壌中での長期埋設試験

上記 **5.2.2.1** と同様の樹脂製コンテナ容器中に土壌を充填し，同様の試験片を埋設し，**Fig.5-4(b)**に示す電源等を用いて 0 ～ 0.5 mA･cm^{-2} の防食電流 6 水準に 0.5 ～ 5 mA･cm^{-2} の交流電流（60 Hz）を重畳させた合計 15 水準の電流印加条件で約 6 ヶ月間埋設試験を行った.試験に用いた土壌は,道路用砕石の一種であるスクリーニングス(粒径 2 mm 以下）に水道水を含浸させたもの（土壌①），および，スクリーニングスに 20 mS･m^{-1} の硫酸ナトリウム水溶液を含浸させたもの（土壌②）の 2 種とした．なお **Fig.5-4(b)**に水溶液の補給方法を示す．さらに，電位測定孔および試験片背面の筒状筐体の中には，上記 **5.2.1** 項と同様のシルト質土壌が充填されている．また，試験片を取り出す直前に試験片背面の筒状筐体内に照合電極を設置し，電位測定孔を通じて試験片のピーク電位の測定を行った．さらに，試験片と電源の結線を外し比較的電位が安定する 3 分後に自然電位を測定した．また，上記以外にピーク電位の測定のみを目的に 3 水準の電流印加条件を追加し実施した．なおピーク電位の測定は，電流印加時から 10 日後に実施した．



(a) Corrosion test in Na_2SO_4 solution　　(b) Corrosion test in soils

Fig.5-4 The schematic diagram of the long-term corrosion tests. (mm)

5.2.2.3 実地での長期埋設試験

交流電流の影響を受けていると思われる電気防食下の実際のパイプライン（ポリエチレンライニング鋼管）近傍の土壌（深さ約 1.2 m）に三角錐形状（直径 26 mm，面積 20 cm^2）の SS400 製試験片（組成…C:0.13，Si:0.05，Mn:0.29，P:0.021，S:0.008 mass%）を装着した IR-free プローブを打設し，埋設鋼管と短絡して，長期埋設試験を実施した．なお，試験片には **Fig.5-5** に示すように，直径 5 mm の電位測定孔が穿孔され PTFE チューブが挿入されている．PTFE チューブ内には上記 **5.2.1** 項と同様のシルト質土壌が充填されている．

14 ヶ月経過後の取出し直前に試験片に流れる平均防食電流密度，平均交流電流密度（60 Hz），ピーク電位，自然電位（埋設鋼管と試験片の短絡を解除して，電位が比較的安定する 3 分後の値）を測定した．また取出し後，試験片を酸洗し，腐食による重量減少量を求めた．

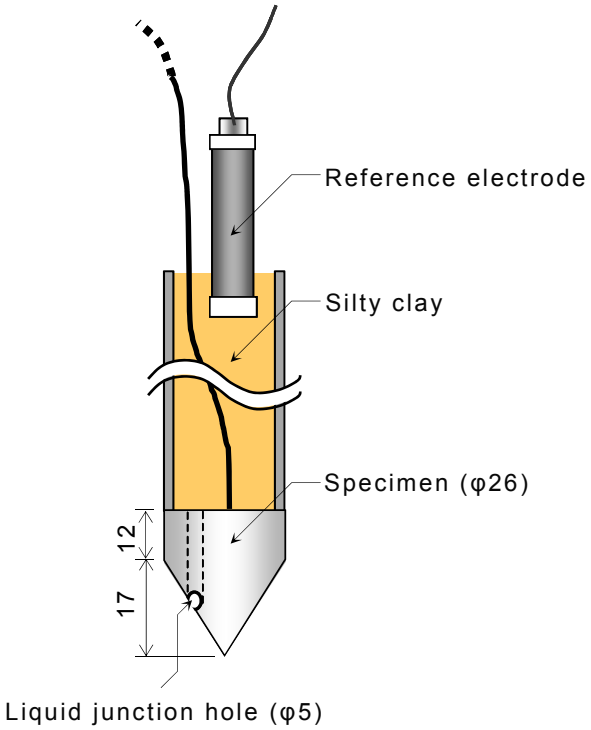


Fig.5-5 The schematic diagram of the specimen for the field.

5.3 結果および考察

5.3.1 IR-free プローブを用いた電位測定結果

5.3.1.1 ピーク電位の測定結果

Fig.5-6 に，防食電流 100 μA·cm^{-2} に交流電流を重畳したときの SS400 製試験片の IR-free 電位の波形を示す．**Fig.5-6** より，試験片の電位波形は正弦波に近い形となることがわかる．また，交流電流の増大に伴い中心電位が上昇しているのは，交流電流が増大すると，卑となる半周期での試験片の電位が水素発生領域に入り，ターフェル勾配の関係より，水素発生領域ではカソード電流の増加に対して電位が下がりにくい関係を示すことから，カソード方向の電位変化が抑制された効果が表れたためと考えられる．

Fig.5-7 に，交流電流密度とピーク電位の関係を示す．**Fig.5-7** より，ほぼ直線関係が認められ，交流電流が増大するほどピーク電位はより貴となることがわかる．このことから,交流電流密度の増大に伴って試験片の腐食リスクが大きくなることが予想される．

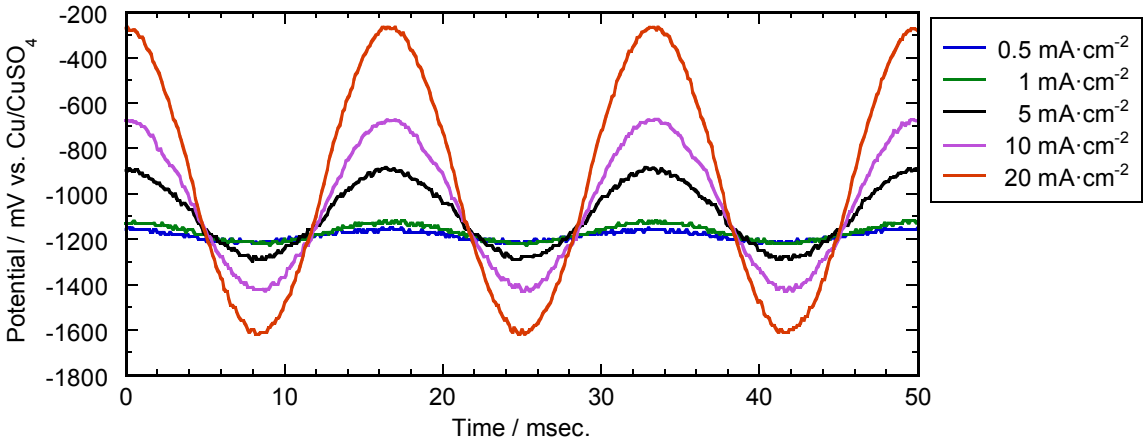


Fig.5-6 Effect of AC current density on the relationship between potential and time.

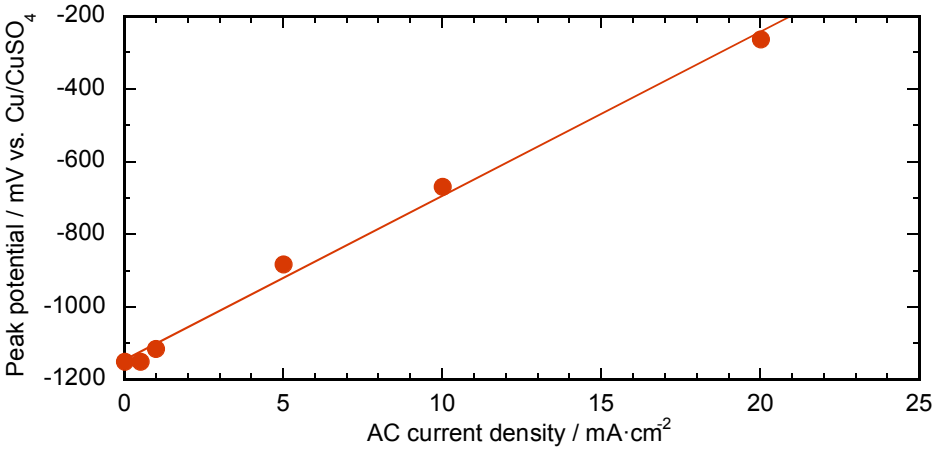


Fig.5-7 Relationship between AC current density and peak potential.

5.3.1.2 周波数とピーク電位の関係

防食電流 100 μA･cm^{-2}に，交流電流 6 mA･cm^{-2}を重畳した場合の，交流の周波数による試験片の IR-free 電位波形の変化を **Fig.5-8** に示す．また，**Fig.5-8** より求めたピーク電位と周波数の関係を他の実験水準とともに **Fig.5-9** に示す．**Fig.5-9** より周波数が低下するほどピーク電位は貴となる傾向が得られた．

したがって，周波数が低くなるほど，腐食リスクが大きくなることが予想される．ここで，周波数の低下に伴いピーク電位が上昇する理由として，次のことが考えられる．すなわち，一般に鋼面での等価回路が反応抵抗と電気二重層容量の並列回路で表されることから，周波数が低くなると，界面の電気二重層容量のインピーダンスが高くなり，界面全体のインピーダンスが高くなる．このとき相対的に反応抵抗側のインピーダンスが小さくなって，電流が反応抵抗側を多く流れることより，ピーク電位が上昇すると考えられる．

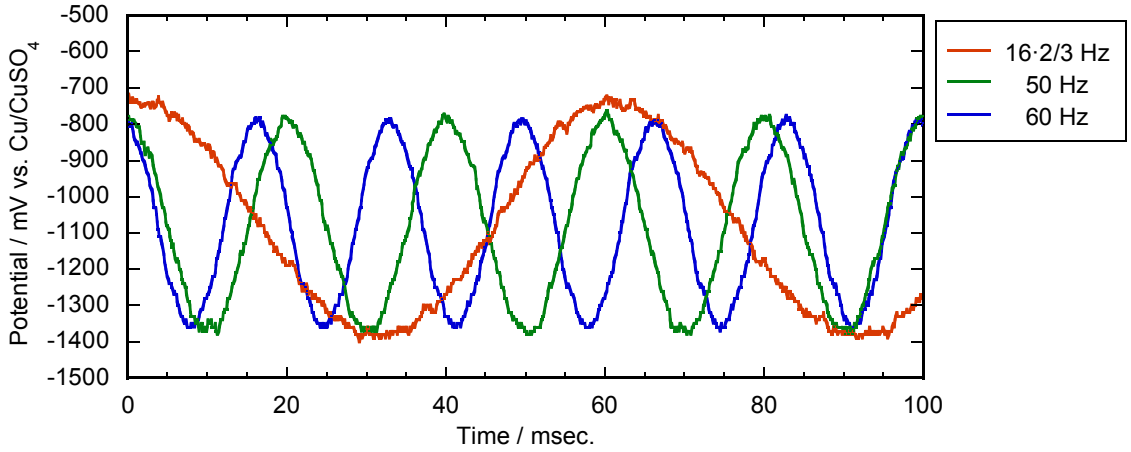


Fig.5-8 Effect of AC frequency on the relation between potential and time.
(In an aqueous solution of Na_2SO_4, DC current density 100μA･cm^{-2})

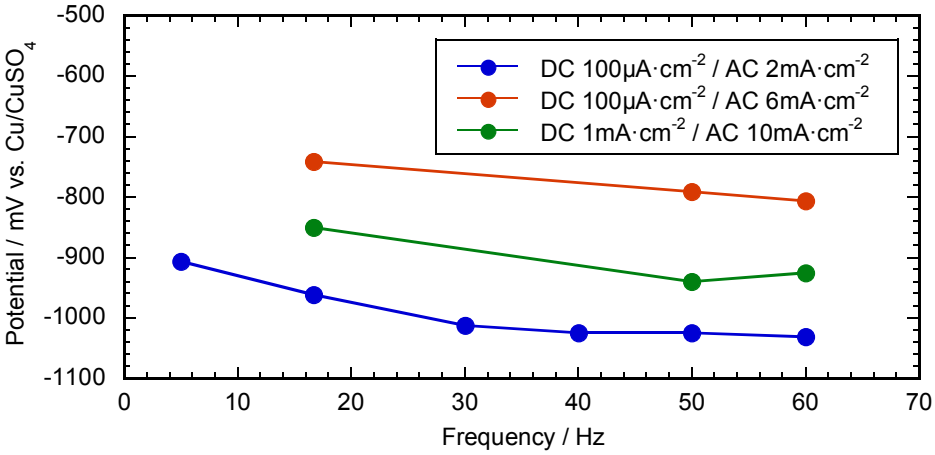


Fig.5−9 Relationship between peak potential and frequency.

5.3.1.3 カソード分極曲線の測定結果

Fig.5−10 にカソード分極曲線の測定結果を示す．自然電位は，−770 mV となった．また，水素発生領域におけるターフェル勾配は約 118 mV･decade^{-1} となり，IR 損の影響がほとんどないことを確認した．自然電位から約−950 mV までの範囲は，酸素の拡散限界電流が現れていると考えられる．

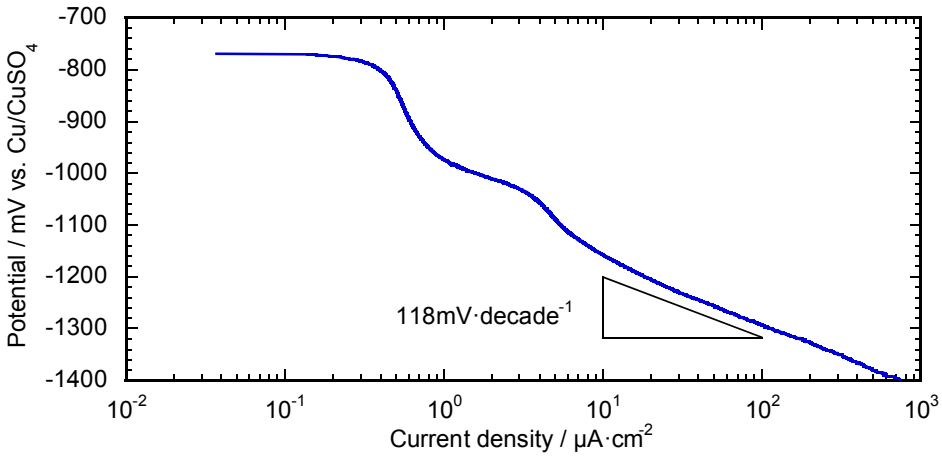


Fig.5−10 Cathodic polarization curve of SS400 specimen.

5.3.2 長期腐食試験によるピーク電位と腐食量との関係

5.3.2.1 硫酸ナトリウム水溶液中の長期浸漬試験結果

Table 5-1 に，硫酸ナトリウム水溶液中において各試験片に印加された交流電流密度および防食電流密度，試験終了直前に測定されたピーク電位，長期浸漬試験からの重量減少によって求めた平均腐食速度の一覧を示す.

本実験においては，自然電位はほぼ全ての条件で約-770 mV となった．表中平均腐食速度の空欄は，ピーク電位のみ測定したことを示している．ピーク電位と腐食速度の関係をプロットした図を **Fig.5-11** に示す．**Fig.5-11** よりピーク電位が高くなるほど，腐食速度は増大する傾向を示していることがわかる.なお,実用上許容される腐食速度を 0.01 mm･year^{-1}未満 [14]とすると,本水溶液実験においては,ピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であれば，防食が達成されていることがわかる.

Table 5-1 Results of the long-term immersion.

AC current density (mA･cm^{-2})	DC current density (mA･cm^{-2})	Peak potential (mV vs. Cu/$CuSO_4$)	Corrosion rate (mm･year^{-1})
0.5	0.01	-975	–
	0.05	-1119	–
1	0.01	-950	–
	0.05	-1084	0.001
	0.1	-1125	0.001
	0.5	-1050	0.002
5	0.01	-806	0.092
	0.05	-1034	0.004
	0.1	-897	0.006
	1	-1020	0.004
10	0.01	-533	0.069
	0.05	-488	–
	0.1	-708	–
	0.5	-948	0.002
	1	-940	0.004
20	0.01	-390	0.314
	0.05	-408	0.035
	0.5	-470	–
	1	-675	0.004

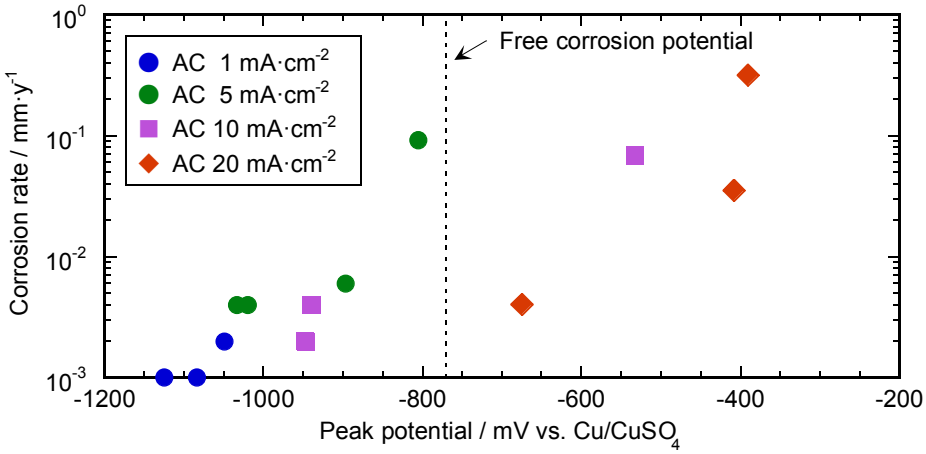


Fig.5−11 Relationship between corrosion rate and peak potential.

ピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であれば「防食傾向」，そうでない場合を「腐食傾向」と判断して，防食電流密度と交流電流密度から腐食傾向を判断する従来技術との比較を試みた．その結果を **Fig.5−12** に示す．図中◆印はピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であることを示し，◆印はそうでない場合を示す．また，重量減少量などから評価する従来技術によって作成された境界 [15] を示す．**Fig.5−12** より，水溶液中では，従来技術から得られた範囲に比べ，より広い範囲で防食が達成できることがわかる．また平均腐食速度のデータ（**Table 5−1**）も同じ傾向を示した．

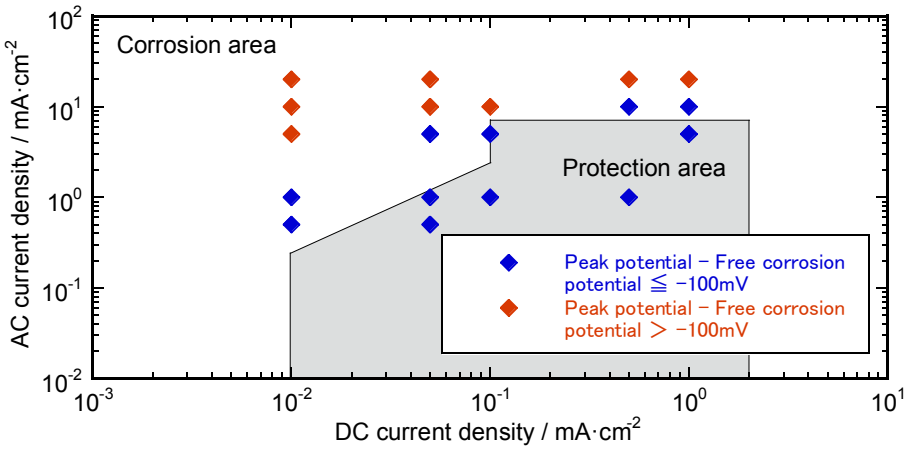


Fig.5−12 Comparison between the method using peak potential and conventional method. (In an aqueous solution of Na_2SO_4)

5.3.2.2 土壌中の長期埋設試験結果

Table 5-2 に，土壌環境中において各試験片に印加された交流電流密度および防食電流密度，試験終了直前に測定されたピーク電位，自然電位，ピーク電位と自然電位の差であるシフト値，長期埋設試験からの重量減少量によって求められた平均腐食速度の一覧を示す．なお試験片に，100 μm 以上の局部腐食を生じた場合には，表中右端に「*」印を付した．

Table 5-2 Results of the long-term buried test.(In soil environment)

	AC Current density ($mA \cdot cm^{-2}$)	DC Current density ($mA \cdot cm^{-2}$)	Peak potential (mV)	Free Corrosion potential (mV)	Potential shift (mV)	Crrosion rate ($mm \cdot year^{-1}$)	Localized corrosion sign
Soil①	0.5	0.01	-522	-553	31	0.024	*
		0.02	-1060	-741	-319	0.009	
	1	0	197	-680	877	0.132	*
		0.02	-509	-452	-57	0.001	*
		0.05	-791	-731	-60	0.009	
		0.1	-978	-766	-212	0.003	
	3	0	322	-724	1046	0.188	*
		0.02	-344	-555	211	—	
		0.05	-397	-806	409	—	
		0.1	-540	-720	180	0.001	*
		0.5	-1220	-1085	-135	0.004	
	5	0	1631	-731	2362	0.185	*
		0.1	-628	-1013	385	—	
		0.5	-972	-1107	135	0.01	
Soil②	1	0.01	-522	-674	152	0.002	
		0.02	-747	-708	-39	0.001	
		0.05	-966	-571	-395	0.001	
		0.1	-1280	-682	-598	0.002	

土壌環境中では，自然電位の値が各試験片で異なる値を示した．そのため，腐食速度をピーク電位と自然電位の差であるシフト値で整理した．その結果を **Fig.5-13** に示す．なお **Fig.5-13** において，塗りつぶしたマークは，100 μm 以上の局部腐食を生じたものである．土壌中においても，ピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であれば，平均腐食速度および局部腐食の観点から防食が達成されていることがわかる．また **Table 5-2** の Soil ①の最下段のデータより，ピーク電位が一般的な防食基準電位（-850 mV）より卑であれば，たとえピーク電位が自然電位より貴側であっても，大きな腐食を生じないと考えられる．

上記 **5.3.2.1** と同様にピーク電位が自然電位より 100 mV 卑となる値を基準として，ピーク電位によって防食傾向と腐食傾向を判断した場合の，従来技術 [15]との比較を **Fig.5-14** に示す．但し，ピーク電位が-850 mV より卑となる場合は，防食傾向と判断した．なお，防食電流がゼロの時のデータは便宜上，防食電流が 0.001 mA･cm^{-2} としてプロットした．**Fig.5-14** から明らかなように今回用いた土壌中においては，本評価手法と従来技術とはおおよそ一致する．但し，境界線付近の評価は土質によって異なることが予想された．

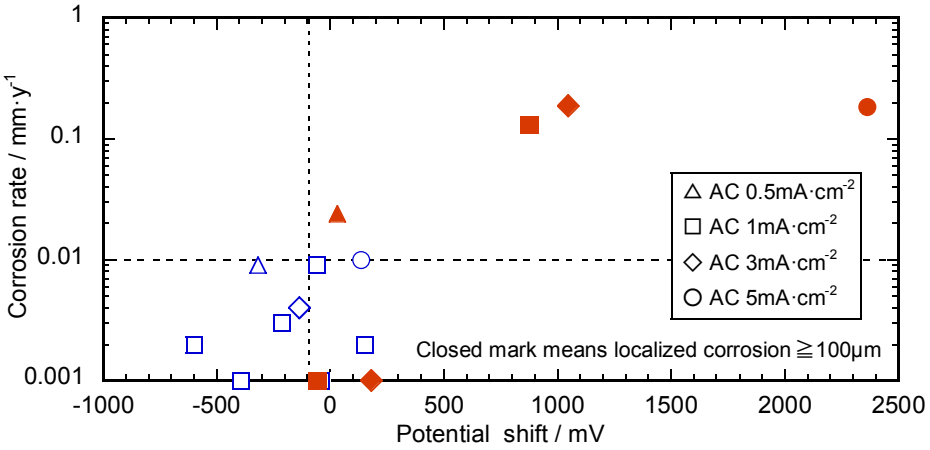


Fig.5-13 Relationship between corrosion rate and potential shift. (In soil environment)

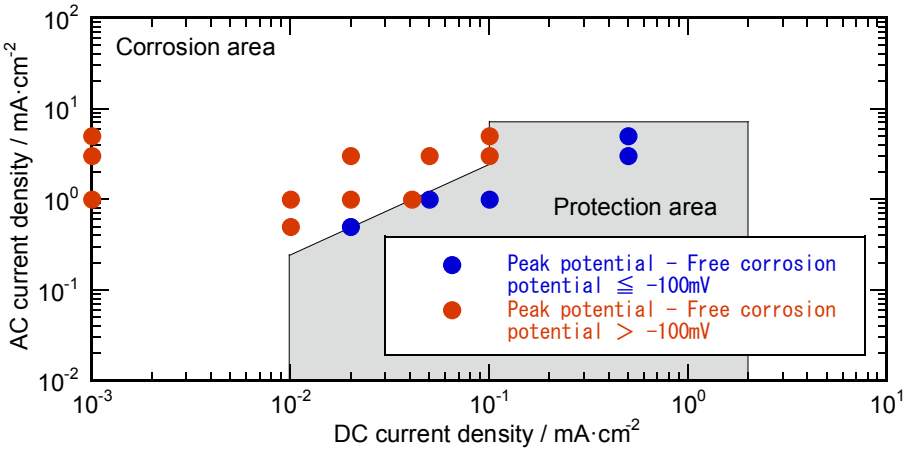


Fig.5-14 Comparison between the protection area decided by using peak potential and conventional method. (In soil environment)

5.3.2.3 実地での長期埋設試験結果

実地における 9 地点での 14 ヶ月間の長期埋設試験の結果を **Table 5-3** に示す. 表には, 取出し直前に測定された試験片での平均交流電流密度, 平均防食電流密度, ピーク電位, 自然電位, ピーク電位と自然電位との差であるシフト値, 重量減少量から求められた平均腐食速度を示す. これらのデータより, ピーク電位が一般的な防食基準電位(-850 mV)より卑であれば, たとえピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であるという基準を満たしていなくても, 大きな腐食を生じないことがわかる.

Table 5-3 Results of the long-term buried tests in field.

Location	Average AC current density ($mA \cdot cm^{-2}$)	Average DC current density ($mA \cdot cm^{-2}$)	Peak potential (mV)	Free corrosion potential (mV)	Potential shift (mV)	Corrosion rate ($mm \cdot year^{-1}$)
A	0.25	0.18	-1340	-1100	-240	0.002
B	1.1	0.65	-1370	-1170	-200	0.001
C	0.85	0.55	-1270	-1190	-80	0.001
D	0.3	0.14	-990	-1310	320	0.001
E	1	0.65	-1410	-1200	-210	0.001
F	0.3	0.35	-1400	-1140	-260	0.001
G	0.1	0.05	-1280	-1020	-260	0.002
H	0.3	0.15	-1230	-1210	-20	0.002
I	0.2	0.04	-1200	-1150	-50	0.002

5.3.2.4 長期腐食試験結果のまとめ

上記 **5.3.2.1** での水溶液中の長期浸漬試験結果, 上記 **5.3.2.2** で得られた土壌中の長期埋設試験結果および上記 **5.3.2.3** の実地での長期埋設試験結果を合わせたプロットを **Fig.5-15** に示す. なお水溶液中でのピーク電位は自然電位（-770 mV）からのシフト値に換算して示した. また今回の基準を満たしておらず, かつピーク電位が防食基準電位より低く, 防食が達成されているものは今回のプロットから除外した. 水溶液環境, 土壌環境, 現場土壌環境ともに, ピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であれば, 防食が達成されていることがわかった. 以上の結果より, 本手法を用いれば, 実験室での評価だけでなく, 実地で IR-free プローブを土壌中に挿入することで長期腐食試験に比べて比較的短時間で交流腐食を評価できる可能性があることがわかった.

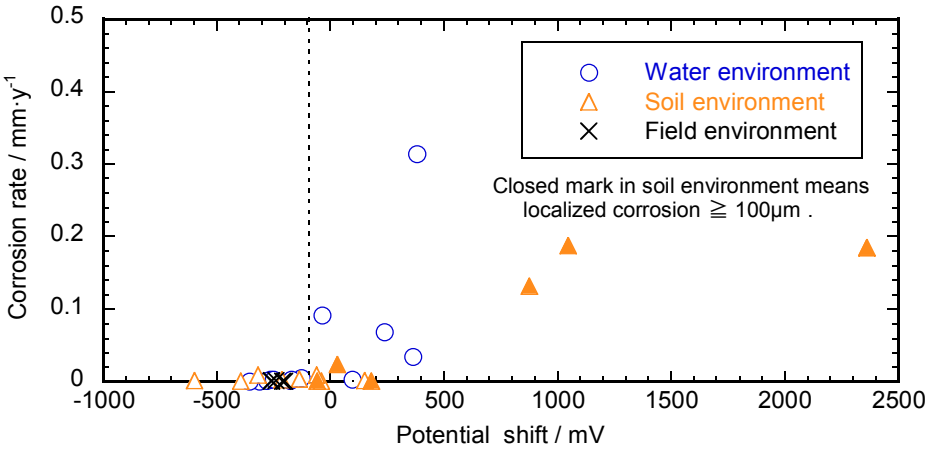


Fig.5-15 Relationship between corrosion rate and potential shift.
(In soil and solution environment)

5.4 結言

交流腐食の影響評価法として，交流が印加された電気防食下の鋼製 IR-free プローブの電位（IR-free 電位）を測定する方法について検討を行った．

その結果以下の点が明らかとなった．

(1) 交流電流密度が大きくなるほど，また，交流の周波数が低くなるほどピーク電位が上昇し，腐食リスクが高くなることがわかった．

(2) 電気防食された炭素鋼のピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であれば，平均腐食速度，局部腐食深さの観点から，炭素鋼は防食されていると考えられる．また，ピーク電位が従来の防食基準電位より卑であれば，大きな腐食を生じないことがわかった．

(3) 土質によって鋼の交流腐食への感受性は異なることがわかった．したがって，土質毎に本手法を用いることによって，試験片の重量減少量等を測定する従来の手法に比べ，比較的短時間で，かつ現場においても交流腐食を評価できる可能性が見出された．

5.5 参考文献

1) W. Prinz, Proceedings of UK Corrosion '92, 1 (1992).

2) R.D. Southey, F.P. Dawalibi and F.A. Donoso, Materials Performance, **33** (5), 19 (1994).

3) E.L. Kirkpatrick, Materials Performance, **34** (7), 14 (1995).

4) J. Dabkowski, Materials Performance, **35** (8), 9 (1996).

5) D.L. Caudill and K.C. Garrity, Materials Performance, **37** (8), 17 (1998).

6) R.A. Gummow, R.G. Wakelin and S.M. Segall, Materials Performance, **38** (2), 24 (1999).

7) H.R. Hanson and J. Smart, CORROSION 2004, Paper No.04209 (2004).

8) R.Floyd, CORROSION 2004, Paper No.04210 (2004).

9) C.M.Movley, CORROSION 2005, Paper No.05132 (2005).

10) 梶山文夫, 鉄道と電気技術, **16** (9), 3 (2005).

11) M.Büchler and H.−G. Schöneich, Corrosion, **65** (9), 578 (2009).

12) L. Bortels, J.Parlongue, W.Fieltsch and S.M. Segall, Materials Performance, **49** (5), 32 (2010).

13) 中村康朗, 梶山文夫, 材料と環境, **46** (12), 804 (1997).

14) 中村康朗, 梶山文夫, 防錆管理, **43** (9), 329 (1999).

15) 細川裕司, 梶山文夫, 中村康朗, 材料と環境, **51** (5), 221 (2002).

16) D.−T. Chin, Proceedings of International Congress on Metallic Corrosion 1984 Vol.4, 96 (1984).

17) “Nachweis der Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes an erdverlegten Anlagen”, DIN 50 925, p.5 (1992).

18) “Petroleum and natural gas industries − Cathodic protection of pipeline transpotation systems − Part 1 : On-land pipelines”, ISO 15589−1, p.33 (2003).

19) “Evaluation of a.c. corrosion likelihood of buried pipelines applicable to cathodically protected pipelines”, BS EN 15280, pp.34−35 (2013).

第 6 章　埋設鋼構造物への数値解析による電気防食状態可視化への一考察

第 1 章で述べたように，多くの埋設構造物は電気防食を施し，鋼材表面の電極電位を−0.85 V（飽和硫酸銅電極基準）より卑に保持することで防食を達成している．しかし，実際の電気防食の維持管理においては，埋設鋼構造物の電極電位を正確に測定することが困難な場合が多い．そのため，たとえば埋設パイプライン等においては，地上で測定された IR 損を含むパイプラインの対地電位(「管対地電位」,「P/S (Pipe to Soil potential)」ともいう）を用いて維持管理が行われる．

このような IR 損を含む管対地電位による管理は，土壌の比導電率や迷走電流等の影響により IR 損が計測地点ごとに異なるため電極電位の推定が困難である．そのため，管対地電位測定時に IR 損を除く方法としてカレントインタラプタ法(「インスタントオフ法」ともいう）が適用される場合が多い．しかしカレントインタラプタ法を用いても埋設パイプラインの周囲を流れる電気鉄道からの迷走電流や他施設の防食電流等による IR 損を除くことは困難である．

そこで管表面の電極電位を推定する手法の一つとして数値解析技術の適用が考えられる．本章では，数値解析技術による電気防食状態可視化を行う際の留意点について検討した結果について述べる．

6.1 緒言

近年，大規模な構造物や複雑な構造物を電気防食によりカソード防食する際，その評価支援技術としてコンピュータを用いた数値解析シミュレーション技術が導入されつつある．

この数値解析技術は，防食設計時における効果の予測や防食管理時における防食状態の推定等において利用が考えられている．特に，海洋構造物を代表とする水溶液環境中の構造物を対象としたカソード防食に対する研究が進んでいる [1)~5)]．

これらの研究を踏まえ，最近では土壌環境中における埋設鋼構造物を対象とした数値解析シミュレーション技術が研究・開発されている [6)~8)]．

以上の解析手法においては，通常，水溶液環境のような均一環境を対象領域とするラプラス方程式をもとに解析を行っている．このラプラス方程式の腐食防食問題への適用

性については青木らの研究により水溶液環境下の均一溶液中において満足することが確認されている[9]．一方，土壌環境を対象としたこれまでの研究においては，土壌中の電位分布の支配方程式は理論的にラプラス方程式であるとして解析を行っている[6)~8)]．しかし実験的に検証を行った例はない．

そこで本章では，土壌環境中における電位分布がラプラス方程式で示されるかを実験により検証する．また，土壌環境を解析対象領域としたときの数値解析上の留意点について考察する．

6.2 実験によるラプラス方程式の検証 I

ここではまずラプラス方程式の説明を行い，つぎにラプラス方程式が土壌中の電位分布を満足することを実験的に検証する．

6.2.1 ラプラス方程式の導出

水溶液に代表される均一な領域中における電位分布を示すラプラス方程式は以下の手順で導出される[10]．

今，解析対象領域を Ω とする．領域 Ω 内においてイオンの蓄積や損失等が無視できると仮定すると，領域 Ω 内の電流密度 $\boldsymbol{q}$ は次式を満足する．

$$\begin{aligned} \mathrm{div}\boldsymbol{q} &= \partial q_x/\partial x + \partial q_y/\partial y + \partial q_z/\partial z \\ &= \nabla \boldsymbol{q} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{1}$$

(1)式は「連続の式」とも呼ばれ，微小領域内において流入する電流量と流出する電流量が定常状態では等しいことを意味する．またオームの法則より，κ を溶液の比導電率とすると電流密度 $\boldsymbol{q}$ と Ω 内の電極電位 φ の間には次の関係がある．

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q} &= -\kappa\ \mathrm{grad}\varphi \\ &= -\kappa\ (\mathbf{n_x}\cdot\partial\varphi/\partial x + \mathbf{n_y}\cdot\partial\varphi/\partial y + \mathbf{n_z}\cdot\partial\varphi/\partial z) \\ &= -\kappa\ \nabla\varphi \end{aligned} \tag{2}$$

ここで $\mathbf{n_x}$，$\mathbf{n_y}$，$\mathbf{n_z}$ は x，y，z 軸方向の単位ベクトルを示す．

(1)式と(2)式から κ が一定であると仮定すると，次のラプラス方程式が導かれる．

$$\nabla^2\varphi = 0 \tag{3}$$

電極表面が等電位で電極反応による分極が存在しない場合の電位・電流分布については，電解セル内の電場の形状は電極および電解セルの形状・配置のみで決まり，電位 φ

の分布は(3)式のラプラス方程式を適切な境界条件で解くことにより得られる．このようにして得られる電位あるいは電流の分布を「一次分布」という．また分極が関与する場合の電位あるいは電流の分布を「二次分布」という[11]．

6.2 節では一次分布の妥当性を検証し，**6.3** 節において二次分布の妥当性を検証する．

6.2.2 実験によるラプラス方程式の検証

土壌内の電極電位がラプラス方程式を満足することを検証するために，土壌箱（$40^W \times 100^L \times 6.7^D$ cm）に真砂土を敷き詰め室温下で実験を実施した（**Fig.6−1**）．

まず実験槽両端に土壌の断面積に等しい電極（銅板）を装着し抵抗値 R を測定した．抵抗値の測定には東亜電波工業社製導電率測定器 CM−40S を用いた．得られた抵抗値から土壌の比抵抗 ρ（比導電率の逆数）を算出（ρ＝R×W×D/L）すると，2125 Ω･cm であった．この値は本実験の前後においても変化が見られなかった．

次に電極両端に定電圧を印加した．設定電圧は，0.5 V，1.0 V，1.5 V，2.0 V の 4 種類を印加した．なお実験において定電圧設定には北斗電工社製ポテンショスタット HA−151，電位差測定には日置電機社製 3253 デジタルハイテスターを用いた．

Fig.6−1 に示されるように各設定電圧時のマイナス側電極と土壌表面における電位差を 2 cm 間隔で測定した．また両極近傍のみ 0.5 cm 間隔で測定した．

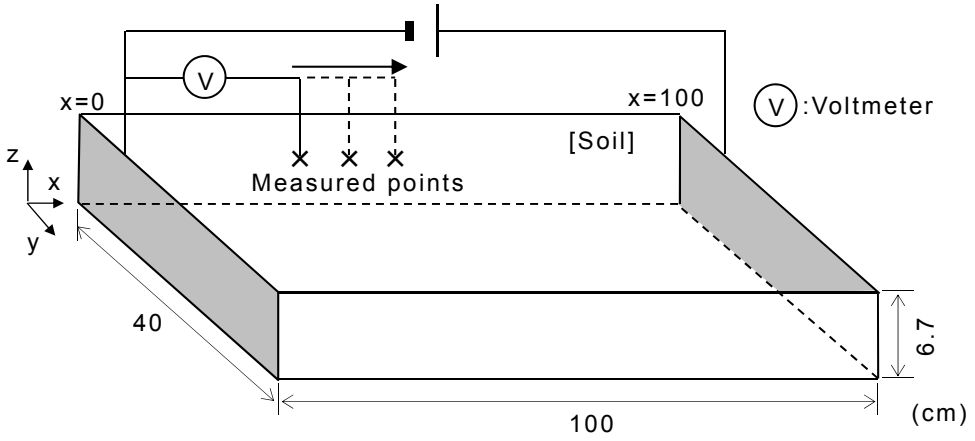


Fig.6−1 Soil box for the verification of the Laplace equation.

測定より得られた距離と電位差の関係を **Fig.6−2** に示す．**Fig.6−2** より，土壌表面における電位差は各々測定距離に対して比例関係にありオームの法則を満足していることがわかる．したがって，(2)式が成立することが確認された．ここで，土壌内においてイオンの蓄積や損失が無視できるとすると(1)式が成立することから，(1)式および(2)式より土壌環境中においてもラプラス方程式（(3)式）が成立する．

以上より，土壌環境においても水溶液環境と同様の仮定が成立する巨視的な系を考えると，ラプラス方程式を基礎方程式とした数値解析シミュレーション技術によりカソード防食状態を推定することが可能であることが明らかになった．

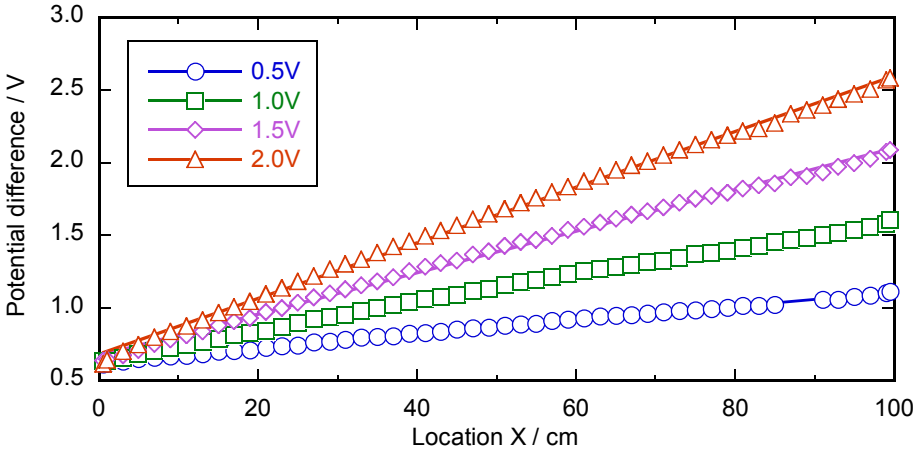


Fig.6−2 Relationship between location x and potential difference between electrode A and each measured point in **Figure 6−1**.

6.3 実験によるラプラス方程式の検証Ⅱ

ここでは，まずラプラス方程式を基礎式とする数値解析手法について説明する．つぎに，上記 **6.2** 節よりも複雑な系に対する実験結果を数値解析結果と比較することにより，ラプラス方程式の有効性を検証する．

6.3.1 土壌環境下の腐食防食問題における数値解析手法

ここでは土壌環境下における腐食防食問題を数値解析シミュレーション技術により解析する際の手法について述べる [12)].

今，土壌の占める領域を Ω とし，簡便のためその土質は均質であるとする．

電気防食を施すと防食電流は対極表面 B_A から埋設鋼構造物の表面 B_C へ流れる．このとき土壌中の電位 φ は上記 **6.2** 節より次のラプラス方程式を満足する．

$$\nabla^2\varphi = 0 \tag{4}$$

ここで，φ は金属表面に対する土壌の電位を表し，腐食防食分野で通常用いられる照合電極に対する電極電位とは正負が逆である．以下，金属表面に対する土壌の電位を単に「電位」とし，電極電位とは区別する．

次に腐食防食問題における境界条件を以下に記す（**Fig.6−3**）．

$$q = -\kappa\,\partial\varphi/\partial n = q_0 \qquad : B_q \text{ 上} \tag{5}$$

$$\varphi = \varphi_0 \qquad : B_\varphi \text{ 上} \tag{6}$$

$$\varphi = -f_C(q) \qquad : B_C \text{ 上} \tag{7}$$

$$\varphi = -f_A(q) \qquad : B_A \text{ 上} \tag{8}$$

ここで，q_0 および φ_0 は各々境界 B_q 上，B_φ 上において指定された電流密度 q および電位 φ の値である．$f_A(q)$ および $f_C(q)$ はそれぞれ実験より得られる対極および埋設鋼構造物の分極曲線を示し，$\partial/\partial n$ は外向き法線方向微分を表す．κ は土壌の比導電率を示す．

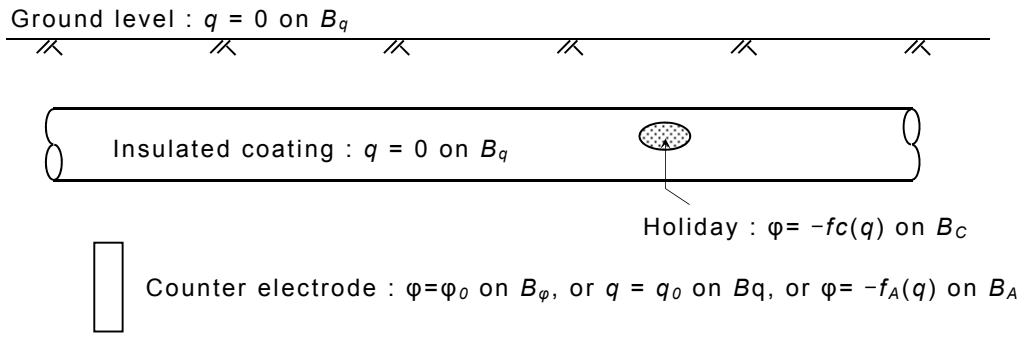


Fig.6−3 Example of boundary condition at buried steel pipeline under cathodic protection.

また，土壌が無限遠まで広がっている場合には対極から流出する電流量を I_A，埋設鋼構造物へ流入する電流量を I_C として，次の制約条件を課する．

$$I_A = I_C \tag{9}$$

上述した(4)式を境界条件(5) ～ (8)式および制約条件(9)式のもとで解く方法として，直接解析手法と近似解析手法が挙げられる．

直接解析手法は，ある境界条件下においてラプラス変換等を用いることにより解析的に解く方法である．しかし，一般に解析対象等を数理モデル化すると複雑な境界条件を有する場合が多く，直接解析手法では解けない問題が多く存在する．

したがって，現在では解析対象の数理モデルに何らかの近似手法を適用することにより，代数的に解析する近似解析手法が多く用いられている．

近似解析手法の代表的な手法として差分法（FDM : Finite Difference Method)，有限要素法（FEM : Finite Element Method）[4),13),14)], 境界要素法（BEM : Boundary Element Method）[15),16)] が挙げられる．これらの手法は，**Fig.6-4** に示すように解析対象を数理現象にモデル化し，最終的に連立代数方程式で解くものである．複雑なモデルや大規模なモデル等を解析対象とするとき，これらの手法を用いることにより，数理モデルを連立代数方程式で表し，コンピュータを用いて容易に解析することが可能である．各近似解析手法の概念を **Fig.6-5** に示す．

差分法は解析対象領域を適当な格子に分割し，元の微分方程式の微分係数を差分によって表し，格子点（以下節点という）での値に関して連立一次方程式を構成してこれを解く手法である．

有限要素法は解析対象領域を有限個の部分領域（以下要素（領域要素）という）に分割し，各要素において値を代表する有限個の点に関連する連立一次方程式を誘導し，これを解く手法である．

境界要素法は，解析対象領域の境界を有限要素法と同様な有限個の要素（境界要素）に分割し，同様に代表点における値に関する連立一次方程式を導いて，これを解く手法である．

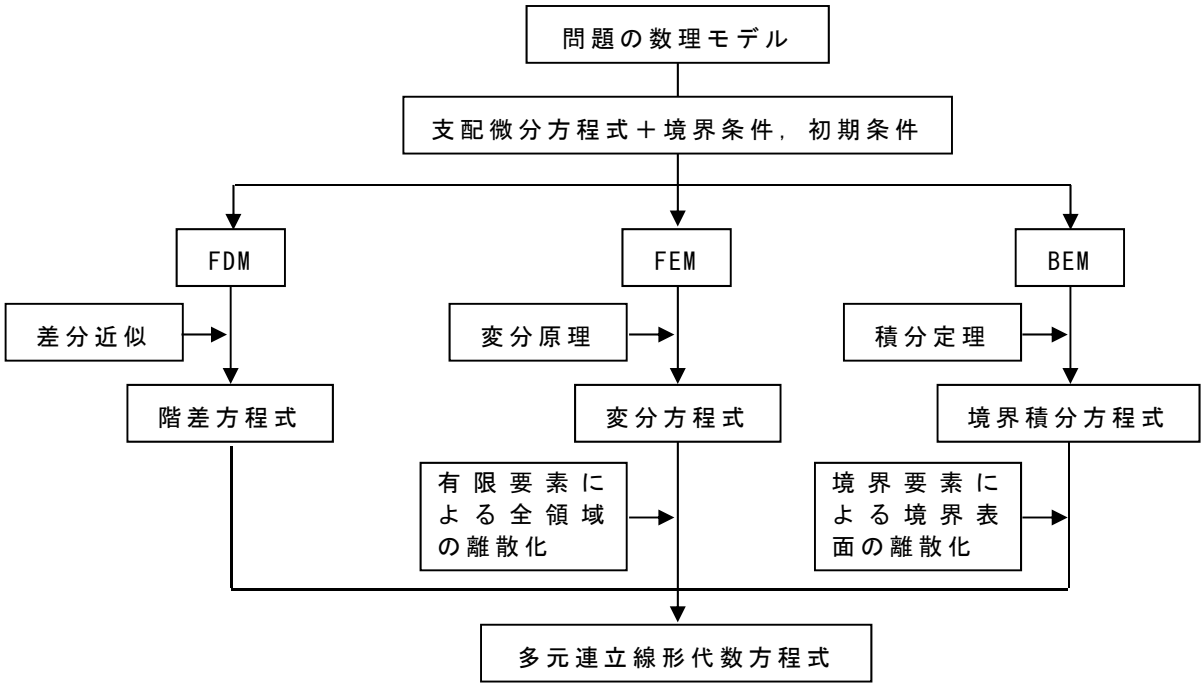


Fig.6-4 Schematic overview of approximate analytical technique[17].

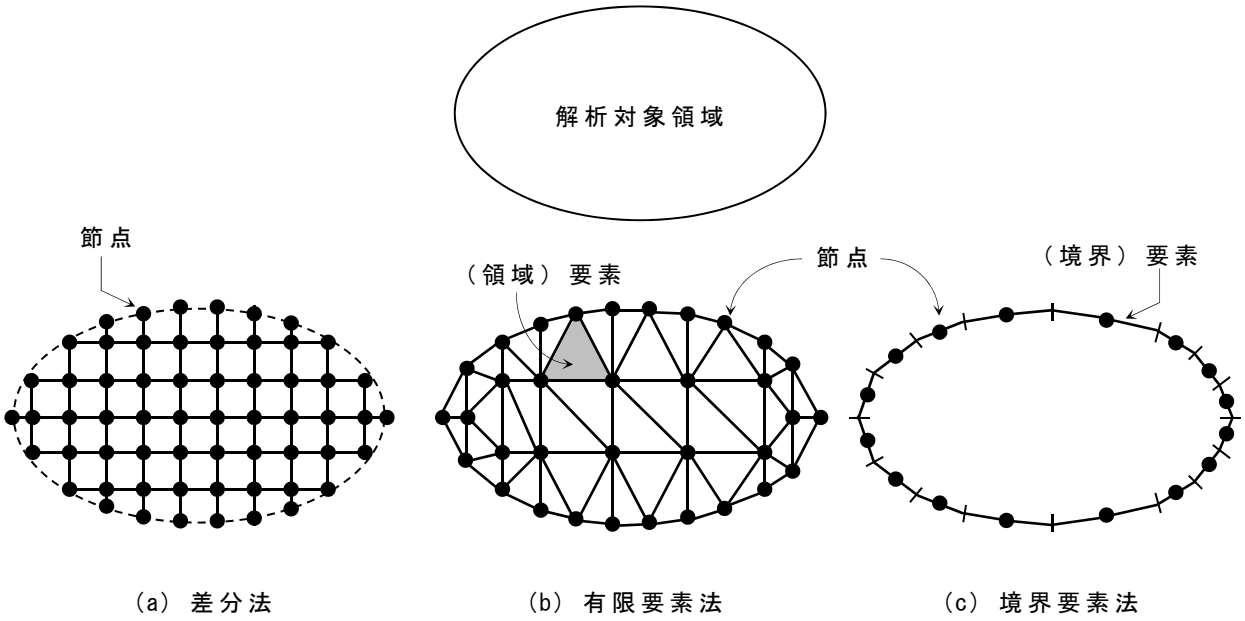


Fig.6-5 Concept of each approximate analytical technique[18].

一般的に差分法では解析対象領域の境界近くの差分近似において不等間隔の格子を設けるなどの方法を用いるが，解析対象領域の形状が複雑になるほどその境界での差分近似に起因する誤差が大きくなる問題がある．

このような問題から，解析対象領域やその境界面での要素分割が容易で，かつその解析精度も高い有限要素法や境界要素法が多く用いられている．有限要素法と境界要素法の長所・短所を **Table 6-1** に示す．

Table 6-1 Comparison with FEM and BEM[19].

	FEM	BEM
基礎となる原理・式	変分原理など	積分定理など
用いる離散化要素	領域要素	境界要素
要素分割	領域全体を要素分割	境界だけを要素分割
要素の次元	解析対象問題の次元と同じ	解析対象問題の次元より一次元低い
要素数または節点数	多い	少ない
マトリックス	・対称マトリックス ・0成分が多いバンド状 ・マトリックスの次数が高い	・非対称マトリックス ・0でない成分が全体に分布 ・次数が低い
その他	データの準備の手間が大	・データ準備が楽 ・無限領域，特異応力問題が扱いやすい ・基本解が求めにくい

上述したとおり腐食・防食問題に対する数値解析においても有限要素法や境界要素法が適用されている．

これらの数値解析においてはプログラムを作成し解析を行う場合が多いが，有限要素法においては ABAQUS や MARC, NASTRAN 等の市販されている解析ソフトウェアを用いて腐食・防食問題を解析する場合がある．これらの解析ソフトウェアには電気化学現象を解析する機能がないため，**Table 6-2** に示すような諸元の読み替えを行うことにより熱伝導現象として解析を行っている [20)~22)]．これは，定常熱伝導現象の支配方程式がラプラス方程式であることによる．また，ここで用いる電気伝達率として稲垣らは **Fig.6-6** に示す方法を適用し，解析を実施している [13),14),22)]．

Table 6−2 Transformation of variable number[21].

変数	熱伝導解析	腐食・防食解析
φ	温度（℃）	電位（V）
q	熱流束（$kcal \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1}$）	電流密度（$A \cdot m^{-2}$）
h	熱伝達率（$kcal \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1} \cdot ℃^{-1}$） $h = q \cdot (\varphi - \varphi_0)^{-1}$ ここで φ_0：外部温度	電気伝達率（$A \cdot m^{-2} \cdot V^{-1}$） $h = q \cdot (\varphi - \varphi_0)^{-1}$ ここで φ_0：基準電位
λ	熱伝導率（$kcal \cdot m^{-1} \cdot hr^{-1} \cdot ℃^{-1}$）	比導電率（$S \cdot m^{-1}$）
Q	熱量（$kcal \cdot hr^{-1}$）	電流量（A）

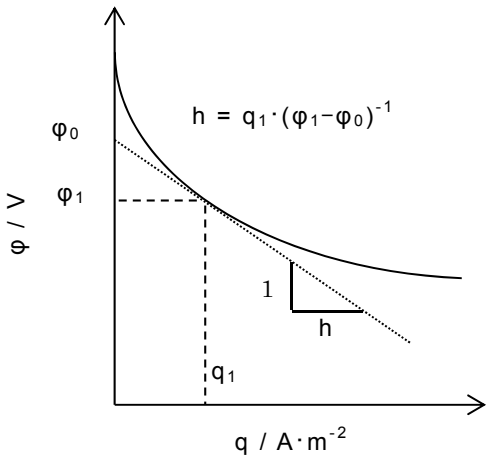


Fig.6−6 Method for making electric-transfer coefficient from polarization curve[13),14),22)].

一方有限要素法においては前述したとおり領域全体を要素分割する必要があり，多大な労力を必要とする．

本研究においては，防食状態を把握する上で最も重要な値として埋設鋼構造物表面の電位分布が挙げられる．したがって，領域内部ではなく境界表面における情報を扱う境界要素法を用いる．

境界要素法の通常の定式化にしたがい，(4)式より境界積分方程式を導き，境界を多くの要素に分割し，φ と q をそれぞれの節点における値と内挿関数により近似すると，次の代数方程式が得られる[12),23)]．

$$[G]q_n = [H]\varphi_n \tag{10}$$

$[G]$および$[H]$は，境界の形状および寸法により定まる行列であり，q_n および φ_n は各々の節点における q および φ の値を成分とするベクトルである．

(10)式中の $\boldsymbol{q_n}$ および $\boldsymbol{\varphi_n}$ の既知の成分を右辺へ，未知の成分を左辺へ移行する．このとき，(7)式および(8)式を考慮して，B_A 上および B_C 上における $\boldsymbol{q_n}$ の成分を左辺へ，それらの対応する $f_A(q)$ および $f_C(q)$ を右辺へ移行する．その結果，次の形の式を得る．

$$[\boldsymbol{A}]\mathbf{x} = [\boldsymbol{B}]\mathbf{y} \tag{11}$$

(11)式は非線形代数方程式を形成しているので，これを解くため Newton−Raphson 法を用いて解析を実施する[23]．

以上の手順からプログラムを組むことにより，コンピュータを用いた数値解析シミュレーション技術による腐食防食問題の解析が可能となる．

6.3.2 三次元モデルにおけるラプラス方程式の検証

上記 **6.2.2** 項において電流は x 方向のみであった．ここでは，電流のより複雑な三次元的な流れを考慮したラプラス方程式の検証を行う．検証においては，上記 **6.3.1** 項で示した境界要素法を用いた計算値と実測値[24]との比較により行う．

解析対象となる実験に供した土壌箱を **Fig.6−7** に示す．

実験環境は硫酸ナトリウム溶液で土壌の比導電率が約 0.0286 $S \cdot m^{-1}$ となるように調整した道路用砕石の一種であるスクリーニングス（粒径 2 mm 以下）である．また，埋設構造物を模擬した試験片からなる作用極および対極を **Fig.6−7** のように配置した．これらの試験片は SS400 からなり#800 まで湿式研磨実施後アセトン脱脂を行った．また，土壌と接する片面側を試験面（40 × 40 mm）とした．試験面中央に電極電位測定用の直径 7 mm の穴を開け，試験面以外はエポキシ樹脂によりコーティングを行った．照合電極として銀・塩化銀電極（KCl 飽和）を使用した．試験片の形状を **Fig.6−8** に示す．

室温下で対極より 1 mA の防食電流を印加する定電流実験を行い，実験開始 5 時間後に各試験片の電極電位および電流値を測定した．測定結果を **Table 6−3** に示す．

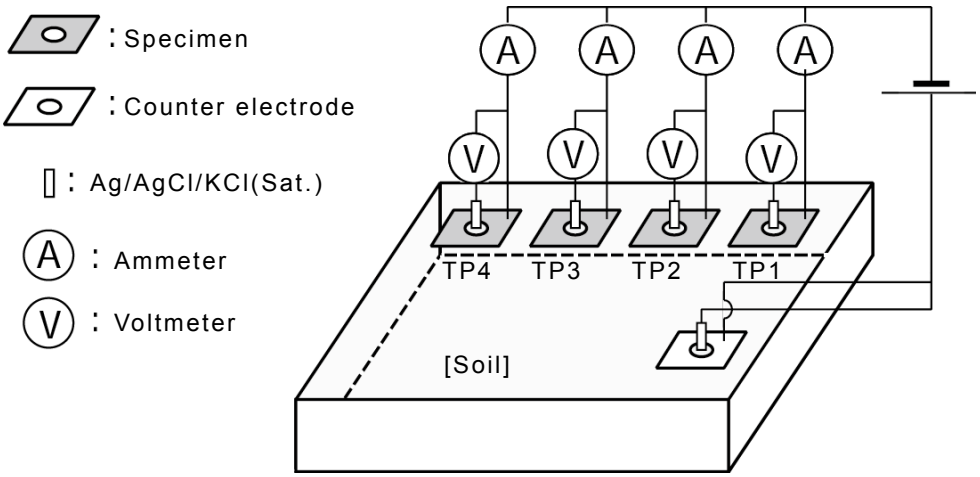


Fig.6−7 Soil box for the experiment.

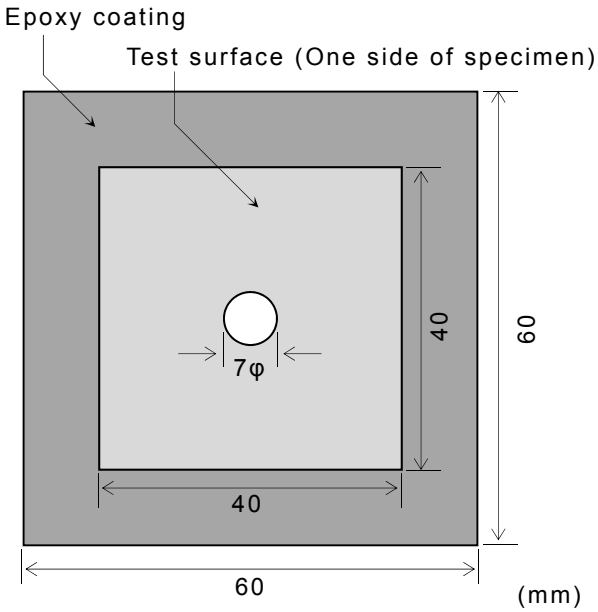


Fig.6−8 Specimen for the experiment.

Table 6−3 Measurement at soil box.

Specific conductivity		0.0286 S·m^{-1}	
Measurement		Current (μA)	Electrode Potential (mV vs. Ag/AgCl/KCl(Sat.))
Cathode	TP1	341	-1033
	TP2	269	-1013
	TP3	200	-995
	TP4	181	-976
Counter electrode		995	-619

Fig.6-7 に対する解析モデルを **Fig.6-9** に示す．この解析モデルに **Table 6-3** に示される実測値を用いて解析を行った．境界条件としては，対極には定電流設定，試験片側には定電位設定を行った．なお，解析においては，東京工業大学と荏原総合研究所において共同開発された境界要素解析プログラムを基本に，土壌環境下においても解析可能なように改良したソフトウェアを使用した．

解析を実施した結果得られた試験片における電流密度と実測値との関係を **Fig.6-10** に示す．**Fig.6-10** からも明らかなように計算値と測定値は，実用上問題のない範囲内の誤差となっている．

以上より，三次元的モデルにおいてもラプラス方程式が成立することが実測値と計算値との比較より明らかになった．

したがって，数値解析シミュレーション技術においてもラプラス方程式を基礎方程式とした数値解析シミュレーション技術は，腐食防食問題を解析する上で十分有用な手法であるといえる．

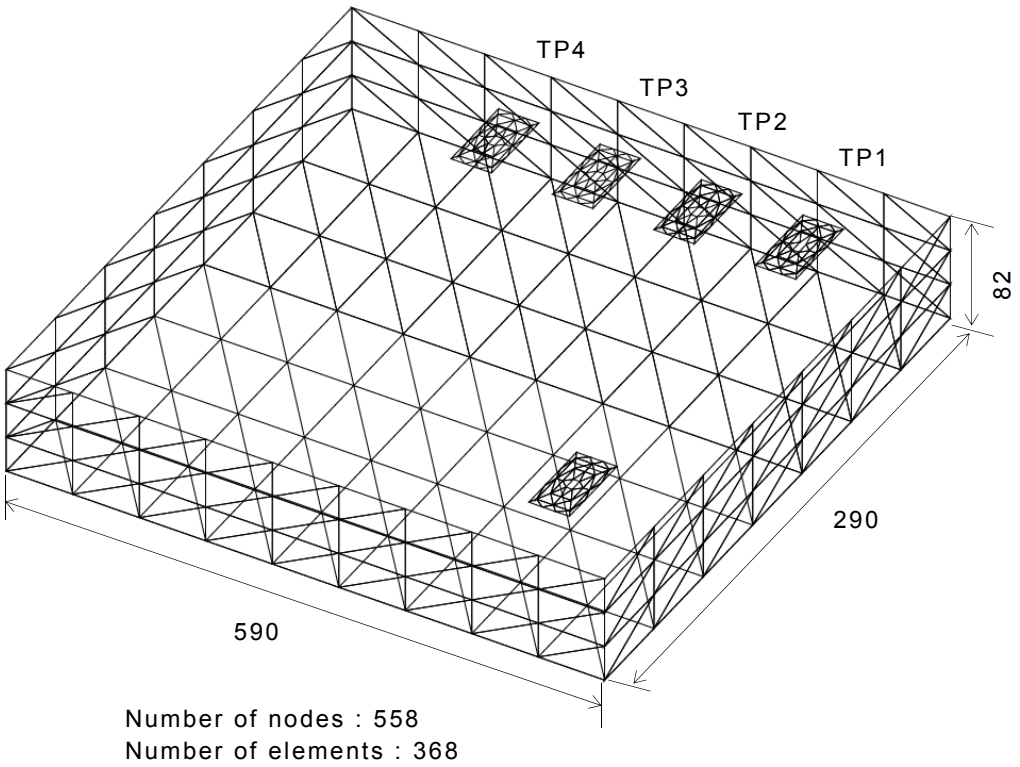


Fig.6-9 Boundary element mesh.(mm)

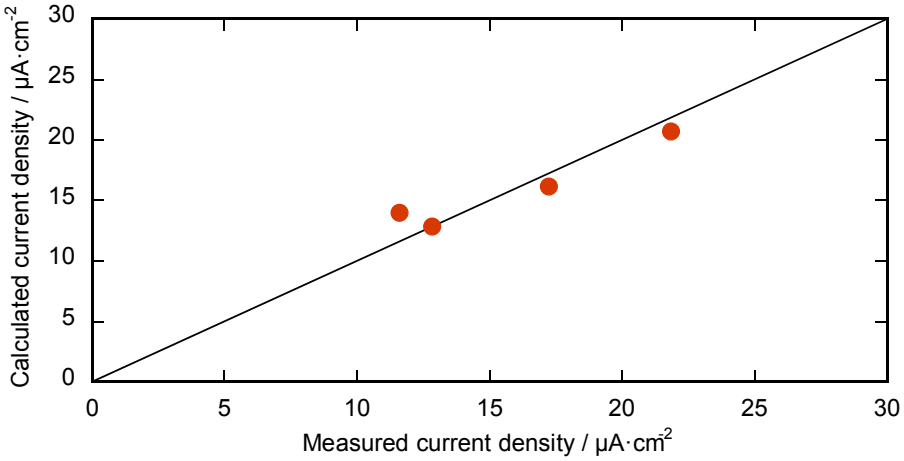


Fig.6-10 Comparison between measurement and calculation for current density.

6.4 数値解析を行うに当たっての留意点

上記 **6.3.2** 項においては，ラプラス方程式を基礎方程式とした数値解析シミュレーション技法により土壌環境中の腐食防食問題を解析可能であるとことを示した．

このような数値解析シミュレーション技術を用いる際，上記 **6.3.1** 項で示した分極曲線が必要となる．これまでの研究において，非線形境界条件となる分極曲線の入力方法による解析精度への影響等に関して議論がなされてきた [25]．

しかしながら，実験から得られる分極曲線そのものについて議論がなされていない．したがって，簡易的な実験より得られる土壌環境での分極曲線の実測値を中心に境界条件として用いる際の留意点について述べる．

6.4.1 試験片個体差の影響

土中に埋設されている構造物の分極曲線を現地にて実験で求めるのは非常に困難である．また，実験室内においても，土壌による IR 損（電圧降下）が原因となる誤差を除去する必要がある．したがって，上記 **6.3.2** 項で示したように土壌表面に試験片を設置し，試験片中央において電位測定用の孔を設けることにより，IR 損が極力電極電位に含まれない測定法を考案し，実験に用いた．

実験には **Fig.6-1** の土壌箱を用いた．実験に供した試験片を **Fig.6-11** に示す．試験片は，SS400 を#800 まで湿式研磨実施後アセトン脱脂を行った．また，試験面（40 × 40 mm）は土壌と接する片面側のみとし，試験面中央には 5 mm 角の電極電位測定用の孔を

あけた．試験面以外は焼付けコーティングによる絶縁処理を施した．試験片は作用極側に 7 枚，対極側には 2 枚使用し，土壌箱の表面に **Fig.6-12** に示されるように配置した．ここで，作用極側試験片は埋設鋼構造物の塗覆装ホリデイ部のような防食対象部を想定している．

実験の手順は以下の通りである．

(1) 土壌の比導電率の測定（測定値約 0.05 $S \cdot m^{-1}$）

(2) 各試験片を土壌箱に配置し 10 分後各試験片の自然電位を測定

(3) 各試験片を結線し，16 時間放置後各試験片の電極電位を測定

(4) 定電流 0.5 mA を 10 分間印加した後，各試験片の電極電位および防食電流を測定

(5) 定電流設定値を 0.75 mA に変更し，(4)と同様の測定を実施

以下，定電流設定値を 1.0 mA，1.25 mA，1.5 mA，2.0 mA においても同様の手順により測定を実施した．

なお,定電流設定においては北斗電工社製ポテンショ･ガルバノスタット HA-501G を，各試験片の電流測定には北斗電工社製無抵抗電流計 HM-104 を用いた．

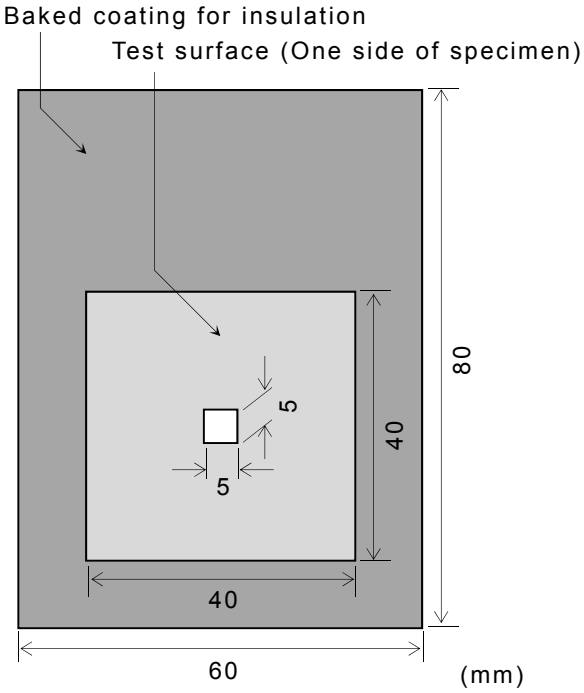


Fig.6-11 Specimen for the experiment.

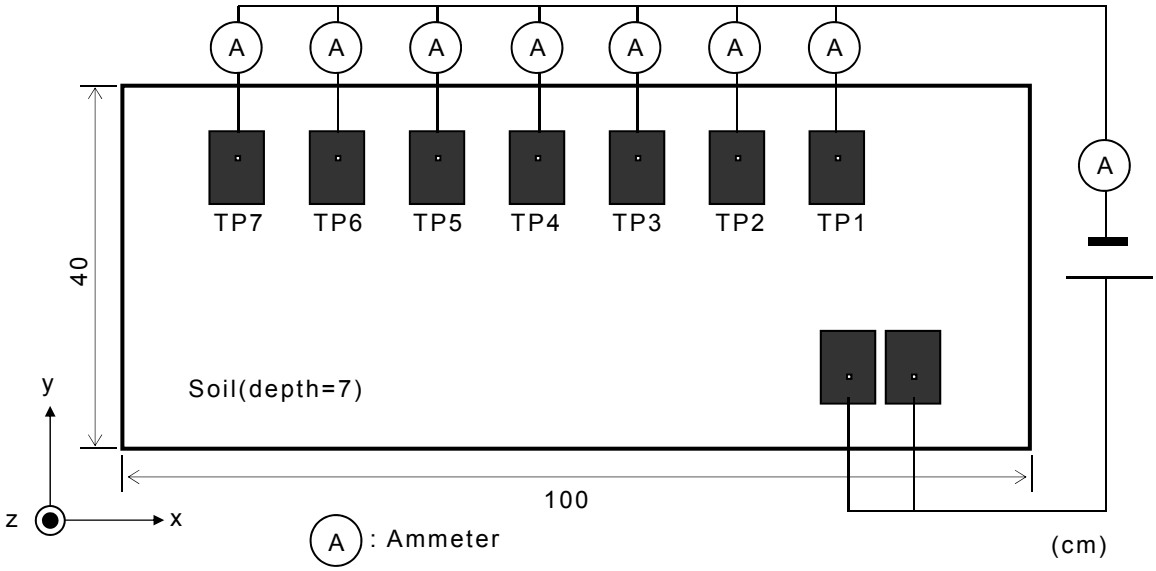


Fig.6−12 Arrangement of specimen at soil surface.

以上の実験の結果得られたカソード分極曲線を **Fig.6−13** に示す．**Fig.6−13** より，得られた分極曲線が「幅」をもって測定されていることがわかる．これは，同じ平板から製造された試験片に対し同様な加工処理を施したとしても，表面状態の微細な差や土壌との接触面圧の差等による影響が現れたものと考えられる．

また，本実験より得られた結果から各試験片の近似カソード分極曲線を **Fig.6−14** に示す．何れも各試験片はなめらかなカソード分極曲線を描いている．

以上の点から，埋設鋼構造物を対象としたカソード防食問題を数値解析シミュレーション技法により解析する際には，以下の方法を解析目的に合わせて選択することにより境界条件を入力する必要がある．

(1)　各試験片から得られる分極曲線を平均化して設定する方法

(2)　カソード対象部（全域）に適用する「幅」を有する分極曲線を設定する方法

また，青木らにより，上述した土壌箱中の各試験片の表面においても電位分布が生じるため，得られる分極曲線に誤差が生じる報告がなされている [6]．このためさらなる高精度化のためにはより厳密な分極曲線を求める必要があり，逆解析技術によりその試みがなされている [6]．

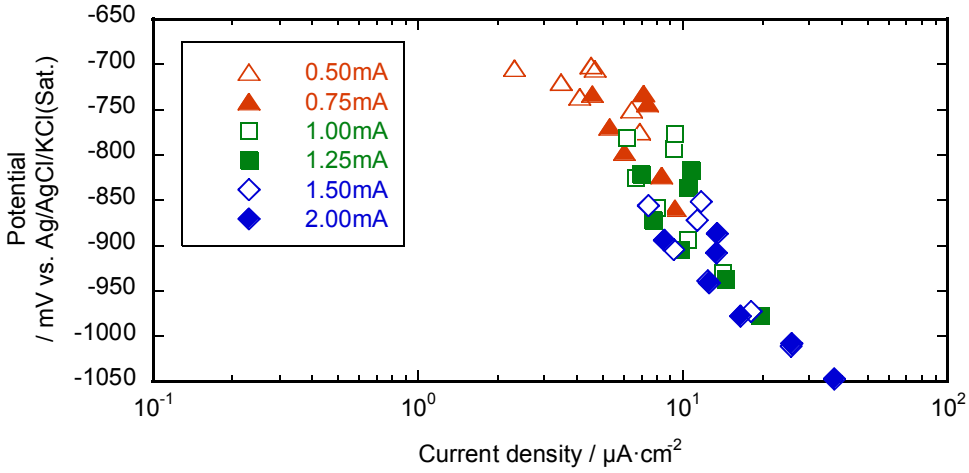


Fig.6−13 Relationship between current density and potential.

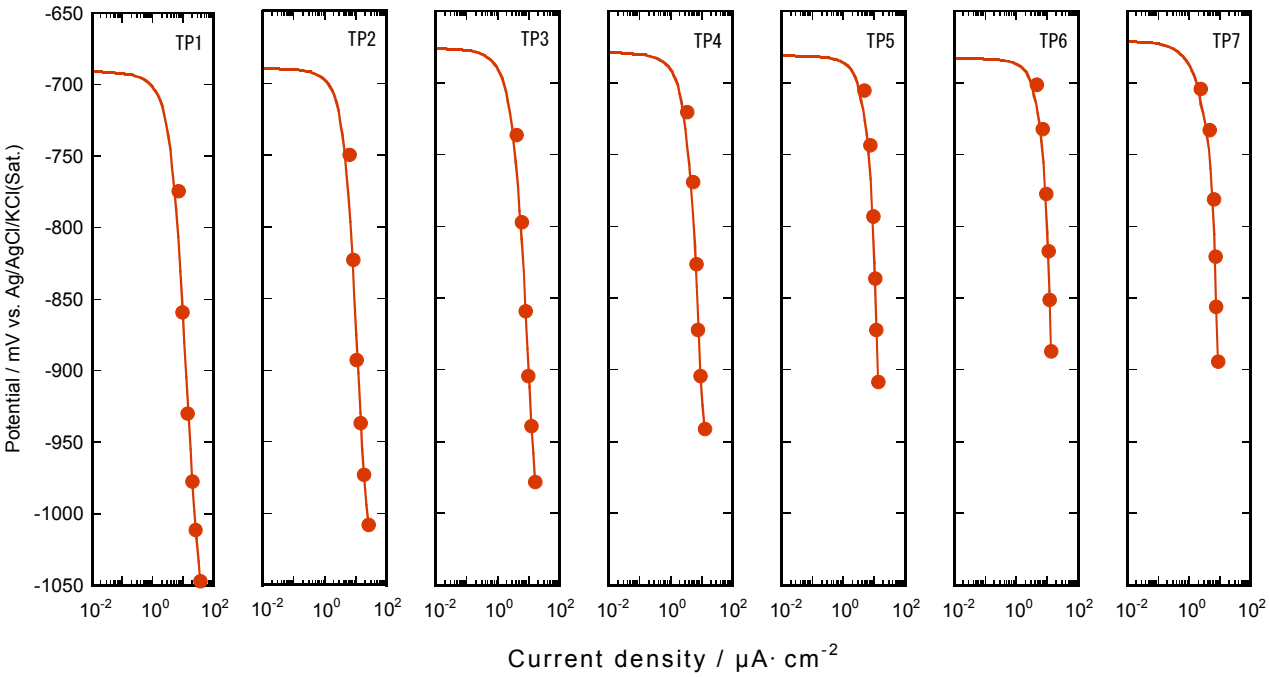


Fig.6−14 Approximate cathodic polarization curves at each specimen.

6.4.2 測定経過時間の影響

上記 **6.4.1** 項と同様の実験において，試験片に電流を印加する時間によるカソード分極曲線への影響を考察した．

試験片は **Fig.6-11** と同様であり，カソード側に 9 枚，対極側には 4 枚用いた．実験条件としては 2.0 mA の定電流を印加し，約 4.5 時間経過後の各試験片の電位と防食電流を測定した．また更に同じ状態に保持し約 11.5 時間（電流を印加してから約 17 時間）経過後同様の測定を実施した．**Fig.6-15** に実験結果を示す．

Fig.6-15 より，電流の印加時間が長くなると低電流側へ移ることがわかる．

したがって，実験室内において短時間で測定されたカソード分極曲線を用いて長年カソード防食されている埋設鋼構造物の防食状態を推定することは困難である．また，半年から 1 年程度を費やして実験室内で分極曲線を求めると実情に近い分極曲線を得られると思われるが，多種多様な土壌環境全てに対しそれらの測定を行うことは多大な労力が必要とされる．

そのため既設の埋設鋼構造物を対象とする場合には，逆解析技術等により分極曲線を精度良く推定することが必要である．

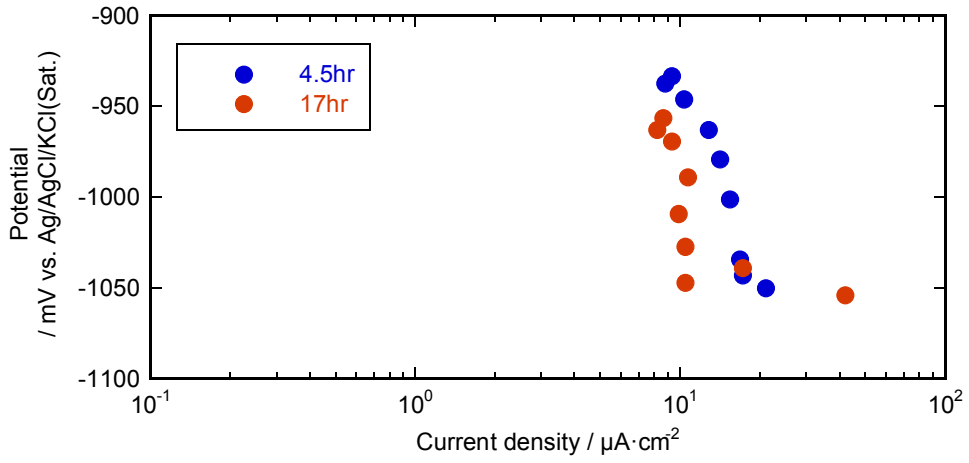


Fig.6-15 Effect of current passage time on relationship between current density and potential.

6.5 腐食防食問題における数値解析技術の現状

本研究以後の腐食・防食問題に対する数値解析技術の状況について述べる.

上記 **6.4** 節でも提言した数値解析上最も重要となる境界条件の分極曲線については,海洋環境において海水因子を考慮したニューラルネットワークによる分極特性推定プログラムの開発 [26] や埋設パイプラインのホリデイ部における分極挙動が土質等によって異なる変動を確率的であると仮定した解析 [27], 分極曲線における係数をファジー集合体として推定し解析を実施 [28] する等の取組みがなされている.

また, 遺伝的アルゴリズムを利用した通電用電極配置に関する防食設計の最適化 [29] や, 輻輳する構造物における干渉解析 [30),31] 等, 従来の防食設計や防食トラブル現象解明への適用が試みられている.

さらに, 近年さまざまな電気化学的挙動を考慮したマルチ・フィジックス解析への取組みが行われている. コンクリート中の電気伝導率に影響を与えるイオンの泳動や拡散を考慮した FEM 解析 [32),33] や, ボクセル法と有限体積法を用いて静電場, 電気泳動, 物質拡散, 化学反応, 移動境界を考慮した局部腐食解析 [34], FEM 解析によるパイプラインの腐食欠陥における機械的－電気化学的相互作用に関する解析 [35] 等, 様々な取組みが行われている. 今後は, マルチ・フィジックス解析に対する研究がさらに活発となり, 腐食生成物の堆積や腐食孔の進展等に係る移動境界手法の確立や腐食生成物が堆積した時の電気化学的挙動の推定等が主体になるものと思われる.

また, 腐食・防食問題や電気化学分野に対する専用の解析機能を持つ市販ソフトウェアも登場 [36),37] しており当該分野の研究者に対して数値解析技術がより身近なツールとして利用される環境が整いつつある. このようなツールを利用することにより, 腐食環境下にある金属材質の寿命予測や亀裂・破壊解析, 複雑構造物における電極最適配置等の防食設計や防食状況の推定（可視化), さらには電気化学現象の理論解明に寄与するパラメータスタディ等, 腐食・防食分野への数値解析技術の応用展開が見込まれる.

6.6 結言

現在のコンピュータを用いた数値解析シミュレーション技術の進歩はめざましく，まさしく日進月歩である．

電気化学の分野においても近年同様の技術が導入されその成果が注目されている．特に水溶液環境中におけるカソード防食による防食状態の推定・評価支援技術として研究が進められている．

本研究においては，より複雑な系である土壌環境を対象としている．そこでは，土壌中の埋設鋼構造物のカソード防食状態を推定するための数値解析シミュレーション技術に関する基礎方程式および境界条件について考察を行った．

(1) カソード防食による防食状態を推定するための基礎方程式として用いられているラプラス方程式が土壌環境中においても適用可能であることを実験により確認した．

(2) ラプラス方程式を基礎方程式とした境界要素法によるカソード防食の解析を行った．その中で土壌箱実験における実測値との比較を行い本解析手法が妥当であることを確認した．

(3) 境界条件となるカソード分極曲線測定において，用いる試験片の個体差やカソード電流印加時間の違いにより異なる挙動が得られることを明らかにし，カソード防食状態を推定するには精度良いカソード分極曲線の設定が重要であることを示した．

(4) 数値解析技術による腐食・防食分野への現在の取組みについて示した．そこでは今後，腐食・防食分野への更なる応用展開が見込まれることを示した．

6.7 参考文献

1) 宮坂松甫，岸本喜久雄，青木繁，材料と環境，**40** (6), 401 (1991).

2) 岩田光正，黄一，藤本由起夫，西部造船会会報，**86**, 251 (1993).

3) J. Jelinek, B.O. Herfjord, T.J. Blakset, H. Osvoll and D.Morton, Materials Performance, **35** (4), 19 (1996).

4) R.S. Munn, Materials Performance, **21** (8), 29 (1982).

5) J.W. Fu and J.S.K. Chow, CORROSION-82, Paper No.163 (1982).

6) 青木繁，天谷賢治，中山淳，西川明伸，材料，**46** (2), 176 (1997).

7) 青木繁, 高橋徹, 浦郷正隆, 天谷賢治, 西川明伸, 材料, **46** (2), 170 (1997).

8) J. Newman, Journal of The Electrochemical Society, **138** (12), 3554 (1991).

9) 青木繁, 岸本喜久雄, 宮坂松甫, 材料, **37** (418), 757 (1988).

10) 青木繁, 天谷賢治, 宮坂松甫, “境界要素法による腐食防食問題の解析”, p.17 (1998) 株式会社裳華房.

11) 春山志郎, “表面技術者のための電気化学 第 2 版”, pp.104−107 (2006) 丸善株式会社.

12) 青木繁, 防錆管理, **31** (4), 110 (1987).

13) 稲垣修一, 菊名登, 佐藤利男, 西野悠司, 宮崎松生, 火力原子力発電, **44** (4), 401 (1993).

14) 稲垣修一, 菊名登, 佐藤利男, 西野悠司, 宮崎松生, 配管・装置・プラント技術, **33** (9), 11 (1993).

15) J.−F. Yan, S.N.R. Pakalapati, T.V. Nguyen and R.E. White, Journal of The Electrochemical Society, **139** (7), 932 (1992).

16) S.H. Lee, D.W. Townley and K.O. Eshun, Journal of Computational Physics, **107**, 338 (1993).

17) 田中正隆, 松本敏郎, 中村正行, “境界要素法”, p.3 (1991) 株式会社培風館.

18) 境界要素研究会編, “境界要素法の理論と応用”, p.2 (1986) 株式会社コロナ社.

19) 神谷紀生, “有限要素法と境界要素法”, p.115 (1989) 株式会社サイエンス社.

20) R.S. Munn, CORROSION−82, Paper No.171 (1982).

21) R.G. Kasper and M.G. April, Corrosion, **39** (5), 181 (1983).

22) 和田素直, 稲垣修一, 宮崎松生, 菊名登, 西野悠司, 腐食防食講演集, 235 (1987).

23) 青木繁, 天谷賢治, 宮坂松甫, “境界要素法による腐食防食問題の解析”, pp.24−35 (1998) 株式会社裳華房.

24) 西川明伸, 野中英正, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **36** (197), 44 (1997).

25) 宮坂松甫, 天谷賢治, 青木繁, エバラ時報, No.171, 3 (1996).

26) 吉川究, 増田光一, 日本造船学会論文集, **186**, 649 (1999).

27) 天谷賢治, 桑田正弘, 青木繁, 西川明伸, 境界要素法論文集, **17**, 55 (2000).

28) 清水利恭, 天谷賢治, 日本機械学会計算力学講演会講演論文集, 16th, 721 (2003).

29) Safuadi, M. Ridha, S. Huzni, S. Fonna, A.K. Ariffin and A.R. Daud, Key Engineering Materials, **462−463**, 1267 (2011).

30) I.A. Metwally, H.M. Al-Mandhari, Z. Nadir and A. Gastli, European Transactions on Electrical Power, **17** (5), 486 (2007).

31) R.A. Adey, M. Rudas and T.J. Curtin, Materials Performance, **39** (1), 28 (2000).

32) 増田正孝, 有田誠, 李恩周, 花田賢志, 川俣孝治, 皆川浩, 土木学会論文集, 791, 59 (2005).

33) T.Eichler, B. Isecke, G. Wilsch, S. Goldschmidt and M. Bruns, Materials and Corrosion, **61** (6), 512 (2010).

34) 大西有希, 落合穣司, 天谷賢治, 滝安純平, 表面技術協会講演大会講演要旨集, 126th, 187 (2012).

35) L.Y. Xu and Y.F. Cheng, Corrosion Science, **73**, 150 (2013).

36) “腐食解析システム”, みずほ情報総研
http://www.mizuho-ir.co.jp/solution/index.html

37) “COMSOL Multiphysics”, 計測エンジニアリングシステム株式会社
http://www.kesco.co.jp/comsol/#comsoloptmodules

第 7 章 結論

埋設鋼構造物は，周囲の土壌環境から様々な腐食の影響を受けるため，その腐食状況を厳密に評価できる方法が望まれている．また防食措置として電気防食が適用される場合が多いが，その防食状態を正確に評価する必要がある．

そこで著者は，埋設鋼構造物における腐食評価法や隙間内部への電気防食効果，干渉対策法，交流腐食評価法について実地での評価も含め検討した．さらに，埋設鋼構造物の防食状態を可視化する数値解析技術について検討を実施した．これらの検討の結果，以下の結論を得た．

第 **2** 章　地下水中における鋼の腐食モニタリング

嫌気性バクテリアである硫酸塩還元菌が活発に活動している実際の地下水中における鋼の腐食モニタリング法について検討した．そこでは，従来の清浄試験面での評価とは異なり，実地での腐食生成物が堆積した状況下の試験片に対する腐食モニタリング法を検討した．

その結果，本環境下における腐食モニタリング法として通常の分極抵抗法に比べて，大電流かつ長時間印加する直流定電流法による分極抵抗測定が適用可能であることを明らかにした．さらに，このような環境下における分極抵抗値からの腐食速度換算係数は約 2 mV となり，従来の約 1／10 であることを明らかにした．

第 **3** 章　埋設鋼構造物のライニング隙間内部における電気防食効果

埋設鋼管の塗覆装に生じた隙間内部への電気防食効果について検討を行った．従来の研究はコーティング欠陥部を起点とした隙間内部への電気防食効果に関する評価が主であった．本研究では現地塗覆装とそれを覆う長い絶縁保護シートがともに剥離した場合を想定し，長大な隙間下にある裸鋼面への電気防食効果について検討を行った．

実験室での評価の結果，静水中の隙間モデルの試験片の電位は，電気防食開始後時間の経過にしたがい卑な方向に変化し完全防食を達成することを明らかにした．特に隙間内部の溶存酸素量の減少により，非常にわずかな防食電流で完全防食を達成することを明らかにした．ただし，両端が開口部となっている隙間構造は，多くの防食電流を要し過防食の危険性が生じるため避けるべき構造であることを明らかにした．また，地下水

の流れを模擬した流水中の隙間モデルに対する電気防食では，隙間高さが小さい場合全ての試験極が防食電位に達したが，隙間高さが大きい場合多くの試験極でアノード電流が観察されることを明らかにした．すなわち流れとともに隙間へ断続的に供給される溶存酸素の還元によって防食電流が上流側試験極で消費されるため，不十分な電気防食下にある下流側試験極では溶存酸素の還元電流を超過したアノード電流が観察されることを明らかにした．

さらに，7.2 年間の実地埋設試験の結果，電気防食は隙間構造の有無に関係なく十分な効果を得ることを明らかにした．また電気防食未実施の隙間モデルの場合，隙間内部の溶存酸素が自然腐食によって還元されたため，隙間構造を有しない裸鋼材の腐食速度に比べ隙間内部の腐食速度は 37 ～ 38 %小さくなることを明らかにした．

第 **4** 章　埋設鋼構造物への電気防食適用時における干渉と対策

脱酸素剤を含む水処理剤が投入された高温高圧水系熱供給管を対象とし，その埋設部を電気防食した際に生じる絶縁継手部を介した干渉電流による熱供給管内面の腐食を軽減する方法を検討・評価した．

その結果，両端絶縁継手とした安定した不動態皮膜を有する耐食性金属短管を挿入することにより干渉電流を大幅に軽減させることが可能であることを明らかにした．また，採用する短管の耐食性金属材料としてチタンが適していることを実験により明らかにした．さらに，チタン製短管を用いた実機での対策の効果を検証し，干渉電流の大幅な低減に加え，建造物コンクリート内鉄筋と管との絶縁性が向上し防食電流量も大幅に減少できることを明らかにした．

また，本対策を 14 年間実施した配管の防食効果を調査した結果，本対策を実施することにより長期にわたり干渉電流を 1／40 ～ 1／10 に低減可能なことを明らかにした．干渉電流低減の結果，アノード側 STPG 製短管に局部腐食が確認されたがその平均進展速度は小さく，STPG（圧力配管用炭素鋼鋼管）製厚肉短管をアノード側に用いることにより 20 年以上の連続使用が可能であることが確認された．またチタン製短管に腐食減肉は発生せず，水素脆化の可能性は低いことを明らかにした．さらに現場の溶液抵抗と金属材料の分極挙動を用いて，実機での干渉の影響をある程度推定できることが明らかにした．以上より，14 年間の現場実績の解析とその考察により，干渉電流による腐食対策法として本対策法が長期にわたり有効であることを明らかにした．

第 5 章　埋設鋼構造物への交流電流による腐食影響評価

従来交流腐食の影響評価として，長期埋設試験結果をもとにプローブ電流の直流成分と交流成分により判定する方法が用いられている．しかし，埋設周囲環境によって防食を達成するために必要とされる防食電流量や交流電流による腐食影響度も異なると考えられるため，試験片の重量減少量等の測定により腐食・防食判定図を作成する従来の手法では多大な試験評価が必要であった．

そこで本研究では，交流腐食の影響評価法として，交流が印加された電気防食下の鋼製プローブの電位（IR-free 電位）を測定する方法について検討を行った．

その結果，IR-free 電位の測定結果より得られる電気防食された炭素鋼のピーク電位（最貴電位）が従来の防食基準電位（−0.85 V）より卑であれば，大きな腐食を生じないことを明らかにした．さらにピーク電位が自然電位より 100 mV 以上卑であれば，平均腐食速度，局部腐食深さの観点から，炭素鋼の防食は達成されていることを明らかにした．また，土質によって鋼の交流腐食への感受性が異なることを明らかにした．

以上より，土質ごとに本手法を用いることによって従来の手法に比べ比較的短時間で，かつ現場においても容易に交流腐食の影響を評価できる可能性が見出された．

第 6 章　埋設鋼構造物への数値解析による電気防食状態可視化への一考察

埋設鋼構造物のカソード防食状態を推定するための数値解析シミュレーション技術に関する基礎方程式および境界条件について考察を行った．

その結果，ラプラス方程式が土壌環境中においても適用可能であることを実験により明らかにした．また，ラプラス方程式を基礎方程式とした境界要素法によるカソード防食の解析においては，土壌箱実験における実測値と数値解析結果の比較を行い本解析手法が妥当であることを確認した．さらに，境界条件となるカソード分極曲線において，用いる試験片の固体差やカソード電流印加時間の違いにより異なる挙動が得られることを明らかにし，実地の電気防食状態を推定するには精度良いカソード分極曲線の設定が重要であることを示した．

また，数値解析技術を用いた腐食・防食問題への現在の取組状況についてまとめ，腐食・防食分野への更なる応用展開が見込まれることを示した．

以上のように，本研究では埋設鋼構造物に対する腐食・防食評価について実地での評価を中心に行った結果，有益な結果を得ることができた．埋設鋼構造物の腐食・防食評価は,その直接的な評価が困難なことから他の腐食･防食分野に比べ取り組みが少なく，多くの研究や開発が期待される分野と言える．

したがって，本研究成果が埋設鋼構造物の腐食・防食管理技術の更なる向上の礎として多くの研究者や技術者に活用されることを期待する．

本論文に関係する投稿論文

本論文に関係する投稿論文を以下に示す.

第 2 章

1) 西川明伸, 野中英正, “地下水中における鋼のバクテリア腐食のモニタリング”, 材料, **53** (11), 1191 (2004).

第 3 章

2) Akinobu Nishikawa, Hidemasa Nonaka and Shinji Fujimoto, “Evaluation of Cathodic Protection under Disbonded Coating on Buried Steel Structures by Laboratory and Field Tests”, CORROSION＜投稿中＞

第 4 章

3) 西川明伸, 野中英正, “高温高圧水配管の内面ジャンピング電流腐食への対策”, 材料, **51** (11), 1210 (2002).
4) 西川明伸, 野中英正, 藤本愼司, “高温高圧水配管への内面干渉対策の長期防食効果”, 材料, **64** (12), 989 (2015).

第 5 章

5) 柏木愛一郎, 野中英正, 西川明伸, 木下明, “埋設鋼管の交流電流による腐食の評価法”, 材料, **53** (11), 1180 (2004).

第 6 章

6) 西川明伸, 野中英正, 天谷賢治, 青木繁, “埋設鋼構造物のカソード防食を対象とした数値解析に関する一考察”, 材料, **48** (11), 1244 (1999).

謝辞

本研究をまとめるにあたり，終始御懇篤なる御指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院教授 藤本愼司博士に衷心より厚く御礼を申し上げます．また，本論文について懇切なご指導とご討議を賜りました大阪大学大学院教授 荒木秀樹博士ならびに同大学院教授 宇都宮裕博士に衷心より御礼申し上げます．

さらに電気化学分野に従事したことがなかった私に対し，入社以来終始御指導および御鞭撻を賜りました元 大阪ガス株式会社技術開発本部エネルギー技術研究所エグゼクティブ・リサーチャー 野中英正博士に衷心より御礼申し上げます．

本研究は，大阪ガス株式会社基盤研究所，研究開発部，技術部および導管部で行った研究が基になったものであり，大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 博士後期課程に入学し研究を深める機会を与えてくださいました元 大阪ガス株式会社取締役常務執行役員導管事業部長 尾崎洋一郎氏（現 大阪ガス・カスタマーリレーションズ株式会社取締役会長),大阪ガス株式会導管事業部導管部元幹線エンジニアリングチームマネジャー 桝田浩氏（現 同事業部兵庫導管部兵庫地区保安統括）に衷心より感謝申し上げます．

本研究の遂行に当り，御支援，御鞭撻をいただきました大阪ガス株式会社取締役常務執行役員導管事業部長 池島賢治氏，元 常務取締役導管事業部長中嶋規之氏（現 株式会社リキッドガス取締役会長)，執行役員導管事業部導管部長 西川秀昭氏，導管事業部中央保安指令部長 森田孝史氏，同事業部導管部シニアリサーチャー 岡本英樹博士，同事業部導管部供給技術チームマネジャー 友岡昭氏，元 導管部保全技術チームマネジャー中西利之氏（現 株式会社協成顧問)，元 導管部幹線エンジニアリングチームマネジャー三津田有一氏（現 株式会社協成取締役常務執行役員生産本部長)，元 導管事業部幹線管理部業務チーム保全工事グループチーフ 西野昌己氏,元 技術部保全診断技術チーム 越水雄二郎氏，山口祐一郎博士（現 一般社団法人日本ガス協会技術開発部燃料電池・水素グループマネジャー)，元 導管部保全技術チーム 木下明氏，元 都市圏営業部熱供給室中上登氏（現 株式会社 OGCTS 熱供給事業部操業管理チーム)，元 理事研究開発部基盤研究所長 中西英治氏,元 研究開発部基盤研究所テクノサービスセンター所長 仲倉正博氏，元 同センター 坂口義美氏（現 同社エネルギー事業部ビジネス開発部コージェネレーションチーム)，元 開発研究部材料技術研究センターマネジャー 土肥祥司氏，元 同

センター柏木愛一郎氏（現 同社 CSR・環境部企画チーム）に衷心より感謝申し上げます.

また，実験装置の構築やデータ収集等に多大なる協力をいただきました元 株式会社きんぱいエンジニアリング営業所技術センター 当房浩司氏，株式会社 KRI 解析研究センター 原田壮康氏をはじめとする同センターの方々,および熱電工業株式会社専務取締役 大見英之氏をはじめとする同社の方々に深く感謝致します.

最後に，常日頃から筆者を支え励ましてくれました両親や姉，そして大阪大学大学院博士後期課程に入学することを理解し，研究に専念できるように温かい心遣いと支援をしてくれました妻と子供たちに心より感謝します.