埋設環境における炭素鋼の腐食挙動の測定

中山 元^{1)*}, 瀬瀬知己¹⁾, 篠崎一平¹⁾, 榊原洋平¹⁾¹⁾ 株式会社 IHI 基盤技術研究所

Measurement of the Corrosion Behavior of Carbon Steels under Buried Conditions

Gen Nakayama^{1)*}, Tomomi Kouketsu¹⁾, Ippei Shinozaki¹⁾ and Yohei Sakakibara¹⁾¹⁾ IHI Corporation, Research Laboratory*責任著者 (Corresponding Author) 〒235-8501 横浜市磯子区新中原町 1(1 Shinnakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama, 235-8501, Japan)
E-mail: @gen_nakayama@ihi.co.jp

Pipes and apparatus made of carbon steel are used in underground layers, and exposed to underground water environments. To evaluate the corrosion behavior of carbon steel under buried moist bentonite-silica sand condition, corrosion tests were performed using several kinds of corrosion-sensing sensors.

Key words : carbon steel, underground water, bentonite, silica sand, corrosion-sensing

1. は じ め に

炭素鋼は中性自然水環境で全面腐食を起こし、腐食の主たる駆動力は溶存酸素(DO)の還元で、腐食進展性は時間の経過とともに低下することが知られている。炭素鋼を構造物や配管として土中に埋設して供用することがあり、地下水に曝される。埋設環境における炭素鋼の腐食挙動は、DO、pH、温度などに依存するとともに、物質移動の律速など埋設環境特有の因子によって決定される。

本報では、埋設環境における炭素鋼の腐食挙動を評価するために、湿潤のベントナイトとけい砂の混合物を用いて炭素鋼の腐食試験を実施した。併せていくつかの腐食センシング手法を適用し、センシング手法の特性を確認した。

2. 従来の知見

2.1 炭素鋼の人工海水中における腐食におよぼす鋼種の影響

機械的特性および化学組成を Table1 に示す供試材(圧延材、鍛造材、鋳造材、溶接材)から採取した小型試験片を人工海水を満たした密閉容器中に浸漬¹⁾した。鋳造材の場合、190mm 厚の鋳造ブロックの中心部は等軸晶であるが、鋳型に近い部位は柱軸晶、チル晶であった。腐食挙動におよぼす結晶性の違いの有無を確認するため、

5箇所から試験片を採取した。浸漬試験後の腐食減量から腐食速度(CR_w)を算出した。 CR_w の経時変化を Fig.1 に示す。初期には CR_w は大きくなるが、当初に持ち込んだ DO の低下に伴って CR_w は低下し、 $2\sim 8\times 10^{-2}$ mm/y の範囲に収斂し、製造法(鍛造、鋳造、圧延、溶接)には大きく依存しなかった。

Fig. 1 Corrosion rates dependencies on elapsed time of casting, rolling, forging and welding materials in artificial sea water at 25°C.

Table 1 Mechanical properties and chemical compositions of samples.

Specification	Mechanical properties				Chemical composition (mass %)									
	Y.S (N/mm ²)	T.S (N/mm ²)	EL (%)	V-notch, 0°C (J)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	C.E.
Rolling SM400A	305	437	33		0.15	0.16	0.65	0.009	0.003					0.27
Forging STPT370	306	482			0.20	0.23	0.64	0.013	0.007					0.32
Casting SCW480	310	496	29.8	55	0.18	0.4	0.93	0.017	0.006	0.01	0.05	0.01	0.003	0.36
Welding TG-S50	425	580	29		0.11	0.73	1.38	0.009	0.012	0.01	0.02	<0.01		0.37

C.E. (Carbon equivalent) = $C + Mn/6 + Si/24 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/4$ (%)

* 第 63 回材料と環境討論会(大阪, 2016 年)で発表

2.2 炭素鋼の腐食進展モデルと実測深さ-時間関係

自然水中の炭素鋼の腐食進展の評価は、時間のべき数を1/2とするべき乗モデル^{2),3)}が用いられる。一方、海底トンネルの鉄道レール⁴⁾⁻⁶⁾、鋼矢板⁷⁾、球形LPGタンク⁸⁾、沈没船⁹⁾における実測腐食深さ-時間関係をFig.2に示すように、べき乗モデルから外れるデータもある。腐食の局在化に加え、腐食深さを実測する際は計測箇所をランダムに選ぶのではなく、多くの場合、深い腐食が認められた位置を選んで計測されていることが影響している。

2.3 腐食進展に伴う局在化

接液部が100mm角の炭素鋼製試験片を水平に置き、その上面に腐食セルを設け、60℃脱気した模擬地下水(0.1mol/L $[\text{HCO}_3^-]$ +0.5mol/L $[\text{Cl}^-]$)を1L/日の速度で供給してオーバーフローさせ循環使用する試験装置を用いて浸漬試験を実施した。試験の継続中に、定期的に試験片の裏面側から点収束超音波探触子(15MHz)をXYステージ上で走査して0.01mmの精度で腐食深さ分布を計測した。腐食深さ分布から求めた実測最大腐食深さ(d_{max})の経時挙動¹⁰⁾をFig.3に示す。3,000hを超えて浸漬電位(E_{corr})が貴化し、 d_{max} が増大した。さらにpHは試験当初の8.2から9.2程度まで上昇して安定した。炭素鋼の全面腐食-不働態遷移pH、 pH_d = 9.4(20℃)~

Fig. 3 Time dependence of the maximum corrosion depth, corrosion potential, and pH of carbon steel in simulated ground water at 60°C.

8.8(80℃)¹¹⁾に近いpHを示しており、腐食の進展とともに不働態化して、孔食を起こしている。同じ装置を用いた、室温2A/m²、2,016hの定電流保持試験結果では平均腐食深さが0.573mmであるのに対して、深さが1.2mm以上の領域は接液面積と比較して約30mm²と狭く、 d_{max} は3倍の1.920mm¹⁰⁾であった。

2.4 ベントナイト懸濁水中での炭素鋼の腐食挙動

ベントナイト¹²⁾は火山灰より生成したモンモリナイト族の結晶性粘土鉱物で膨潤性を有する。その理想式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で、 SiO_4 四面体の連結に無関係な一つのO原子が互いに向かい合うように二つの四面体相が並んだ結合層(T、およびT'層)およびO-Al-Siから成る八面体層(O層)とのT-O-T'三層構造(ケイ酸塩層)から構成される粘土鉱物である。その層間に多くの H_2O 、および Na^+ 、 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} など各種の交換性カチオンをやり取りする緩衝作用を有する。ベントナイト/溶液(B/S)比が 10^{-2} ~ 10^{-1} のベントナイト懸濁液はpHが9.6~10.3の弱アルカリ性を示し、不働態域¹¹⁾になる。

動電位法による pH_d 以上のアルカリ水溶液環境など不働態域における孔食電位(V_c)の測定中に孔食の萌芽と再不働態化を繰り返す。再不働態化が不可能なほど大きく成長した孔食の萌芽が成長性を持つ孔食になり V_c が決まる。ベントナイト懸濁液におけるこの現象をFig.4に模式

Fig. 2 Time dependence of the corrosion depth of the carbon steel in the various environments (field data).

Fig. 4 Schematic view of the bentonite-coagulation at the pitting site.

的に示す。ベントナイト懸濁液中では負に帯電することで膨潤しあっているベントナイトは孔食の萌芽によって放出された鋼表面の Fe^{2+} を吸着¹³⁾することによって再不働態化が妨げられやすく、 V_c の最低値は $E_{R_{CREV}}$ まで低下¹¹⁾する。

2.5 土中に埋設された炭素鋼の腐食

土壤腐食のメカニズムは水による金属の腐食(湿食)と同じ¹⁴⁾とされており、平均腐食速度は $0.004 \sim 0.064 \text{ mm/y}$ で、最大腐食深さについても経年的に海水中のそれに等しい 0.1 mm/y に落ち着いていく。ANSI A21.5-99 による土壤評価法¹⁵⁾は、土壌の比(電気)抵抗、 pH 、酸化還元(Redox)電位、水分、および硫化物の5項目でそれぞれ点数付けを行い、合計点が10点以上で腐食性土壌と規定している。土壤埋設された鋼構造物に異種土壌、乾湿、通気差などの環境の不均一が生じた場合に、マクロセル腐食¹⁶⁾を起こす。

2.6 ベントナイト中に埋設された炭素鋼の腐食および温度勾配の影響

ベントナイトとけい砂を7:3に混合し、人工海水によって含水率を50%に調整したもの(以下、含水ベントナイト)をACM型腐食センサ¹⁷⁾の上に接着したアクリル製の筒の中に50mm高さまで挿入し、その上部に20mmのけい砂層を形成した。ACMセンサの出力電流(Fe/Ag 対のガルバニック電流)の経時変化¹⁸⁾をFig.5に

Fig. 5 Changes in the galvanic current of the ACM-type sensor, heated and kept at 60°C over time as buried in 50% moisture bentonite.

示す。当初、 40°C の恒温槽内に設置すると、定常的な $100 \mu\text{A}$ オーダーの ACM センサ出力が認められた。続いて、 25°C の室温中に移動させ下面を 60°C に加温し垂直方向に温度差を設けると、混練ベントナイトは乾燥してひび割れを起こし、ACM センサ出力は減少し $0.1 \mu\text{A}$ 以下になって安定した。さらに、けい砂層から追加で 25 ml 注水すると、一時的に透水して ACM センサ出力が回復するが再度低下し $1 \mu\text{A}$ オーダーで有為なセンサ出力を示した。けい砂層の上部には液相が残存していた。したがって、含水ベントナイト埋設環境において金属表面と含水ベントナイト環境との間に適度な温度勾配が生じれば、ベントナイトは一部乾燥し金属表面への給水が制限されるため、水圧とベントナイトの膨潤圧のバランスによって腐食は低減される。

3. 腐食センサを用いた腐食のセンシング

3.1 各種腐食センシング法

腐食センサを用いた腐食のセンシングに用いた方法を Table2 に示す。(1)浸漬試験における試験片の重量変化(Δw)、レーザー3次元計測装置を用いた腐食深さ(Δd)を浸漬時間(Δt)で除して腐食速度(CR)を求める方法、(2)ACM型腐食センサ法、(3)3電極式の電気化学ノイズ法(ENA)、(4)交流インピーダンス法(EI)、(5)レジストメトリ法(RCM)を用いた。併せて、(6)浸漬電位(E_{CORR})の測定を実施した。

Fe-Ag 対型の ACM 型腐食センサの出力電流(i_{ACM})は、浸漬試験片の Δw から CR_{ACM} 、もしくは i_{ACM} の時間積分値(通電電流量)から腐食量(腐食深さ)が算出できる。

3電極式腐食モニタリング(3EM)法は¹⁹⁾は有機溶媒系など電気伝導度の低い系への適用が期待²⁰⁾され、製品化²¹⁾されている。実測した電位、電流ノイズの標準偏差の商が3EM法による分極抵抗 R_p で、その逆数に別途実施した腐食試験から算出した定数、もしくは Stern-Geary 定数を掛けて CR_{3EM} を算出している。

交流インピーダンス法(EI)は2電極で低周波、高周波のそれぞれ1点ずつの測定から R_p を算出する簡易法が製品化²²⁾されており、 CR_{EI} が算出できる。

薄膜レジストメトリ法(RCM)²³⁾は断面積の小さな金属試料の電気抵抗の変化から CR_{RCM} を算出する手法で、近年小型化²⁴⁾、製品化(解像度 $0.2 \text{ m}\Omega$)²⁵⁾ がなされている。

Table 2 The methods used for a sensing of corrosion rate using corrosion sensors.

Method	Measurement	Remarks
1 Weight	weight change	Δw weight loss measurement
1' Corrosion depth (Laser)	Unevenness	Δd dent from a reference plane
2 ACM sensor	Fe/Ag galvanic current	i_A for atmospheric corrosion (Off-subject use)
3 ENA (3 electrode method)	Noize resistance	R_p ASTM G199-99, $R_p = \sigma_E / \sigma_I$
4 Impedance	Polarization resistance	R_p 2 frequency method (Ordinary method), $R_p = R_L - R_H$
5 Resistmetry	Resistance change	RCM calculated from electric resistance change
6 Potential	Corrosion potential	E_{CORR} depend on redox of the environment

土壌に埋設された金属の浸漬電位(E_{CORR})測定には、携帯型の飽和硫酸銅照合電極や据付型の亜鉛照合電極が用いられる。

3.2 腐食試験方法

3.2.1 含水ベントナイト環境

含水ベントナイト中の埋設試験は、ベントナイト(クニゲル V1)とけい砂を7:3(以下、含水ベントナイト)、で混合し、含水率が50%になるように人工海水を注水後に混練した中に、研磨した炭素鋼製試験片(20×30×2 (mm))、および各種の腐食センサを埋設した。

3.2.2 浸水けい砂環境

埋設部に地下水が満たされた系を模擬した浸水けい砂中の埋設試験は、ベントナイトとけい砂を3:7(以下、浸水けい砂)で混合し、初期含水率が50%になるように人工海水を注水後に混練した中に、研磨した試験片、亜鉛照合電極、および各種の腐食センサを埋設した。さらに、適宜、人工海水の注水を繰り返した。

3.2.3 腐食の評価法

浸漬試験後の試験片の表面に付着した錆はブラシなどで除去して重量を計測し、 Δw から CR_W を算出した。なお、ヘキサメチレンテトラミンによる酸洗浄(JIS Z2371, 25°C, 10min)を行った場合は $1\text{mg}/\text{cm}^2$ (数 mm/y) 程度の重量減が認められるため、本試験では酸洗浄を行わないこととした。各種腐食センサによる CR は、各センサの仕様に従って算出した。

3.3 埋設環境における腐食挙動のセンシング結果

3.3.1 腐食試験結果の概要

含水ベントナイト中における各種センシング法による炭素鋼の CR の経時挙動を Fig.6 に示すように、 CR_{ACM} は時間の経過とともにほぼ単調に低下した。一方、浸水けい砂中における各種センシング法による炭素鋼の CR の経時挙動を Fig.7 に示すように、 CR_{ACM} は注水による環境変動に対応して変動した。それに対して、 E_{CORR} 、および CR_{RCM} は注水による環境変動の影響を受けなかった。時間の経過に伴い CR_{RCM} は低下した。 CR_{EI} も CR_{RCM} と同程度であった。

Fig. 6 Time dependence of corrosion rate of carbon steel buried in bentonite calculated by weight loss method, 3 electrode method, and ACM method.

Fig. 7 Time dependence of corrosion potential and corrosion rate of carbon steel calculated by weight loss method, ACM method, thin film resistometry method, impedance method, and corrosion potential measurement buried in silica sand into which seawater was sometimes poured.

3.3.2 ACM 型センサ

ACM 型センサ(ACM)の含水ベントナイト中¹⁸⁾における i_{ACM} と CR_W の関係を湿潤大気中^{26), 27)}、保温材下(Insulation)²⁸⁾と比較して Fig.8 に示す。湿潤大気中と含水ベントナイト中で依存性が異なるが、含水ベントナイト中においても ACM 型センサによる腐食の進展性評価は可能で、 i_{ACM} から CR_{ACM} に換算できる。ただし、ACM センサ出力は定常環境では時間の経過とともに低下していて、 i_{ACM} はかなり小さな値を示すようになるが、注水などの環境変動に敏感に反応した。したがって、 CR_{ACM} の定量性よりも湿り気の上昇などによって腐食環境が成立、もしくは環境(濡れ具合)の変化の検出などの用途で用いることが望ましい。

3.3.3 3電極式腐食モニタリング法

3電極式腐食モニタリング法(3EM)で求めた CR_{3EM} と CR_W を HCl 系²¹⁾、アミン系²⁹⁾と比較して Fig.9 に示す。広い腐食速度範囲で比較的良好に一致しているが、低 CR 域の CR_{3EM} は CR_W よりも若干速い値を示した。含水ベ

Fig. 8 The galvanic current of the ACM-type sensor versus corrosion rate of carbon steel in atmospheric, buried in bentonite, and under insulation.

Fig. 9 Comparison of the corrosion rate calculated from change in weight and the corrosion rate calculated by 3 electrode type electrochemical noise analysis corrosion sensor.

ントナイト中においても3電極式腐食モニタリング法による腐食の進展性の評価は可能であるが、 CR_{3EM} の定量性は更に検討を進める必要がある。

3.3.4 薄膜レジストメトリ法(RCM)

薄膜レジストメトリ法(RCM)による含水けい砂中の CR_{RCM} は注水の影響を受けにくく、時間の経過に伴い CR_{RCM} は低下した。ただし、1942h経過後にRCMセンサ出力が停止し、幅2mm、厚さ200 μ mのRCMセンサの一部が局部的に溶出(0.9mm/y相当)して導通を失っていた。すなわち、炭素鋼の腐食が局在化する系では、腐食の進展部では速いCRを取り得る。

3.3.5 浸漬電位(E_{CORR})

浸水けい砂中の炭素鋼の E_{CORR} は-0.49V vs. SHE程度で安定していた。 E_{CORR} の材料(炭素鋼、ステンレス鋼)、水の由来(天然水、模擬水)、および状況(水中、土中埋設)の依存性³⁰⁾⁻³²⁾を比較してTable3に示す。土壌中の炭素鋼の腐食性はRedox電位によって腐食性がクラス分け¹⁵⁾されているが、炭素鋼の E_{CORR} はステンレス鋼の E_{CORR} と比較して電位の変動幅が小さい。それでも、Fig.2に示すように、不動態化に伴って E_{CORR} は貴化する。したがって、全面腐食から不動態化し局部腐食の生起などの変化の検出に E_{CORR} の連続測定が有効である。

Table 3 The dependence of corrosion potential (E_{CORR}) of material, and history of the environments

		Corrosion potential (V vs. SHE)	
		Carbon steel	Stainless steel
Natural	Water	-0.261	+0.458
	Buried	-0.550	-0.375
Artificial	Water	-0.516	+0.320
	Buried	-0.492	+0.183

4. ま と め

砂礫、ベントナイトなどの土中に埋設された炭素鋼の腐食挙動を評価するため、含水ベントナイト、および浸水けい砂中の埋設環境下で各種腐食センサを用いて腐食速度(CR)のセンシングを行った。

- 1) Fe-Ag 対 ACM 型センサ出力は、土中埋設環境においても CR_{ACM} が算出できる。ただし、注水など一時的な環境変動に敏感で、 CR_{ACM} の定量性の観点から腐食環境の成立もしくは変化のセンシングへの適用を目指すことが望ましい。
- 2) 3電極式腐食モニタリングシステム(3EM)の CR_{3EM} は広いCR範囲で適用可能である。ただし、土中埋設環境のような低CR環境における CR_{3EM} の定量性は、更に検討を進める必要がある。
- 3) 薄膜レジストメトリ法(RCM)で算出した CR_{RCM} は安定し、土中埋設環境におけるCRのセンシングに適用できる。
- 4) 交流インピーダンス法(EI)は他の方法(ACM, 3EM, RCM, および、基準となる埋設試験片の重量法)と同様に、土中埋設環境におけるCRのセンシングに適用できる。
- 5) 不動態/局部腐食などの腐食挙動の変化の検出に E_{CORR} の連続測定が有効である。
- 6) 腐食が局在化する系に腐食センシングを適用する際は注意が必要である。

参 考 文 献

- 1) G. Nakayama, I. Shinozaki, Y. Saitou, T. Kouketsu, C. Ushigome, H. Fujimoto, K. Kobayashi, Y. Iwata and S. Kawakami, Proc. 6th International Workshop on Long-term Prediction of Corrosion Damage in Nuclear Waste Systems, Toronto, Ontario (2016).
- 2) G. Nakayama, Proc. JSCE Materials and Environments 2004, JSCE, pp.163-166 (2004).
- 3) JSCE, *Q&A on Metallic Corrosion Emergency Call in Corrosion (Jpn.)*, Maruzen, p.11 (1988).
- 4) Y. Mizoguchi, K. Sugino, S. Matsuyama and Y. Sato, Proc. 35th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.221-224 (1988).
- 5) Y. Kawasaki, N. Abe, O. Wakastuki and T. Mizota, Proc. Japan Society of Civil Engineers 55th annual meeting, IV-261 (2000).
- 6) T. Sako, M. Rikitake, K. Kubo and H. Sakai, Proc. Japan Society of Civil Engineers 58th annual meeting, IV-041 (2003).
- 7) K. Zen, *Underwater offshore structure - The reality of the corrosion*, Kajima research center publication, p.31 (1974).
- 8) Japan Society of the Promotion of Machine Industry, Report 18-F-1, March, 2007, Engineering Advancement Association of Japan (2007).
- 9) M. Zaida, *The Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers bulletin*, 75, p.233 (1988).
- 10) T. Fukuda and M. Akashi, Proc. Fushoku-Boshoku '93, JSCE, pp.411-414 (1993).
- 11) G. Nakayama and M. Akashi, *Zairyo-to-Kankyo*, 49, pp.222-227, JSCE (2000).
- 12) Clay Science Soc. of Japan, *Clay Handbook*, Gihodo (1974).
- 13) G. Nakayama and M. Akashi, Proc. Mat. Res. Soc. Symp., Material Research Society, 257, pp.415-422 (1992).
- 14) JSCE, *Introduction to Materials Ecology (Jpn.)*, Maruzen, p.183 (1993).
- 15) Y. Katano, K. Nishizaki and J. Iwamatsu, *URBAN KUBOTA*, 23, pp.52-56 (1984).
- 16) I. Mastushima, *Boshoku-Gijutu* (presentry *Zairyo-to-*

- Kankyo*), 25, pp.563-570 (1976).
- 17) T. Shinohara, Y. Fujino and S. Tsujikawa, Proc. 37th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.279-282 (1990).
 - 18) G. Nakayama, Y. Sakakibara and T. Kouketsu, Proc. EUROCORR2014, EFC, Paper No. 7176 (2014).
 - 19) ASTM G199-09 Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement (2009).
 - 20) M. Miyazawa and H. Inoue, *Zairyo-to-Kankyo*, 53, pp.317-321 (2004).
 - 21) M. Miyazawa, *Zairyo-to-Kankyo*, 52, pp.452-454 (2003).
 - 22) For example, Syrinx. Inc., the model number, SICM-714B (2016).
 - 23) S. Haruyama and T. Tsuru, *Bull. Jpn. Inst. Met.*, 20 [7] pp.643-648 (1981).
 - 24) K. Azumi, Proc. 61st Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.433-446 (2014).
 - 25) For example, Syrinx. Inc., the model number, SRCM-301 (2016).
 - 26) T. Shinohara, S. Tsujikawa, S. Motoda and Y. Suzuki, Proc. Fushoku-Boshoku '96, JSCE, pp.293-296 (1996).
 - 27) T. Shinohara, Y. Fukaya, M. Hirasaki and K. Takamori, Proc. 60th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.23-26 (2013).
 - 28) K. Masuse, Y. Ishikawa and J. Sakai, Proc. 60th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.183-186 (2013).
 - 29) K. Kurebayashi and G. Nakayama, Proc. JSCE Materials and Environments 2012, JSCE, pp.135-138 (2012).
 - 30) G. Nakayama and M. Akashi, Proc. JSCE Materials and Environments 1998, JSCE, pp.261-264 (1998).
 - 31) G. Nakayama, T. Fukuda and M. Akashi, Proc. Fushoku-Boshoku '93, JSCE, pp.415-418 (1993).
 - 32) K. Katou, S. Hatanaka, M. Honda, M. Hattori, A. Tamada and T. Kashiki, Proc. 39th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.195-198 (1992).
- (Manuscript received November 14, 2016;
in final form January 26, 2017)

要 旨

炭素鋼製構造物を土中に埋設して供用することがあり、地下水に曝される。湿潤のベントナイトとけい砂の混合物環境下での炭素鋼の腐食挙動を評価するため、腐食試験を実施し、いくつかの腐食センシング手法の特性を確認した。

キーワード 炭素鋼, 地下水, ベントナイト, けい砂, 腐食センシング