プローブを用いて地下埋設管の陰極防食レベルを評価する方法

笠原 晃 明*

*東京ガス株式会社技術研究所

A Method for Evaluating the Performance of Cathodic Protection by Means of Analog Probes

Komei Kasahara*

*Tokyo Gas Company, Ltd., Research & Development Institute

A technique is described for measuring the true pipe-to-soil potential of buried pipelines by means of an analog probe simulating a holiday in a coating on steel. Examples are given comparing data obtained from traditional measurements and the alternate. Results are also described of the practical applications to the field pipe-to-soil potential survey as well as corrosion rate survey.

1. はじめに

1928年, R. J. Kuhn が初めて地下埋設パイプラインに陰極防食を適用して以来既に半世紀有余が過ぎた昨今, 陰極防食は, 埋設管を土壌腐食から守る普遍的な技術として世界中に定着しており, 中には米国のように, プラスチック防食塗覆装を施した埋設管に対しては, ごく限られた例外的ケースを除いて陰極防食を適用することを義務づけている国もある。これは, 埋設管の場合には, 防食塗覆装というどちらかといえば passive な防食法に加えて, 陰極防食のような active な防食法を併用することが, 比較的簡便な割には腐食漏洩防止に極めて有効で, 総合的にみても経済的であることが長年の実績によって裏付けられているからにはほかならない。しかし, このように一見揺るぎない技術であるかのように映る陰極防食も, 実はいろいろな問題をかかえている。その一つが本稿のテーマである防食レベルの評価法に関するものである。これも元はと言えば, 陰極防食が経験的要素で固められた技術であって, ほとんど理論的背景を持っておらず, 経験的に導かれたいくつかの指標に適合するように設計・維持管理されつつも成果だけは上げて来た嫌いがあるが故のものである。

そもそも陰極防食を施すからには, それが予期した通り十分に機能しているか否かを評価しようとするのは当然のことで, そのためには, 評価のクライテリオンが定

まっでいて, それに要する測定技術も確立されていることが前提であることは言を待たない。1824年に, Sir Humphry Davy が, 犠牲陽極による陰極防食を発明した当時は, 対象物がボイラーとか船体のようなものであったため, 目視で確認すれば良く, その時のクライテリオンは, 「腐食の形跡が認められないこと」で十分であった。しかし, 地下埋設管の場合にはそういう訳にもいかないもので, 地表面から測定出来る何物かによって判定することが要求されるところとなり, 管対地電位のような電位による方法, 埋設管に流出入する電流を指標とする方法等が考え出され, 1933年には早くも Kuhn によって $-0.85V$ vs. $Cu-CuSO_4$ (以下, 本稿では電位はすべて飽和硫酸銅電極基準で表示する) というクライテリオンが提唱されるに至ったのである。その後もいろいろなクライテリオンが提案され, 今ではその数は十指に達するが(表1参照), そのほとんどは経験的に導かれたも

表1 陰極防食クライテリオンのいろいろ¹⁾

1. 防食電流通電時の管対地電位が $-0.85V$
2. 防食電流通電時の電位シフトが $-0.3V$
3. $-0.1V$ の陰分極
4. $E \sim \log i$ 曲線の Tafel 部分の開始点よりも卑
5. 構造物に防食電流が流入していること
6. 防食電流遮断時の電位が $-0.85V$
7. 電流密度 $10mA/m^2$
8. 目視で腐食が認められないこと
9. テストクーポンで腐食が認められないこと
10. 漏洩がないこと

* 〒105 東京都港区芝浦 1-16-25 (1-16-25 Shiba-ura, Minato-ku, Tokyo, 105 Japan)

のでその根拠が明らかでなく、誰が何時頃言い出したものかさえ定かでないものが多い。

その中で、測定・評価法が単純なために最も一般的に用いられており、若干の理論づけも行われているのが -0.85 V クライテリオンで、対象物がこの電位よりも卑になるように維持すれば防食が達成されるとするものである。ところが、この値は通常、パイプ直上の地表面に設置された飽和硫酸銅照合電極を用いて求められるものであるため、防食電流が土壤あるいは防食塗覆装を横切って管表面へと到達するのに伴って生ずる、いわゆる IR 降下分の誤差が上乘せられており、時にこの誤差分の寄与が著しく大きくて真の値が遮蔽されてしまうことすらある。 -0.85 V がその値かどうかの議論は別として、腐食反応を完全に抑止するために必要な限界分極電位が存在することはどうやら間違いなさそうなので、上述のような IR 成分を含んだ管対地電位を目安にして陰極防食システムを働かせることは、一種の盲運転ともいえるわけで、これは、昨今のように、操業圧力の高圧化に伴って腐食が許容されなくなってきた情勢下にあつては、由々しい問題であるといわざるを得ない。さらに最近になって、応力腐食割れ、水素応力割れ (hydrogen-stress cracking) あるいは塗覆装の陰極剝離 (cathodic disbonding) というような単なる腐食とは異なった形態のパイプラインの損傷の存在が明らかにされ、これらがいずれも分極電位と深いかわりを有しているため、その防止のためには分極電位 (IR 成分を含まないという意味で真の管対地電位というような呼び方をされることもある) を把握した上でしかるべき措置を講ずることが不可欠であることが明らかになって来たこともあって、分極電位を測定する手法、すなわち、 IR 成分を除去しつつ管対地電位を測定する手法の開発が急がれるところとなった。そこで如何にして IR 成分を除去かということになるが、原理的に最も単純に考えると、照合電極を限りなく対象物の表面に近付けることが出来れば除去は可能である。しかし地下埋設管ではこれは一般にむずかしく、特に塗覆装パイプラインの場合には、塗覆装の欠陥 (以下ホリデイ) の位置を探知して、なおかつ塗覆装の厚さの影響も乗りこえて照合電極を管表面まで近付けないと分極電位が得られないということになると、これは事実上不可能であるから、これに代わる手法が必要である。これまでに考え出された IR 成分の消去法としては次のようなものがある。

- (1) 陰極防食の電源を遮断すると、 IR 成分は瞬時のうちに消滅するが、管表面の分極電位は、ややしばらく元のレベルに留まっていることを利用する方法 (instant-off potential technique)

- (2) 複数の陰極防食電源を有するシステムの場合、これらを順次遮断して $I=0$ の状態へ外挿する方法 (stepwise-current-reduction technique)³⁾

- (3) 裸埋設管の時、管-照合電極の水平距離 r を変化させて、 $r=0$ すなわち $R=0$ の状態へ外挿する方法 (side-drain technique)²⁾

- (4) 非平滑化半波整流を陰極防食電源として用い、 $I=0$ の瞬間の電位をオシロスコープで読取る方法

- (5) 防食電流を規則的に揺動させた時の電位の応答から $IR=0$ の状態を推定する方法

これらの方法は、いずれも IR 成分のうち I 又は R のいずれかをゼロにするか、あるいは外挿によってゼロの状態を推定するという考え方に基づいており、いずれも一応の成果を上げている。しかしこれらの手法に共通している問題点は、多数の陰極防食電源を同時に遮断することが技術的にむづかしく、さらに、軌道からの迷走電流や地電流といった、源で遮断出来ない、しかも非定常な干渉電流が存在している時、あるいは、犠牲陽極方式の陰極防食のように電流を遮断しにくい場合には、その寄与を排除することが事実上不可能であるため、分極電位が求まらないことである。

そこで考え出されたのが、塗覆装の欠陥、いわゆるホリデイをシミュレートしたプローブ (measuring probe) をパイプラインに取付け、これをパイプラインから切放したり再び接続したりすることによって $I=0$ の状態をシミュレートしようとする方法である。この方法は、著者ら³⁾をはじめ、西独の Baeckmann⁴⁾、チェコスロバキアの Polak⁵⁾ 等によってほぼ時を同じくして開発され、最近ではオーストラリアやオランダでも同じような試みが始められている。本稿では、著者らが開発した手法の原理と応用例について紹介することにする。

2. 測定法の原理

前述のように、地下埋設管では、照合電極を管表面に無限に近付けることによって R をゼロにし、それによって IR 成分を除去するということは不可能であるから、 I をゼロとする以外に方法はない。では、迷走電流のようにその源で遮断出来ない干渉電流が存在する時でも I を事実上ゼロとする方法はないであろうかと考えたのが、プローブを用いる方法を開発したきっかけである。

今、埋設管のホリデイに、防食電流だけでなく迷走電流等の干渉電流も流入している状況を想定すると、そもそもこの管がこのような電流の影響を受けるのは、当然のことながら、埋設管が、電流の流出部も含めて帰路を提供しているからにはほかならない。従ってこれを排除ないしは遮断出来れば IR 成分を除去出来ることになる。

図1 プローブの原理図

図2 プローブの構造

図3 プローブを用いる管対地電位測定法の原理図

そこで図1のように、ホリデイ直下のパイプ・マトリックスの一部が浮島として存在している状況を想定する。もしこの浮島がマトリックスと電気的につながっていれば、浮島上のホリデイは、電気化学的意味でパイプの他のホリデイと等価である。ここで浮島をパイプ・マトリックスから切放すと、その瞬間にホリデイを経てパイプマトリックスへと流入していた電流も止まることになるので、 $I=0$ の状態が現出するはずである。従って、この浮島をパイプ系から取出した形のものをいれば分極電位が測定出来るはずである。こうして考え出されたものがプローブで、その構造は図2に示す通りである。プローブの先端には、塗覆装のホリデイ部を想定した深さと面積とを有する窓が設けられており、その底にパイプと同一材質の金属板が埋め込まれている。

図3は、プローブを用いる管対地電位測定法の原理を示す図である。基本的には、上述のプローブのほかに、照合電極、電位差計、スイッチの三つがあれば測定には十分で、これらを図のように接続して、プローブとパイプとをつないでいる回路を遮断すれば、その瞬間に分極

図4 種々の管対地電位測定法で求めた分極曲線

電位が得られることになる。なおこの際、プローブとパイプとを結ぶ回路に電流計を挿入しておけば、プローブに入出入りする電流の密度も同時に知ることが出来る。この、電流の向きと大きさがわかるということは、陰極防食システムの維持管理にとって大変好都合である。

図4は、このような方法で本当に分極電位が測定されているか否かを確かめる目的で行った試験の結果である。ここで、 E_4 は照合電極を地表面に設置する従来からの方法によるもの、 E_3 、 E_2 は、照合電極をホリデイの至近距離に設置した時のもの、 E_1 はプローブによるもの、 E_0 は防食電流をその源で遮断した時のものである。 E_4 、 E_3 、 E_2 、 E_0 の比較から、通常の管対地電位測定法である照合電極を地表面に設置する方法では IR 成分が顕著であるが、照合電極を金属表面に近付けるに従って、防食電流遮断直後に得られる分極電位 E_0 に近づくものの、照合電極とホリデイの底の金属表面との間の微小な間隙で生ずる IR 降下は物理的に不可避で、特に電流密度の大きい領域では無視しがたいことがわかる。これに対して、プローブとパイプとを結ぶ回路を開にした時得られる電位 E_1 は、分極電位 E_0 と完全に一致している。すなわち、プローブを使用すれば、防食電流あるいは他の電流が流れているいにかかわらず分極電位を求めることが出来る。

3. 測定法の実際

実際の測定では、図3の測定原理図の電位差計として入力インピーダンス $1 \times 10^8 \text{ M}\Omega$ 、入出力電圧比 1:1 の市販のエレクトロメーター、電流計として零抵抗電流計、スイッチとしては、開時間 0.6~1.0 秒、閉時間 10~20 秒の範囲で可変の自動反復閉開器 (current interrupter) を用いることとし、これらすべてを組込んだ測定器 (Pipeline Corrosion Protectometer, 写真1参照) を製作して、これと2現象記録計とを組合わせ使用した。測定手順としては、まず、プローブと照合電極とを埋設管の近傍に設置する。その位置は、対象とする埋設管の電気化学的環境条件 (主として土壌環境) を正確にシミュレートするため出来るだけ埋設管に近い方が良く、また、プローブと照合電極との間隔もあまり離さない方が良い。次にリード線を用いてプローブを埋設管につなぎ込み、プローブ先端の金属/土壌界面が十分分極されるまで放置する。これには少なくとも一週間程度はかかるが、これを行うことによってプローブは、電気化学的意味において埋設管と等価になる。次に写真1の測定器を挿入して、10~20 秒ごとに 0.6~1.0 秒間プローブと埋設管との間に流れる電流を遮断し、その時の電位、電流の経時変化をレコーダーに記録すれば、通常の測定法による IR 降下分が上乗せになっている管対地電

写真1 プローブを用いる管対地電位、電流密度測定のための測定器

(a) 日中電車運行時

(b) 夜間運転終了後

図5 プローブによる管対地電位、電流密度測定例³⁾

位 (以下 on-potential)、分極電位 (以下 off-potential)、電流密度の三つが同時に求まることになる。

図5は、電車軌道からの迷走電流が犠牲陽極方式の陰極防食システムを干渉している地点における実測例で、(a) は日中の電車運転時、(b) は夜間の運転休止時のデータである。前者では、迷走電流を主成分とするホリデイ流入電流の激しい変化に完全に同期する形で on-potential が変動しており、その幅は、 $-2\text{V} \sim -6\text{V}$ にもわたっているが、off-potential はほぼ -1.36V で一定である。一方、後者では迷走電流による干渉がほとんどなくなり、ほぼ防食電流だけが流入している状態であるが、on-potential への IR 降下分の寄与は依然として残っており、off-potential -1.32V に対して IR 降下は 0.7V もある。すなわち、従来の照合電極を地表面に設置して行う管対地電位測定では、 IR 降下の寄与が無視出来ず、特に、迷走電流が陰極防食システムを干渉している場合には著しい誤差をもたらすことが明らかである。これに対して、プローブを用いる測定では、防食電流、迷走電流が流れているままでも、その影響を受ける

図6 ホリデイ面積が管対地電位、電流密度に及ぼす影響¹⁰⁾

ことなく分極電位が得られている。

さて、前述のように、プローブは埋設管のホリデイをシミュレートしたものであるが、実際のパイプラインではさまざまな形状、次元のホリデイが混在しているはずである。ホリデイの大きさが変わると、そこに流入する電流の密度も変わるために、電気化学的狀態にも変化が現われて来ることは想像に難くない。従って、プローブのホリデイの大きさとしてどのようなものを用いるべきかが問題になる。図6は、ホリデイの面積を3 mm²～500 cm²の範囲で変えて、電位および電流密度に及ぼす影響を見た結果である。当然のことながら、ホリデイ面積が増すにつれて流入電流密度は減少する傾向にあり、電流密度に依存している分極電位、すなわち off-potential も同じような挙動を示しているが、10 cm²以上ではほぼ一定の値をとっている。従って、10 cm²以上のホリデイを有するプローブを用いて off-potential があるクライテリオンを満足するように維持すれば、他のいかなる次元のホリデイにおける分極電位もそれよりも貴になることはあり得ないから安全側の評価が出来るわけで、Ruhrgas 社 (西独) では 30 cm²、The Australian Gas Light 社 (オーストラリア) では 40 cm²、Gasunie 社 (オランダ) では 20 cm² のプローブが使用されている。このように、予想し得る最大級の大きさのホリデイを有するプローブで防食状況を評価する方法は、従来の陰極防食電流をその源で遮断して得られる

off-potential を用いて評価する方法よりも安全側の指標を与える。それは、防食電流をその源で遮断した時に現われる off-potential は、いま存在している各ホリデイにおける分極電位の総平均であるから、図6でわかるように、例えば 1 cm² のホリデイを基準にとれば、電位では、±100 mV、電流密度では $\times 2 \sim \times 1/4$ の幅のあいまいさを伴っているわけでこの平均分極電位がちょうど防食のクライテリオンを満足しているケースでは、平均よりも大きいホリデイ部が適正防食レベルを割ることになるからである。

以上は、埋設管およびプローブが、腐食電位に対してカソード側に分極されている場合の話であるが、マクロセル腐食や、迷走電流の流出による腐食のような active な腐食が起こるような状況下では、埋設管およびプローブは、腐食電位に対してアノード側に分極されるため、各電位の関係は、(カソード側) 腐食電位 $\leq$ off-potential (大口径のプローブ、ホリデイ部) $\leq$ off-potential (小口径のプローブ、ホリデイ) $\leq$ on-potential (アノード側) というように、電流が流入している時とちょうど反対になる。電流が流出する状況下で早く腐食されるのは小さいホリデイの部分であるから、大口径プローブによる off-potential 又は電流密度を用いると、不安全側の判定をする危険性が出て来る。従って、むやみに大きい口径のプローブを用いることは好ましくないといえる。

4. プローブによる陰極防食レベルの評価例

4.1 地下埋設管における管対地電位と電流密度

まず初めに、on-potential と off-potential ならびに電流密度が実際の埋設管でどのような関係になっているかを、約 100 地点にのぼる現場測定を通じて調べた結果を紹介する。測定の対象とした埋設管は、ポリエチレン、コールタールエナメル、アスファルトジュート、PVC テープのいずれかを防食塗覆装とする鋼管ラインで、防食の状況は、外部電源あるいは犠牲陽極による陰極防食が施されている埋設管、陰極防食されていない埋設管、マクロセル腐食が進行中の埋設管というように多岐にわたっている。又、測定点は、出来るだけ広い範囲にわたって傾向をつかむという意味で、パイプライン事業法で義務づけられている定期的な管対地電位測定において、その維持管理基準と定められている -0.85 V からの偏倚が大きく出た地点を意識的に拾い出したもので、各地点における土壌比抵抗も $1000 \sim 25000 \Omega \cdot \text{cm}$ というように広範囲にわたっている。現場測定データは、図5の例のように時間とともにかなり変動するため、その平均値を以って整理したが、その結果、on-potential が $-9.05 \sim -0.24$ V、電流密度は $-12.1 \sim +0.24$ V と変動している時、off-potential は $-1.50 \sim -0.55$ V と

図7 埋設管における on-potential, off-potential, 電流密度の関係

いように比較的狭い領域に分布していた。なお、ここで正の電流密度は埋設管から電流が流出していること、すなわち腐食が進行していることを示している。電流密度から明らかなように、測定データはカソード、アノード両域にまたがっているため、便宜上、 -0.001 mA/cm^2 より負な電流密度のデータをカソード領域、 $+0.001 \text{ mA/cm}^2$ より正のデータをアノード領域とした。又、この中間の $+0.001 \sim -0.001 \text{ mA/cm}^2$ の領域では、不安定な微小電流が小刻みに流入流出をくりかえしており、金属表面に多数の局部電池が形成されてゆっくりと腐食が進行している状態と考えられるため、自然腐食領域として分類した。図7は、測定データをこのような電流密度の区分に従って、電流密度と電位との関係でプロットしたものである。図中の各最適曲線は最小自乗法で求めたものであるが、数式で表わすと次のようになる。

$$\text{カソード領域 } E_{\text{off}} = -0.151 \log |i| - 1.35$$

$$E_{\text{on}} = -0.195 \log |i| + 0.92i - 1.57$$

$$\text{アノード領域 } E_{\text{off}} = +0.107 \log i - 0.49$$

$$E_{\text{on}} = +0.204 \log i + 0.34i - 0.22$$

$$\text{自然腐食領域 } E_{\text{off}} = E_{\text{on}} = -0.84$$

ここで E_{on} は on-potential (V), E_{off} は off-potential (V), i は電流密度 (mA/cm^2) である。off-potential の式を見ると、カソード、アノード領域共に、

$$E_{\text{off}} = a \log |i| + c$$

の形で表わされているが、この形は Tafel の式にほかな

らない。従って、off-potential は、埋設管のホリデイに流入する電流による分極電位を示していると結論することが出来る。off-potential に対する電流密度の影響はこのように対数できいて来るので、 100 mA/cm^2 というような大電流が流れ込む状態でも、off-potential はたかだか -1.65 V でありである。英国規格 BS CP 1021 では、 -2 V 以上を過防食と定義しているが、真の管対地電位でいうとこのような電位は実用上あり得ないことになる。一方、on-potential は、

$$E_{\text{on}} = a' \log i + c' + b'i$$

の形で表わされているが、この中の係数 a' , c' を E_{off} の式の係数と比較すると、カソード、アノード領域いずれにおいてもほぼ同じ値を示している。すなわち、 E_{on} と E_{off} とは、 $E_{\text{on}} = E_{\text{off}} + b'i$ の関係にあり、 $b'i$ がいわゆる IR 降下分に相当していることになる。上式の中の a , a' , b' 等の係数は、土壌の特性値や、被覆欠陥の大きさ等に依存して変化するので、回帰式のものにはあまり意味はないが、多くの測定データの平均的傾向を最小自乗法による回帰でとらえた時に、on-potential が、流入電流による分極電位と IR 降下分の和となって現われて来た点が興味深いといえよう。図から明らかなように、 $|i| > 0.1 \text{ mA/cm}^2$ の領域では IR 降下の寄与が無視出来ず、特に 1 mA/cm^2 以上のいわゆる過防食領域では、on-potential の大部分は IR 降下で占められている。これに対して $|i| < 0.1 \text{ mA/cm}^2$ の領域では、 IR 降下の寄与が比較的小さいため、従来の方法による on-potential でもほぼ分極電位に近いものが測定されていたことになる。このように多くのデータの平均で見ると、 E_{on} , E_{off} , i の間にはかなり良い相関があり、例えば on-potential が -1.2 V よりも卑であれば off-potential も -1.0 V よりも卑になるから、わざわざ off-potential を知る必要はないかのように映る。しかし、on-potential は、土壌環境、被覆抵抗等に左右されてバラツキが大きいため、これだけで防食状況を絶対評価すること、すなわち、分極電位や電流の極性と大きさを推定することは危険であり、やはり分極電位と電流密度を抑えることが必要である。

なお、自然腐食領域の電位の平均値が -0.84 V ということは、従来の陰極防食のクラリテリオンである -0.85 V が必ずしも適切でないことを示唆していると考えられる。この点については次節で詳しく触れる。

上述のように、実際の埋設管における電位、電流密度は非常に幅広い分布を見せているが、測定データを電流の極性と大きさ、電位のレベル、それらの経時変化の仕方の点から見ると、図8のような四つの典型的なパターンに分類することが出来る。(a) では、迷走電流の影響も小さく、そのため電流密度、電位共にあまり変動して

図8 埋設管の防食状況による測定データのパターンの変化¹⁰⁾

いない。ホリデイには、常時 0.1 mA/cm^2 程度の防食電流が流入して、 -1.1 V と適正なレベルの分極電位が達成されている。(b)は、図5(a)と同じく、迷走電流が埋設管に干渉している状態で、もし防食塗覆装に欠陥があれば、そこから大きな迷走電流が流入し、ホリデイ内を強アルカリ環境にするため、防食塗覆装の剝離—cathodic disbonding—を起こしかねない状況にある。防食塗覆装に悪影響を及ぼしかねない程の大電流が流入して

いるにもかかわらず、off-potential は -1.45 V と、(a)よりも 0.35 V 卑寄りになっているに過ぎない。このことは、プローブを用いることによって初めて明らかになる電流密度が、陰極防食システムの維持管理の重要な指標になることを意味している。次に(c)は、微弱な電流が $-0.01 \sim +0.01 \text{ mA/cm}^2$ の間を変動しており、そのアノード成分によりわずかながら腐食が進行中であると推定される。電流が微弱で IR 成分が無視出来るため、on-potential と off-potential は同レベルにある。他の三つのケースでは off-potential はほぼ一定であったが、この場合には、電流の極性の反転、増減に対応して $-0.85 \sim -1.20 \text{ V}$ の間で変動しているのが特徴である。最後の(d)では、もし防食塗覆装に欠陥があれば、そこから常時 0.24 mA/cm^2 の電流が流出し、理論計算上は 2.9 mm/y の速度で腐食が進行する状況にある。著者らは、以上の四つのケースをそれぞれ、適正防食、過防食、自然腐食、マクロセル腐食と呼んでいるが、この区分けは、プローブを用いた測定チャートを一見するだけで可能である。

4.2 陰極防食のクライテリオン

本稿の冒頭でも述べたように、陰極防食のクライテリオンはいまだ確立されておらず、最も準拠することの多い -0.85 V クライテリオンでさえ、完全防食達成電位ではないのではないかという疑問をはさむ向きが少なくない¹⁾。前節で紹介した現場測定の結果でも、自然腐食領域における平均分極電位は -0.84 V となっており、 -0.85 V クライテリオンが必ずしも適当でないことが示唆されている。このようにクライテリオンが未確立なのは、英国規格 BS CP 1021-1973 の規定にもあるように、土壤の嫌気性の寄与により限界電位が変わって来るため一概に決められないためもあるが、地下埋設管の分極電位を測定する手法が確立されていなかったために、分極電位を制御ないしは監視した試験を行うことが出来なかったことに最大の原因がある。そこで著者らは、プローブを用いて分極電位を抑えつつ実験室ならびに現場で土壤埋設試験を行い、腐食速度と分極電位、電流密度との関係を調べた。実験室試験では、 1 cm^2 のホリデイを有するプローブ3個を1組にして土壤に埋設し、定電流制御で6ヶ月間放置後重量変化を測定し、腐食速度に換算した。試験に供した土壤は、比抵抗 $12000 \Omega \cdot \text{cm}$ の砂質土、 $7800 \Omega \cdot \text{cm}$ の関東ローム、関東ロームに1%の NaCl 又は CaSO_4 を添加することにより、それぞれ $110 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1100 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整したものの4種である。一方現場試験では、同じ次元のプローブを埋設管の直上 $0.3 \sim 0.5 \text{ m}$ の土壤中に設置し、埋設管につなぎ込んで6ヶ月放置した後、重量変化を測定した。

図9は、試験結果を、電流密度～腐食速度の関係で整

図9 土壌腐食速度に及ぼす電流密度の効果¹¹⁾ 図10 土壌腐食速度と分極電位の関係¹¹⁾
(Symbol は図9にじ)

理したものである。 $+10^{-2}$ mA/cm² よりも正 (アノード) 側では、腐食速度は Faraday の法則通りの変化を見せているが、 $+10^{-3}$ ~ -10^{-3} の自然腐食領域では、Faraday の法則からの偏倚が顕著で、かつバラツキも大きくなっている。これよりもカソード側の -10^{-2} mA/cm² よりも負な領域では、腐食は完全に抑制されている。

図10は、試験結果を分極電位～腐食速度の関係で整

理したものである。なおここでは、分極電位として、試験開始後6ヶ月目のものを使用しているが、これは、分極電位が平衡に到達するのに1週間～1ヶ月を要することを考慮したものである。図に見られるように、 -0.85 V ~ -1.0 V の領域では、いまだ無視出来ないオーダーの腐食が認められるが、 -1.0 V よりも負な領域では、腐食は完全に抑制されている。

腐食抑制に要する限界電位を実験的に求めようという試みは、全く無かったわけではなく、今から30年以上前に、Ewing⁶⁾、Sudrabrin⁷⁾、Schwerdtfeger⁸⁾ らが、それぞれ独自に展開したことがある。その中で、彼らは例外なく -0.85 V よりも卑な領域でわずかながら腐食減量を認めたにもかかわらず、その原因を、分極が十分に進んでいなかった期間に帰してしまい、 -0.85 V が限界電位であると結論付けている。しかし、図8(c)の現場における実測データが示しているように、分極電位が平均として、 -0.90 V、変動幅でいっても -0.85 ~ -1.20 V と、従来の -0.85 V クライテリオンでは完全防食に分類される状態であっても、電流は流入成分でのみ占められているわけではなく、 -0.01 ~ $+0.01$ mA/cm² の間で小刻みに流入・流出を繰返している状態にある。このことは、そのアノード成分による腐食が無視出来ないことを意味しており、現にこのプローブでは、 0.02 mm/y の速度の腐食が観察されている。すなわち、ホリデイに微小電流が流出入を繰返している自然腐食領域では、そのカソード成分の寄与のために電位はかなり卑側に行くが、アノード成分の寄与による腐食は依然として進行するというような状況になっている場合があり得るわけで、定電流制御試験の -0.85 ~ -1.0 V 領域で観察された腐食を、一概に分極が不完全であった時期に対応するものと決めつけてしまうわけには行かないことを示していると考えられる。

さて、図9と図10から、分極電位～電流密度の関係を求めると図11のようになる。ここで図中の破線のように、電位を、 -1.0 V、電流密度を -0.01 mA/cm² で区切ると、腐食域と防食域がきれいに分離される。すなわち、

- (a) 分極電位が -1.0 V よりも卑
- (b) 防食電流の流入量が 0.01 mA/cm² 以上

のいずれか一方が満たされていれば防食が達成されるので、これが陰極防食の新しいクライテリオンとなり得ると考えられる。なお、ここでは、電流密度を 0.01 mA/cm² としたが、図11からは、 0.005 mA/cm² あれば一応は十分である。この値は、Uhlig⁹⁾ が、通気性の良い中性土壌中において鋼を陰極防食するのに必要な電流密度の下限としている 0.004 mA/cm² と奇しくも一致している。BS CP 1021 では、硫酸塩還元菌の作用が活発な

図 11 分極電位と電流密度の関係¹⁴⁾
(Symbol は図 9 に同じ)

土壌の場合には、中性土壌に対するクライテリオンに -0.1 V の上乗せをした -0.95 V を用いることを規定している。著者らが対象としている埋設環境の中には、嫌気性の環境が少ないため、プローブを用いる手法によるクライテリオンの見直しはまだ済んでいないが、Uhlig⁹⁾ がいっている 0.045 mA/cm^2 を信用すれば、その時の電位は -1.15 V と 0.15 V 卑寄りの値になる。以上は腐食/適正防食の境界のクライテリオンに関するものであるが、適正防食/過防食の境界についてもまだ定説がない。これも、分極電位、電流密度の観点からの評価がこれまでにほとんど行われたことが無かったことに原因がある。過防食によってもたらされる弊害は、防食塗覆装の剝離と水素応力割れの二つで、いずれも水素の発生によりもたらされるものであるから、その発生傾向の電流密度依存性とその影響の仕方が問題になるわけであるが、同じ量の水素でも、塗覆装、管の材質によって影響度が違って来るため、著者らもまだ完全には限界を把握していないが、一応 1 mA/cm^2 を許容し得る上限と考えている。この時の分極電位は、先の回帰式から、 -1.35 V になる。

以上から、著者らが推奨する適正防食レベルは、分極電位 $-1.0\sim-1.35\text{ V}$ 、流入電流密度 $0.01\sim1.0\text{ mA/cm}^2$ となる。

4.3 その他の応用

例 9 図に示したように、埋設管が腐食電位に対してアノード側に分極されて、active な腐食が進行する状況にある場合には、プローブから流出する電流密度を基に、腐食速度を推定することが出来る。図 12 は、マクロセル腐食が発生した地点で測定された、流出電流密度と腐

図 12 プローブ流出電流密度と腐食速度の関係¹⁰⁾

図 13 改良型測定器による電位電流密度の連続記録例

食速度との関係をプロットしたもので、直線は理論腐食速度を示している。管の肉厚と、埋設から漏洩に至るまでの時間から腐食速度を算出したため、かなりの不確定要素が含まれているにもかかわらず、比較的良く理論値と一致している。

最後に多少手前味噌ではあるが、著者らが最近使用している測定器を紹介させていただく。当初使用していた装置は、プローブパイプ間の回路の開閉に伴う電流、電位の変化を限無くレコーダーに描かせるタイプのものであったため、例えば図 5 のように、データが不連続かつ複雑で見にくいという欠点のほか、レコーダーのペンの応答速度上の制約から、off-period をある程度長くせざるを得なかったため、off-potential が不正確になり、しかも不連続測定のために細部がわからないという致命的な欠陥があった。そこで、on-potential, off-potential を sample and hold 法を用いて分離することで連続記録を可能にし、off-period を $10\sim100\text{ m sec}$ に短縮することによって十分な精度が得られるようにし、さらに、特殊な回路を用いて区間積分することによってノイズを完全に除去出来るような機能も持たせた装置を製作した。図 13 は、電位・電流密度の経時変化が激しい迷走

電流の強制排流点で、1秒ごとに0.02秒の off-period を設けることによって得たデータである。図5と比較していただければ改善点は一目瞭然で、以前には捕えられていなかった off-potential の細かな変化が連続的に捕えられている。この装置は、270×280×120 mm と非常にコンパクトな割にはいろいろな機能を内蔵しており、AC/DC 共用で内蔵している乾電池でも動かせるため、管対地電位の現場測定に便利であるばかりか、腐食試験における分極電位測定、液抵抗測定にも適しており、高感度の零抵抗電流計、電位差計（入力インピーダンス $10^{10} \text{ M}\Omega$ 以上）としても使用出来る。

5. む す び

プローブを用いると、現に今埋設管に存在しているホリデイ、あるいは将来もたらされるかもしれないホリデイにおける電気化学的様相（分極電位と電流密度）を正確に把握することが出来るため、陰極防食システムの維持管理には非常に有用で、また、それを埋設管に接続したままにしておいても何ら悪影響を及ぼす心配が無いため、既に built-in で使用している所もあり、今後ますます

す広く使用されるようになるものと考えられる。

(1981年6月30日受理)

文 献

- 1) A. C. Toncre: "6th European Congress on the Metallic Corrosion", p. 365, BHRA (1977).
- 2) AGA Pipeline Research Committee: "1979 Pipeline Research Summary", p. 41, AGA (1979).
- 3) K. Kasahara, T. Sato and H. Adachi: *Mater. Perform.*, **18**, No. 3, p. 21 (1979).
- 4) W. von Baekmann, N. Schmitz-Pranghe and W. Schwenk: "Proceedings of the 2nd International Conference on the Internal and External Protection of Pipes", p. J1-1, BHRA (1978).
- 5) J. Polak: *ibid.*, p. J2-19 (1978).
- 6) S. P. Ewing: *Corrosion*, **7**, p. 410 (1951).
- 7) L. P. Sudrabin: *ibid.*, **7**, p. 417 (1951).
- 8) W. J. Schwerdtfeger: *ibid.*, **7**, p. 418 (1951).
- 9) H. H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control", p. 193, John Wiley and Sons (1963).
- 10) K. Kasahara, T. Sato and H. Adachi: *Mater. Perform.*, **19**, No. 9, p. 45 (1980).
- 11) 笠原晃明, 足立晴彦: 第8回国際金属腐食会議予稿集.