燃料油タンク底板外面の腐食と交流インピーダンス特性

浅利 満頼*, 須藤 皓**, 水流 徹*, 春山 志郎*

*東京工業大学工学部

**東北電力株式会社総合研究所

AC Impedance Characteristics and Corrosion of Outside of Fuel Tank Bottom

Mitsuyori Asari*, Shiroshi Sudoh**, Tooru Tsuru*
and Shiro Haruyama*

*Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

**General Research and Development Institute,
Tohoku Electric Power Co. Ltd.

Impedance characteristics of corrosion at asphalt-sand/steel interface were studied on laboratory scale tests and model tanks of 2 m in diameter. The equivalent circuit and impedance were interpreted in a similar manner to the under film corrosion of coated steels. Degradation of asphalt-sand layer was evaluated from decrement of film resistance R_f , and the corrosion rate was estimated qualitatively from the impedance R_{cor} measured at the lowest frequency range around or less than 10 mHz. It was confirmed that the main factors to increase the corrosion rate of tank bottom were penetration of water precipitated and oxygen into the asphalt-sand/bottom plate interface. The two frequencies impedance method, proposed previously by the authors, can be applied as monitoring corrosion of fuel tanks, being supported by these impedance characteristics.

1. 緒 言

国内の燃料油（原油・重油等）の貯蔵タンクは、大型化と増設の時期を経て、現在、保守・点検の時期になりつつあるといえる。これらタンクの大型化に伴い、腐食・破損等による内容物の漏洩事故は、経済的にも社会的にも重大な損失と深刻な影響をもたらすことから、腐食事故の防止法と腐食状況の監視法に大きな社会的関心が持たれている^{1)~3)}。

タンク（特に大型タンク）底板外側の腐食に対しては、タンクをオイル・サンド、アスファルト・サンド等の防食基礎マット上に設置し、地下水や雨水の侵入を防止する工法が推奨されているが⁴⁾、その効果については十分に検討されているとはいえない。また、開放点検の際にタンク内側からの超音波厚み計による肉厚測定が一般的に行われているが、点検から次の点検まで5年または10

年、時にはそれ以上の期間があり、この間の腐食速度の変動を推定・追跡することは困難である。

著者らはこれまで、水溶液中における金属材料の腐食速度を交流インピーダンス法により測定することを試み⁵⁾、その理論的解析に基づいて交流法腐食モニターを開発し実用化をはかってきた⁶⁾。本報は、モデル・タンク及び実験室試験により、アスファルト・サンドと接した鋼板の腐食に関する交流インピーダンスを測定し腐食状況との対応を調べることで、及びその結果から交流法腐食モニターの適用性の可否を検討し、基礎的データを得ることを目的とした。なお、腐食モニターによる結果は一部を別に報告した⁷⁾。

2. 実験方法

モデル・タンク 直径 2 m、高さ 2 m のモデル・タンク 3 基を火力発電所構内（新潟市）に設置した。これらのタンクは、Fig. 1 (a) に示すように、防水コンクリート基礎、海水を含む砂、さらにその上に施工されたアスファルト・サンド基礎マット層上に設置し、60°C に加

* 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan)

** 〒980 仙台市中山 7-2-1 (7-2-1, Nakayama, Sendai, 980 Japan)

Fig. 1 Scheme of the model tank and probes buried in asphalt-sand mat (a), and locations of the probes (b).

熱された海水を満たした。後に触れるように底板周辺部の防水工事（雨仕舞）は行っていない。Fig. 1(a), (b)に示すように、底板と同材質（SS 41）の鋼板（表面積 400 cm²）2枚を交流インピーダンス測定用電極（プローブ）としてアスファルト・サンド中に埋め込んだ。

実験室試験 SS 41 鋼板の片面に約 9 mm のアスファルト・サンド層を付着させ、裏面と端面をシリコンゴム系シーラントで覆った試料 2 枚 1 組を模擬海水を含む砂中に埋めた。試料面積は 28 cm² で、乾燥を防ぐために適宜蒸留水で湿らせた。

測定方法 インピーダンス測定は、エレクトロメータと周波数応答解析装置（NF 回路, S 5720）を用いた 2 電極式⁹⁾により、印加電圧 50 mV、周波数範囲 10 mHz～

100 kHz で行った。

3. 実験結果

3.1 モデル・タンクにおけるインピーダンス特性

モデル・タンクの各位置において測定されたインピーダンス特性の経時変化を Fig. 2 に示す。全体にインピーダンスがかなり大きく、また野外での測定であったことから、特に 10～100 Hz 付近において雑音によるばらつきが目立つが、図中の破線で示した特性であると考えることができる。

図よりプローブ電極の埋め込み位置によってインピーダンス特性が大きく異なることがわかる。すなわち、タンク周辺部に最も近い場合には (Fig. 2(a)) 初期（埋設 15 日後）のインピーダンスも低く、長期間経過後は数 kΩ にまで低下している。一方、中心部に近いプローブ (Fig. 2(b), (c)) では初期に 100 mΩ を越え、時間の経過によるインピーダンスの低下もそれ程大きくない。ただ、中心に置かれたもの (Fig. 2-d) では、48 日、110 日経過後のインピーダンスが他よりやや小さくなっている。また、いずれのインピーダンス特性も、低周波数で抵抗性を示す水平な部分と高周波数で容量性を示す右下がりの直線とからなる単純な形であるといえ、通常の腐食系や電気化学系に見られる高周波数での溶液抵抗に対応する水平部は測定されていない。

3.2 インピーダンスと腐食状況との相関

モデル・タンクを設置し 320 日経過後、タンク内面及び底板の腐食状況を視視・写真撮影・超音波厚み計により点検した。Fig. 3 は底板の腐食程度のスケッチとプローブ電極の埋設位置を示す。

腐食は周縁部ほど激しく、また底板溶接当て板（図中の中心部を通る 2 本の直線）に添って腐食域が侵入しているが、一部には黒皮が付着したままではほとんど腐食が認められない場所もあった。なお、超音波厚み計による測定では、周縁部で腐食による減肉が認められたものの、他の領域では測定誤差範囲の減肉であった。

インピーダンス特性との対応では、外周部に近い a における低周波数でのインピーダンスが最も低く、腐食の程度が小さい b, d でのインピーダンスは腐食の最も少なかった c よりやや低い値となっている。測定された最も低い周波数でのインピーダンスが腐食速度の指標を与えるものと考えれば、この結果はかなりよい対応関係を示しているといえる。ただ、本実験においては試験期間が短く、腐食量が小さかったことから、インピーダンス・データと定量的な対応はつけられなかった。

3.3 実験室試験におけるインピーダンス特性

海水を含む砂中に埋めたアスファルト・サンド付着試料のインピーダンス特性の経時変化を Fig. 4 に示す。

Fig. 2 Change in Bode plots of the probes. Impedance characteristics depend upon the distance from the center of tank.

なお、10 kHz 以上の高周波数側では位相差が正となったが、標準抵抗の測定値により補正したものを示した*。

砂に海水を注入した直後はかなり大きなインピーダンスを示し、低周波数でも顕著な位相差の低下は見られない。しかし、20 時間経過後には低周波数で約 1 桁のインピーダンス低下が、115 時間後にはさらに 1 桁以上の

低下が見られる。さらに 3.5 カ月後には 1 桁前後のインピーダンス低下が示されているが、浸漬開始後 2 カ月～8 カ月の間には実質的なインピーダンス特性の変化は見られなかった。

一方位相差については、浸漬開始直後から 20 時間前後までは、低周波数側でやや小さくなるものの周波数依存性はそれ程明瞭ではない。ところがその後の変化では、1～10 kHz 付近での位相差が徐々に小さくなるとともに、0.1～10 Hz 付近での位相差が徐々に大きくなっている。特に後者は時間とともに極小が明瞭になり、その周波数も低周波数側へ移行するのがわかる。

以上の実験室試験の結果は、モデル・タンクにおける 4 カ所の測定点の中では Fig. 2 (a) に示されたモデル・

* 高周波数ではセルインピーダンスが低下し微小交流電圧となるため、エレクトロメータにより位相が回転し正の位相差となった。補正では、測定されたインピーダンスとほぼ等しい純抵抗(金属皮膜抵抗)をセルと置換した回路で測定し、得られた位相差(多くの場合正であった)をその周波数・インピーダンスにおける測定装置系の位相回転量と仮定し差し引いた。

Fig. 3 Appearance of the outside of the tank bottom after 320 days exposure.

Fig. 4 Change in Bode plots of a steel coated with thick asphalt-sand layer and buried in sand moist with sea water.

タンク実験のタンク最外縁部に埋設されたプローブのインピーダンス特性に類似している。すなわち、時間の経過とともに低周波数域でインピーダンスが著しく低下すること、及び Fig. 4 の結果程顕著ではないが 100 Hz 前後以下で徐々にインピーダンスが増加する点である。これは後でも述べるように、実験室試験もタンク外縁部も、ともに水及び空气の供給が十分で腐食反応が起こりやすいことと対応している。

4. 考 察

4.1 インピーダンス特性と等価回路

実験室における電極系は、単純にはアスファルト・サンドによる塗装膜とみなすことができる。著者ら⁹⁾及び多くの研究者は、腐食が進行している塗膜系に対し Fig. 5 に示す等価回路を提案している。図において、 C_f は塗膜 (アスファルト・サンド層) の容量、 R_f はその層の直流抵抗、 C_{dl} と R_{cor} は塗膜/金属界面における二重層容量と腐食反応抵抗、 R_{sol} はアスファルト層 外部の溶液抵抗である。

本報においては、通常の塗膜に比較して C_f と R_f が極端に小さく、 R_{sol} はかなり大きいと考えられる。特に R_f については、アスファルト・サンドの気孔率が高く、水分の多い環境では油分の流出もあり、抵抗値が予想以上に低下する。

実験室におけるインピーダンス測定結果と等価回路の関係は次のように理解することができる。

浸漬 (3% 塩食水注入) 初期には、アスファルト・サンド層への水分浸透量も少ないため R_f 、 R_{cor} ともに極めて大きく、インピーダンスはほぼ C_f の特性をそのまま示す。ここでインピーダンス特性の勾配が $-1/2$ に近く、位相差もほぼ 45° であることから、拡散 (Warburg) インピーダンスの寄与とする説明もあり得るが、浸漬直後の測定からこの現象が観察されており (Fig. 4)、理論的な勾配 -1 (または位相差 90°) からのずれはアスファルト・サンド層に含まれる種々の成分による誘電損失と考えるのが妥当であろう。

時間の経過とともにアスファルト・サンド層への水分の浸透が進み、この層の抵抗 R_f が低下し、金属との界面に形成される二重層容量が増加し、腐食反応抵抗 R_{cor} が低下する。Fig. 4 において 10 Hz ~ 1 kHz 付近に見られるほぼ平坦なインピーダンスはこの R_f に対応し、その低下に従って位相差も小さくなる。これらは、アスファルト・サンド中への水分の浸透、すなわち劣化の程

Fig. 5 Equivalent circuit of coated steel degraded in solution. R_f and C_f ; resistance and capacitance of coated film, R_{cor} and C_{dl} ; corrosion resistance and double layer capacitance at the metal/solution interface under the film.

度が R_f と強い相関を持つことを示している。さらに、アスファルト層の外にある抵抗 (溶液抵抗 R_{sol}) は時間の経過によっても変化しないと考えられるのに対して、Fig. 4 の 100 kHz におけるインピーダンスが変化していることは、 R_{sol} がさらに高い周波数 (例えば 1 MHz 以上) で測定される可能性を示している。

一方、界面のインピーダンス (C_{dl} と R_{cor}) は 0.1 ~ 1 Hz 付近に見られるインピーダンスの増加と位相差の極小に対応しており、腐食反応の進行やアスファルト成分の溶出による金属/溶液界面積の増加 (特に C_{dl} の増加) に伴って、その極小が顕著となり極小を示す周波数も低下する。

Fig. 5 に示された等価回路に従えば、 R_{cor} は最も低い周波数でのインピーダンスに対応するはずである。実験室試験の結果からは R_{cor} と実際の腐食量との対応つけることはできなかったが、モデル・タンクによる結果 (Fig. 2 と 3) との対応から、 R_{cor} と腐食速度との相関は明らかである。なお、Fig. 5 は実験室試験に対する等価回路であるが、モデル・タンクのプローブ対についても、 $R_{sol}=0$ (アスファルト層の外側の抵抗が含まれない、すなわち両試料極のアスファルト層が直接接触している) とすれば、同様の等価回路を考えることができる。

以上のことから、プローブを使用した交流インピーダンスの測定によって、 R_f の低下の程度からアスファルト・サンド層の劣化程度を、 R_{cor} からタンク底板/アスファルト・サンド界面での腐食速度を、それぞれ評価することが可能であることが示された。また、著者らの開発した交流法腐食モニター⁹⁾は、原理的に R_{cor} と R_f の双方を測定できることから、このモニターによる腐食速度の監視が可能であることがわかる。

4.2 タンク底板の腐食機構

Fig. 3 に示されたタンク底板の腐食状況の分布について簡単に検討する。

先にも述べたように、腐食はタンク周縁部で激しく、中心部ではほとんど腐食の見られない部分もあった。特に注目されるのは、2 枚の底板を付き合わせ溶接した当て板に沿って腐食速度の大きな領域が中心部まで広がっていることである。

本報の試験では、タンクをアスファルト・サンド上に設置後、周縁部を防水シールする等のいわゆる雨仕舞い処理を行っていない。そのため外周の一部では基礎と底板との間にすき間が生じている場所も観察された。

さらに、溶接部では底板と同材質、同厚 (4 mm) の当て板が直径方向に走っており、底板と当て板によって生じるコーナーにはほとんどアスファルト・サンドは付着していなかった。これらのことから、底板周縁部及び当

て板に沿った部分では、雨水及び空気の侵入が容易であるためにカソード反応が起こりやすく、腐食速度が大きくなったものと考えられる¹⁰⁾。また、同じモデル・タンクによる腐食モニタリング結果でも⁷⁾、梅雨期及び降雪期 (消雪のために散水を行う) の水が侵入しやすい時期の腐食速度が増加しており、上述の推定を裏付けている。

角田ら¹¹⁾による大型タンク (直径 60 m ~ 80 m) の試験では、顕著な腐食はタンク外周部に多く、その要因として水分の多少よりむしろ酸素 (空気) の供給を挙げている。本報のモデル・タンクは直径 2 m であり、タンク底板全面が彼らのいう外周部に含まれてしまうが、雨仕舞いがないことや当て板コーナー部の存在により、短期間で明瞭な腐食速度の差を生じ、腐食量と空気の侵入との相関がはっきりしたと考えられる。

さらに通常の土壌腐食においては、通気差によるマクロセルが形成され、空気 (酸素) 供給量少ない部分がアノードとなり腐食速度が増加することが述べられている¹²⁾。しかしながら、本報のモデル・タンクではアスファルト・サンドの比抵抗が十分に大きく、広範なマクロセル電流が遮断され、空気供給量の多い部分だけで腐食が進行したものであろう。

以上のことから、アスファルト・サンド上に設置されたタンク底板の腐食では、底板/アスファルト・サンド界面への水及び空気の供給速度が腐食速度に支配的影響を与えることがわかった。

5. 結 言

アスファルト・サンド層と接する鋼板の腐食について、モデル・タンク及び実験室試験により交流インピーダンス特性と腐食状況との対応を調べた。その結果、インピーダンス特性はアスファルト・サンド層をかなり小さな抵抗 R_f と容量 C_f を持つ塗膜と考える等価回路により説明され、この層の劣化は R_f の低下と対応していること、測定される腐食反応抵抗 R_{cor} が底板の腐食速度に対応すること、アスファルト・サンド/タンク底板界面への雨水及び空気の侵入が腐食速度を増加させることが明らかとなった。さらにこれらの結果は、既に一部を報告し、また継続中である交流法腐食モニターによる測定に、実験的根拠を与えた。

(Received August 1, 1986)

文 献

- 1) 自治省消防庁: “屋外貯蔵 タンクの 腐食事例の調査及び検討報告書”, 危険物保安技術協会, (1982).
- 2) 亀井浅道: ケミカル・エンジニアリング, **25**, 9 (1980).

- 3) 重野隼太, 岡本勝群: 石油と石油化学, **16**, 46 (1972).
- 4) “石油タンクの防食及び腐食管理指針”, 日本高圧力技術協会, (1981).
- 5) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治: 防食技術, **27**, 449 (1978).
- 6) 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **27**, 573 (1978), S. Haruyama & T. Tsuru: “Electrochemical Corrosion Testing ASTM STP727”, Eds. F. Mansfeld & U. Bertocci, ASTM p. 167 (1981).
- 7) T. Tsuru, S. Sudoh & S. Haruyama: “Computer Aided Acquisition and Analysis of Corrosion Data”, Eds. M. Y. Kendig & U. Bertocci, The Electrochemical Society, p. 45, 1985, S. Sudoh, T. Tsuru & S. Haruyama: Proc. 4th Asian-Pacific Corros. Cont. Conf., Vol. 2, p. 1325 (1985).
- 8) 水流 徹, 須藤 皓, 春山志郎: 電気化学, **51**, 159 (1983).
- 9) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 第 32 回腐食防食討論会予稿集 (1985, 8 札幌), B-204 (1985), M. Asari, T. Tsuru & S. Haruyama: *J. Electrochem. Soc.*, Submitted.
- 10) 亀井浅道: 防食技術, **33**, 654 (1984).
- 11) 角田知己, 秋葉徹郎, 水流 徹, 春山志郎: 腐食防食 '86, B-106 (1986).
- 12) 伊藤伍郎: “腐食科学と防食技術”, コロナ社, p. 352 (1969).