

腐食センターニュース

地下に埋設される危険物施設の電気防食

(規格作成委員会報告)

1. まえがき

ガソリンスタンドや事業所等の地下タンク、地下配管からガソリン、灯油、重油等が地中や地下水へ漏えいする事故が近年増加している。

消防庁の資料によれば、事故件数は平成6年以降増加傾向にあり、平成12年には過去最も多い事故件数を記録した。事故の中でも漏えい事故は事故全体の約3分の2に達しており、平成13年度には344件もの事故が発生している。また、平成14年度には漏えい量1,000ℓ以上の大規模漏えい事故が4件起きている。

このような漏えい事故の原因は老朽化した施設の腐食等劣化によるものが30%を占めている。さらにこれらのほとんどが地下に埋設されていることから、危険物の漏えい拡散による火災危険および環境汚染（土壌汚染、地下水汚染河川湖沼等の汚染）の増大が懸念されている。

2. 消防法改正の動向

平成15年3月閣議決定された規制改革三ヵ年計画により「仕様規定基準はすべて性能規定化するよう検討を行う」ことが政府の基本方針として示された。

消防庁では、「危険物保安に係る技術基準の性能規定化調査検討会」（委員長上原陽一横浜国立大学名誉教授）を設置し検討を行っている。また「地下に埋設される危険物施設の安全・環境対策に係る調査検討会」が平成14年度後半に設置され、調査検討事項の一つとして、『有効な腐食等劣化防止対策に関する検討・検証』が取り上げられた。

これを受け危険物保安技術協会に「電気防食に関する技術基準検討ワーキンググループ」が設けられ、ガソリンスタンド、製造所等の地下タンク、配管の電気防食の技術基準のあり方について、腐食センターから委員が参画し検討を進めている。

3. 腐食センター委員会

腐食センターでは「地下に埋設される危険物施設の電気防食規格作成委員会」（委員長棚木敏幸東京都立産業技術研究所）を平成15年9月発足させ、すでに今年2月までに七回の委員会を開き、新設および既設の地下タンク、地下配管に対する電気防食の有効性、適用に当たっての問題点等を含め、性能規定化を要する項目を抽出し検討を行い技術基準案の作成を終了している。

なお技術基準案は各項目毎に解説を加え電気防食適用にあたってのガイドラインとしている。今後の作業予定は、来年度、腐食防食協会規格として発刊するべく作成に向け進める予定である。

4. 地下タンク地下配管の電気防食

現行消防関連法令では電気防食は十分規定化されていないきらいもあり、今回の技術基準化の検討では他の国内規格をはじめ海外の規格基準等(NACE RP, BS, EPA, ASTM)を参考にし、整合性を計った。

また、電気防食関連各社の国内各地での実績を基に現状把握に努め、検討を加えた。

委員会では、これらの検討結果より、新設タンク・配管に対する電気防食の有効性は十分担保できるものとした。時間的制約もあり、既設に先がけ新設の基準化を検討した。既設タンクについては使用年限の長いものについての健全性の確認が重要課題であり電気防食採用の前提条件となる。既設施設の留意点を「解説」より抜粋して下記にあげた。

1) タンク、配管の健全性の確認

既設地下埋設危険物施設に電気防食を施工する場合、施工前に当該施設の地下タンク及び配管の構造が正常であり、腐食貫通孔がないことを確認する必要がある。確認の方法を以下に示す。

確認の方法：ガス加圧法による漏洩試験を実施して漏れが無いことを確認する。

試験圧力：0.07MPa、配管単独で試験できる場合は配管の試験圧力 0.2MPa。

貯蔵液の処理：残留する液の量は可能な限り少なくする。

試験実施時期：電気防食施工前とし、試験実施後速やかに電気防食を施工する。

上記試験圧力の値は、タンク・配管の設置時の試験圧力に相当する。

2) 他施設との電氣的絶縁

既設施設の場合、防食対象物と非防食対象物間の絶縁を確実に行われていない場合がある。この場合、導通箇所を特定し絶縁処理を行うことは、殆ど困難である。このような施設に電気防食を施工する場合は、下記の何れかの方法により設計施工することが必要である。予め仮設電極を埋設する等の方法により仮通電試験を行い、必要な防食電流データを採取し、このデータを基に直流電源装置、陽極の配置等の設計を行う。

絶縁されていないことを前提として、非防食対象物に流れる電流分を考慮し、余裕を持った電流容量の直流電源装置の選定、及び防食対象物に対する所定の防食電流密度を確保するための陽極配置設計を行い、施工後に防食電位を確保するための電流調整を行う。

これらの場合、防食電流増大による近隣の地下埋設構造物に対する影響に配慮することが必要である。

3) 防食対象タンク、配管の電氣的導通

既設施設の場合、防食対象のタンク及び配管の電氣的接続が確実に行なわれていることが明確でないため、施工前及び定期点検時に導通確認試験を行い必要に応じ接続点にボンディングを施す。

5. むすび

電気防食法は電気化学的手法に基づく防食法で、電解質（海水、淡水、土壌）に接する金属構造物に微弱な直流電流を常時流入させることにより対象物を防食電位に維持し腐食の発生を防止する。

地中の防食対象物としては、都市ガス管、水道管、送油管等があり既に広く普及し実用化している。

今回検討した危険物施設の地下タンク・配管はガソリンスタンド（給油取扱所）が主な対

象であり、比較的小規模な施設で、他の金属構造物（ガス、水道管、鉄筋等）とも接近しているので、設計・施工に十分注意を払う必要がある。

電気防食装置完成後の電位測定、調整、維持管理を十分行えば防食効果は確実に得られる防食法であり新設・既施設共に有効な方法といえる。

今年度の「地下に埋設される危険物施設の電気防食規格作成委員会」は ISO 規格、JIS 規格等との整合性を十分考慮し、協会規格作成に向け活動を行う予定である。

地中埋設工業用水管の腐食調査について

Q082 : 37年経過した 1000φ の地中鋼管(ガラスクロス・タールエポ・コンクリート巻き)の腐食調査を行った。T 社製コロージョンテスターを用い、パイプ近傍にプローブを打ち込み、プローブ電流を測定した。測定結果は、腐食電流 0.311mA、腐食速度 0.756mm/yr。測定値が正しければ、使用 37 年であれば穴明きを生じている筈だが、漏水事故は起きていない。この現状と測定結果の相違の原因を説明して欲しい。また、この場合電気防食による防食が適当であるかどうか伺いたい？

A: 地中埋設配管の腐食診断は、直接掘さくして、管体の腐食状況の目視やサンプリング、腐食率等を計測することが行われるが、道路や掘さくの困難な場所でも非掘さくで、地中の配管の腐食状況を計測する方法が内外で開発され実用化されている。今回の質問にある計測器は、プローブ（棒状の鋼製土壤杖）を配管近くの地中に打ち込み、電氣的計測によりマクロセル腐食、迷走電流に起因する配管の腐食速度を推定するもので、ガス・水道・石油等の埋設配管に対して広く用いられる。測定された項目は①プローブの腐食電位(-680mV [vs.CSE*]), ②対象配管の電位(-351mV[vs.CSE]), ③プローブ～対象配管間(0.311mA)に流れる電流である。腐食速度(0.756mm/yr)は測定された電流値、プローブの表面積・比重から自動的に算出される。測定結果を考察すると、

(1)本測定では、プローブは裸の鋼材であり、コンクリート巻き鋼管の腐食速度を示していない。コンクリート巻き鋼管においては鋼管に生じた塗膜欠陥やピンホール部はコンクリートに接しており、強いアルカリ性環境のため鉄は不動態化し、電位は貴化し、当初-100—-200 mV(vs.CSE)前後の値となる。経年による外部からの炭酸ガス、水等の浸透により中性化が進み、電位はマイナス側に移行するが、管対地電位が-351mV(vs.CSE)であるということは現在でも不動態が維持されていることを示している。

(2)プローブ電流が示している腐食速度は、工業用水管にコンクリート巻きを施していない裸の鋼管を接続した場合の速度である。したがって、コンクリート巻きにひび割れのような欠陥を生じ、鋼が露出した場合にはこのような高い腐食速度が起こりうることを示している。

結論として測定された 0.756mm/yr という高い腐食速度はコンクリート巻き鋼管の腐食状況を表すものではなく、裸の鋼材を工業用水管に接続した場合の値である。ただし、施工後 37 年を経過し、管対地電位が下がってきたこともあり、コンクリート巻きの部分劣化や中性化が進んでいる可能性もあるので、電気防食の適用が望ましい。

(2003 島根相談会, F.Y.)

*CSE 飽和硫酸銅電極

迷走電流の測定

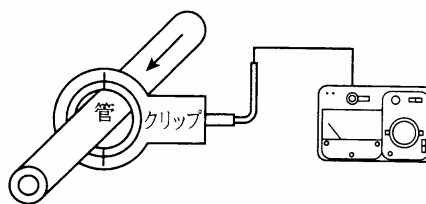
Q083： 配管など迷走電流が流れている可能性がある場合、迷走電流の有無とその絶対値を測定したい。フランジなどをはずし、電流計を挟み込んだりせずに外部から測定できる方法があるのか。

A： 配管類には、マクロセル電池による腐食電流や、迷走電流による電食電流、が流れています。その具体例としては本ニュースでもガソリンスタンドの例^{1,2)}やビル地下貯水内揚水管の例³⁾が取り上げられています。腐食電流や電食電流の大きさや方向及び管路上の位置の違いでの管路電流の増大値や減少値を測定することにより、腐食の危険箇所や安全箇所を判定することができます。その方法は

(1) 直接法

クリップオン電流計測法

右図のように小口径の管を挟み込んで測定する便利な電流計があります。逆にこの電流計を常時接続することにより迷走電流等をモニタリングすることも行われています⁴⁾。



(2) 間接法

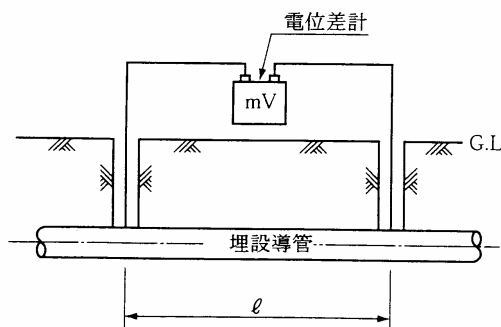
配管類は規格品であり、呼び径が決まればその導体抵抗は求まります。管内電流はオームの法則 ($V=IR$) に従って、右図の方法で管の2点間の電圧降下を計測、表1の導体抵抗により換算することが可能です。

表1 鋼管の重量および導体抵抗

呼び径	重量 kg/m	導体抵抗* $\mu\Omega/m$	電流換算値** mA/m/ μV
50A	5.3	207	4.8
100A	12.2	96	11.1
150A	19.8	56	17.8
200A	30.1	37	27.0
250A	42.4	26	38.5
300A	53.0	21	47.6
400A	77.6	14	71.4
500A	107.0	10	100
600A	141.0	7.8	128
750A	220.0	5.0	200

* 鋼の抵抗率は $14\mu\Omega\text{cm}$ とした。

**電流換算値は1mの電圧降下 $1\mu V$ の電流値(mA)。



1) 腐食センターニュース No.001, p2 (1993.12)

2) 腐食センターニュース No.004, p3 (1994.9)

3) 腐食センターニュース No.012, p2 (1996.9)

4) W.H. SWAIN; MATERIALS PERFORMANCE, Vol.43, No.2, p20 (2004)

ケミカルタンカーSUS316L 製タンクの濃硫酸による腐食

Q084：ケミカルタンカーで濃硫酸を SUS316L 製のタンクに入れ、排出した後、再び濃硫酸を搭載するため、洗浄せずに、数日間、放置した。SUS316L 鋼は、濃硫酸中で優れた耐食性を示すことが知られているにもかかわらず腐食が起こった。何故か？

A：大気中に放置された濃硫酸は、大気中の水分を吸湿して、濃度が低下します（この性質を自己希釈性といいます：Self-dilution）。図1は、濃硫酸の液滴のサイズを変えて、大気中に放置した時の硫酸濃度の変化を計測した結果を示します。液滴サイズによって、違いはありますが、初期の濃硫酸が吸湿して、40%程度の濃度の硫酸に変化していることが分かります。図2は硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度に及ぼす硫酸濃度の影響を示しますが、硫酸濃度が約50%付近で極大値を示すことが分かります。すなわち、濃硫酸は、ステンレス鋼にとって、初期は腐食性が低いですが、放置することによって硫酸濃度が低下し、腐食性が高まるということが分かります。図3は、SUS316L に0.1mlの濃硫酸の液滴を載せ、瞬間の腐食速度の経時変化を求めた結果です。試験開始直後は、低い腐食速度が経過時間と共に急激に増加することが分かります。なお、図3において、腐食速度は、一旦、増加した後、低下する挙動を示していますが、これは、濃硫酸の液滴のサイズが小さいため、ステンレス鋼の溶解に伴って、溶液中のプロトンが消費されるためであり、載せる液滴サイズが大きければ、腐食反応が継続することになります。したがって、硫酸排出後、洗浄せずに放置することは、濃硫酸が吸湿し、濃度が低下し、ステンレス鋼の腐食を促進するため、好ましくない。

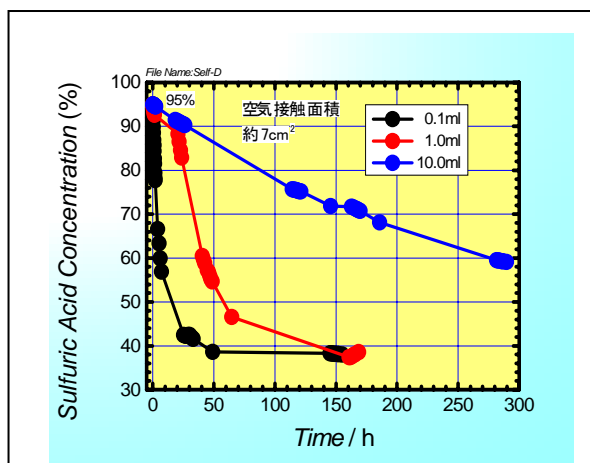


図1 大気中に放置された濃硫酸の濃度変化⁽¹⁾

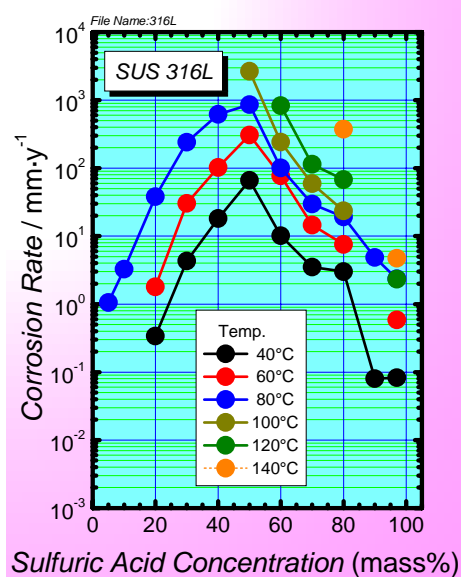


図2 SUS316L 鋼の腐食速度に及ぼす硫酸濃度と温度の影響⁽²⁾

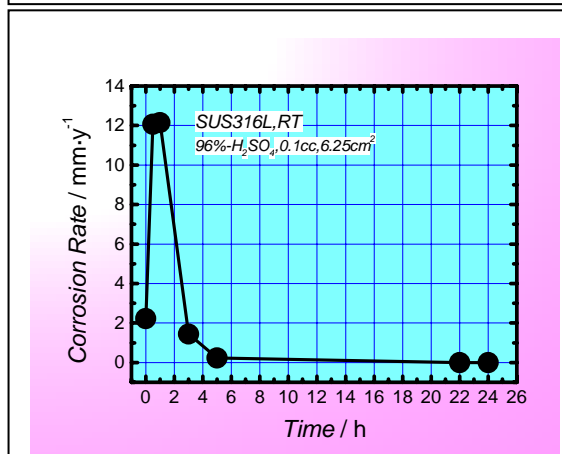


図3 濃硫酸の液滴を載せた SUS316 鋼の腐食速度の経時変化⁽¹⁾

引用文献

- (1) 松橋亮：未発表データ
- (2) 松橋亮：学位論文、工学博士、“硫酸系環境中における耐食ステンレス鋼の研究”、東京大学、1997.

酸性雨を想定した試験法

Q085： 酸性雨を用いる試験で、規格化された（されそうな）ものがあれば教えてください。それらの試験を瓦の変色に適用したく思っています。

A： 二つを紹介します。一つは JIS H8502「めっきの耐食性試験方法」の中の、8.2人工酸性雨サイクル試験方法です。この中で噴霧液とされる人工酸性雨溶液は5%塩化ナトリウム水溶液 (pH6.5) 10 L, 硝酸^{*1} 12mL, 硫酸^{*2} 17.3mLとを混合し、10%水酸化ナトリウム溶液約317mLを加えてpHを3.5に調整するものです。実際の酸性雨よりも低い、一定pHでの試験となります。

もうひとつはJISに規格化される予定の、「無機被覆鋼板のサイクル腐食促進試験方法」です。この中の酸性塩水溶液は、4.2.1混合塩水溶液（人工海水の1/6希釈液）に、4.2.2混酸（硝酸^{*1} 16.2gと硫酸^{*2} 42.5gとを混合し、さらに水で希釈して1Lにしたもの）を加えてpHが2.5になるよう調整するものです。目的に応じて混合比を変えるとpHが2弱～5の水溶液が作れます。

いずれの試験でも酸性液の噴霧→乾燥→湿潤のサイクルをくり返す方法をとりますが、これは金属あるいは亜鉛系めっきの腐食に合うように工夫されたもので、瓦への適用にはあらたな研究が要るでしょう。もちろん 上記の人工酸性雨溶液などを酸性雨の代わりに使うことは適当で、ただpHの値は選択の余地があります。 (2003 島根相談会, S.T.)

^{*1} JIS K 8541による硝酸 (HNO₃, 密度 1.40 g/mL, 純度 65%)

^{*2} JIS K 8951による硫酸 (H₂SO₄, 密度 1.84g/mL, 純度 96%)

木材の乾燥装置の内部の腐食

Q086： 木材の乾燥装置の内部に鉄板を用いていますが、腐食が発生して困っています。水蒸気が充満した高温多湿環境で、さらに木材から抽出された成分も含まれていると考えられます。対処方法を教えてください。

A： 木材乾燥のスケジュールを（温度、相対湿度、—その条件での木材平衡含水率、同水蒸気圧）で示すと、たとえば

a) (60°C, 80% - 14%, 150mmHg) → (70°C, 50% - 7%, 120mmHg),

b) (80°C, 65% - 9%, 200mmHg) → (95°C, 45% - 5%, 300mmHg), のようです^{1), 2)}, a)では(60°C, 80%)からはじめて数日～十数日をかけて(70°C, 50%)まで動かし、これら一連の雰囲気条件で木材の乾燥を達成するというものです。十分な時間をかけるとa)では含水率は上記の7%になると期待されます。ところでこれらの水蒸気圧は25°Cの飽和水蒸気圧23.8mmHgに比し著しく高いので、25°Cの外気に接する鋼板の内面では相対湿度は100%に達して結露が避けられない。裸鋼の腐食速度も大きいでしょう。

これに対して 以下の対策を提案します；

a) 外被鋼板の内側に少し間を置いて、木材を板張りし、

b) その板の外側に防湿シートを張り、内部の高温高湿空気が鋼板内側に接することを防ぎ、

c) 板張りとは外被鋼板との空間を通気層として（外部の）低温低湿空気を流す。

鋼板の温度は板張りにより下がりますが、高めの方がよく、またc)はまずは自然通気のみでよいでしょう。これで鋼板の著しい腐食は抑制できるとおもわれます。

(2003, 島根相談会, S.T.)

1) 鷺見博史：'木材は乾かして使う', 産調出版, (1998)

2) 腐食防食協会：金属の腐食・防食Q&A 電気化学入門編, p.201(2002)

はんだめっき品のバレル工程後に表面性状不良

Q087: はんだめっき品のバレル工程後に表面性状不良が発生することがあります。

a) 本品は洋白 (66%Cu-16%Zn-17%Ni, JIS H 3110のC7521) の薄板に, 厚さ $1\sim 2\mu\text{m}$ の下地Cuめっき, ついで厚さ $3\mu\text{m}$ のはんだめっき (93%Sn-7%Pb)を施したものを, プレス工程で製品形に打ち抜き洗浄されたものです。

b) バレル工程ではバリ取りと変色防止とを目的として, 内容積15Lの回転式バレルに多数の品物 (a) を入れ, 0.5~1.0%の第三りん酸ソーダ ($\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 水溶液 ($35\pm 5^\circ\text{C}$, 10L) を加えて, 密閉し46rpmで30分間運転したのち, 水洗 (3分/回 x 3回) ついで純水洗 (5~8分/回 x 2回) の後, 乾燥 (遠心式, $80\sim 110^\circ\text{C}$ で20~30分) します。

c) 表面性状不良はしみ模様の発生・黒変などで, 発生頻度はそれほど高くありませんがいったん発生するとしばらく続く傾向があります。プレス後の一ロットを三分してそれぞれをバレル工程にかけたとき, たとえば2/3は全く不良なく1/3にのみ不良発生といった結果の経験から, 原因はバレル工程に在ると推量しています。

A: 電極電位E-pH図に実測された耐食(immunity, passivation)・腐食(corrosion)領域を書き込んだ図1(a)Sn, (b)Pb¹⁾を参照すると, 水の安定域である線①と②との間においては, SnはpH12.6以上, PbはpH12弱以上の高アルカリ性条件に腐食域があることがわかる。また電位条件における耐食/腐食の境界値をみると, たとえばpH12ではSnで-0.730V, Pbで-0.538Vであって, これらの値からは卑金属であるSnの方が腐食しやすいことになる。

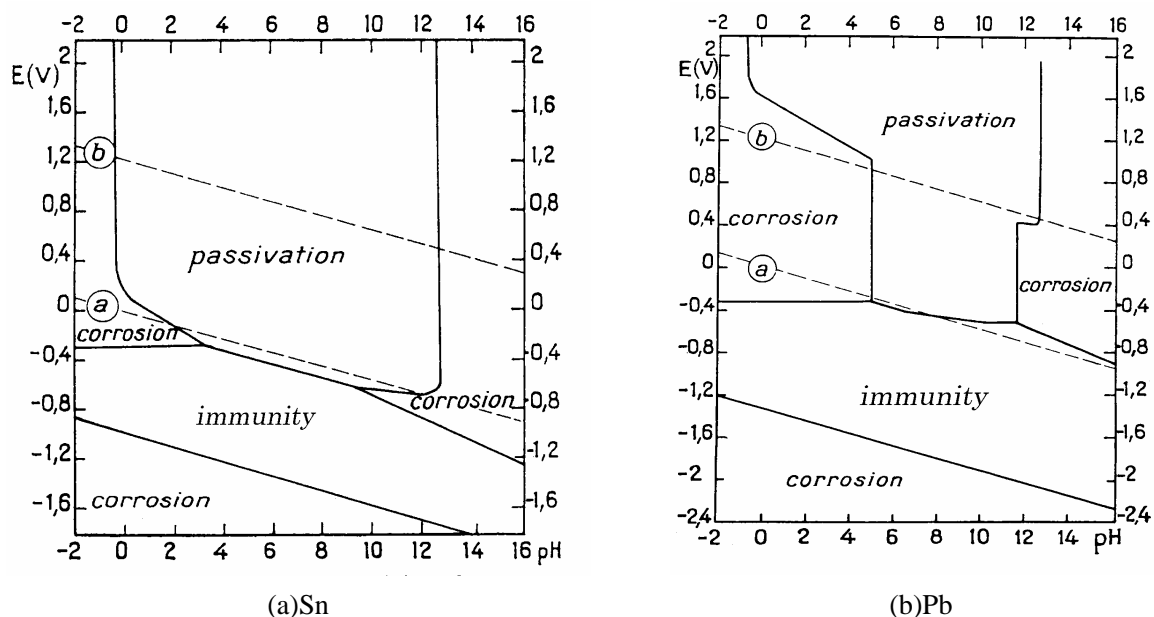


図1. (a)Sn, (b)PbのE-pH図

バレル水のpHを計算した結果を付1に示した。上記 (b) の第三りん酸ソーダの添加量が0.5%, 1.0%のときそれぞれ12.1, 12.4である。これらのpH値は, Pbの上記境界値12弱より高い腐食域にあるが, Snのそれは12.6より低い耐食域にある。ただしSnの12.6は理論的E-pH図における $\text{SnO}_2/\text{SnO}_3^{2-}$ の境界pHで, SnO_2 が Sn(OH)_4 にかわる場合は9.25と著しく低い値となる—この場合は

バレル水はSnにとっても十分な腐食性をもつことになる。

工程終了後のバレル水から懸濁物と沈殿とを定性分析した例ではいずれからもSnとPbとの双方が検出されている。

相談会のあとpH面での検討が進められ、添加剤を弱酸性の有機系りん酸塩に変更されて以降、この種の不良はまったく解消されたとのことである。

(2003 島根相談会, S.T.)

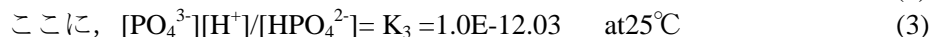
1)M.Pourbaix: ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, NACE & CEBELCOR, p.480,p.490(1974)

付 1 バレル水のpH

りん酸ナトリウム水 (1/12) ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 第三りん酸ソーダ) はまず以下のように溶解する,



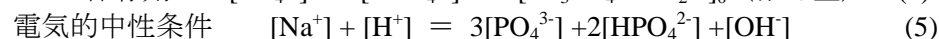
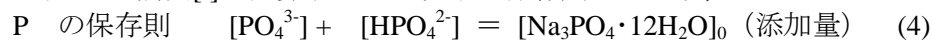
PO_4^{3-} はさらにつぎの反応へすすむ,



さらに pH<7 では次の反応も考えられるが, pH12前後のアルカリ域では無視できる,



イオン種 i の濃度[i]を計算するのに以下の保存則をつかう,



以上から次式をうる,

$$\text{pH} = -\text{Log}(\text{H}^+) = -\text{Log} K_w + \text{Log} [\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_0 \quad (8)$$

りん酸ナトリウムの濃度は, 添加量0.5%のとき $5.0 \text{ gL}^{-1}/380.1 \text{ g mol}^{-1} = 1.32\text{E-}2 \text{ mol/L}$ であるから, (8)式により pH=12.1, また 同添加量 1.0% のとき pH=12.4 となる。

目次		No.029 2004年3月1日
地下に埋設される危険物施設の電気防食	1	発行者: (社)腐食防食協会
Q&A地中埋設工業用水管の腐食調査について	3	腐食センター
Q&A迷走電流の測定	4	〒113-0033 東京都文京区本郷1-33-3
Q&A濃硫酸用ケミカルタンカー	5	(東京プロダクツビル2F)
Q&A酸性雨を想定した試験法	6	電話: 03-3815-1302 Fax: 03-3815-1303
Q&A木材の乾燥装置の内部の腐食	6	email: jim@corrosion-center.jp
Q&Aはんだめっき品のバレル工程後に表面性状不良	7	ホームページ:
		http://www.corrosion-center.jp/

ここに掲載された文章および図表の無断使用, 転載を禁じます。 ©腐食防食協会