

論文

ラインパイプ用鋼の応力腐食割れに及ぼす 陰極防食条件の影響

笠 原 晃 明*・足 立 晴 彦*

Effect of Cathodic Protection Conditions on the Stress Corrosion Cracking of Line Pipe Steels

Komei KASAHARA and Haruhiko ADACHI

Synopsis :

Stress corrosion cracking (SCC) of buried line pipe steel was studied from practical aspects of view including cathodic protection conditions. The results obtained are summarized as follows :

1) The most probable occurrence of SCC on buried steel pipelines was thought to be limited to the sites of cathodic disbonding accompanied by corrosion rusts.

2) Cathodic protection current of not less than 1 mA/cm^2 could cause cathodic disbonding of protective coating on a steel pipe, and could form a sufficient concentration of alkali to produce carbonate-bicarbonate SCC.

3) The more predominant environment to produce SCC on a buried line pipe steel was thought not a caustic alkali solution but a carbonate-bicarbonate solution because of a high partial pressure of CO_2 in the soil.

4) Those pipelines which were cathodically protected at the polarization potential between -1000 and $-1350 \text{ mV vs. Cu-CuSO}_4$ and at the cathodic current density of less than 1 mA/cm^2 were thought free from SCC.

1. 緒 言

地下に埋設されているラインパイプに外面から応力腐食割れ (SCC) をもたらす環境としては、苛性アルカリと、炭酸塩-重炭酸塩の2つが知られている。無被覆、無防食のラインパイプで SCC が発生した例もなくはないが¹⁾、これまでに経験された事例の大半は、陰極防食によつてもたらされたこれらの環境中で発生したと考えられている²⁾。苛性アルカリ (以下 OH) 系、炭酸塩-重炭酸塩 (以下 CO_3) 系の SCC が発生するための下限界濃度は、共に 0.5 N であるが、電位領域は、前者が $-880 \sim -1230 \text{ mV vs. Cu-CuSO}_4$ (以下電位はすべて硫酸銅電極基準で表す) であるのに対し、後者は $-650 \sim -875 \text{ mV}$ 、最大感受性電位も、前者が -1075 mV 、後者が -725 mV というように異なっている³⁾。一方、ラインパイプに対して陰極防食を施す場合、その分極電位を -850 mV よりも卑にすることが腐食の完全抑制に必要と考えられており、実際にもそのように運用されているため、これと SCC 電位領域との関係からすれば、 CO_3 系の SCC が起こる可能性は極めて小さいはずである。しかし、実際には、OH 系の SCC と断定されているも

のは 1972 年にデンマークで経験されたもの⁴⁾だけで、あとはすべて CO_3 系の可能性が強いと考えられている。そこで本研究では、なぜラインパイプ外面では CO_3 系 SCC が支配的なのか、また、どのような陰極防食の仕方をするそれがもたらされるのかを、実用面から検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

供試材は、市販の内径 600 mm 、板厚 13.5 mm の API Spec. 5LX X60CR (制御圧延) ラインパイプ用鋼管から採取し、熱処理を施すことなく試験に供した。Table 1 に化学成分及び機械的性質を示す。

2.2 SCC 環境生成試験

陰極防食によりアルカリ環境が生成する様子を見る試験は、Fig. 1 のような、ラインパイプの防食塗覆装中に存在する露出面積 1 cm^2 の欠陥 (ホリデイ) を模したプローブを、 10 l 蓋付きポリエチレン容器におさめた土壌中に埋設し、ガルバノスタットによる定電流制御の下で6か月間室温で放置後プローブを取り出し、ホリデイ内部ないしはそのごく近傍の土壌を 5 g 採取し、中和滴

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 11 月 10 日受付 (Received Nov. 10, 1982)

* 東京ガス(株)技術研究所 (Research & Development Institute, Tokyo Gas Co. Ltd., 1-16-25 Shibaura Minato-ku 105)

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of line pipe steel tested.

Spec.	Grade	Thickness (mm)	Chemical composition (%)						0.2% proof stress (MPa)	Ultimate tensile strength(MPa)	Elongation (%)	Hardness (HV)
			C	Si	Mn	P	S	Nb				
API 5LX	X60 controlled rolled	13.5	0.14	0.36	1.19	0.028	0.014	0.021	432	566	29.9	176

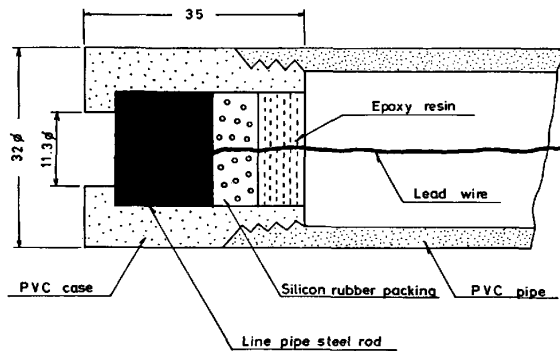


Fig. 1. Schematic representation of the analog probe simulating a coating holiday on a steel pipe.

定により OH^- 濃度を定量するという方法で行った。土壌としては関東ロームと砂を用い、前者については、0.1, 0.3, 1.0 wt% の NaCl を添加したものについても試験を行った。電流密度としては、異なつた陰極防食レベルを想定して、0.1, 1, 10 mA/cm² の3段階で印加した。なお、容器の蓋に設けた直径4 mm のリード線取り出し口には、特にシールを施さなかつたため、多少の空気の出入りは可能であつたと考えられる。

2.3 表面酸化皮膜の影響の評価試験

さび、ミルスケールなどの表面酸化皮膜の影響をみる試験としては、供試材の管軸方向から採取した平行部直径3 mm、標点間距離16 mm、全長62 mmの丸棒平滑試験片を、800°Cに保持された電気炉に入れてミルスケール相当の高温酸化スケールを生成させたもの、ならびに、屋外に2か月間放置していわゆる赤さびを発生させたものの、2種を、80°C, 1N Na₂CO₃-1N NaHCO₃ 溶液中の定電流制御低定歪み速度法 (以下 SSRT) SCC 試験にかけ、電位の経時変化、SCC 感受性の裸材との違いを見るという方法で行った。SSRT-SCC 試験は、Fig. 2 のような、総テフロン樹脂製セルを装着したインストロン型引張試験機を用いて、歪み速度 10^{-6} s^{-1} で行つた。

なお、X線回折で同定された、赤さび、高温酸化スケールの形態は、前者が、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 の混合物、後者は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の混合物であつた。

2.4 防食塗覆装の陰極剥離試験

防食塗覆装の陰極剥離試験は、内径100 mm の高密度

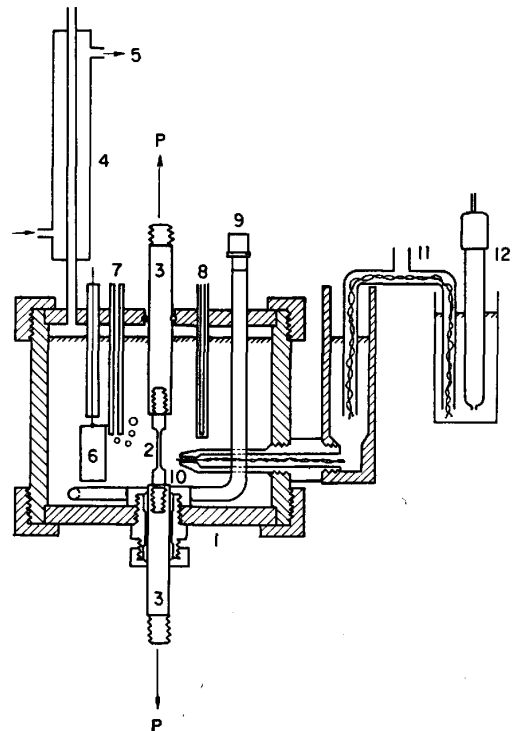

 1: Teflon cell, 2: test piece, 3: Instron-type tensile test machine, 4: condenser, 5: cooling water, 6: Pt auxiliary electrode, 7: N₂ gas, 8: thermocouple, 9: heater, 10: Luggin probe, 11: salt bridge and 12: reference electrode.

Fig. 2. Schematic of the SCC test cell.

ポリエチレン押し出しライニング鋼管、コールタールエナメル・ビニロンクロス2重巻鋼管、アスファルト・ビニロンクロス2重巻鋼管の3種類の鋼管から全長500 mmの短管を採取し、その中央に直径4 mmの円形人工塗覆装欠陥を入れて、Fig. 3のようなセルに組み込んで行つた。セルには3% NaCl 溶液を満たし、白金板対極とガルバノスタットを組みあわせて0.1, 0.5, 1.0, 10, 100, 500 mA/cm² の6水準の電流密度で定電流カソードチャージを1年間にわたつて行い、防食塗覆装の剥離状況の観察を行つた。

2.5 すきまの影響の評価試験

防食塗覆装のすきまの影響をみる試験には、Fig. 4 のような、Battelle Columbus Laboratories⁵⁾ が同様の試験で用いたものと類似の、防食塗覆装の0.1 mmのすきまを模したセルをアクリル樹脂を用いて作成し使用した。試験材としては、X60CRの裸材のほか、2.3で述べた方法によつて高温酸化スケールまたは赤さびを

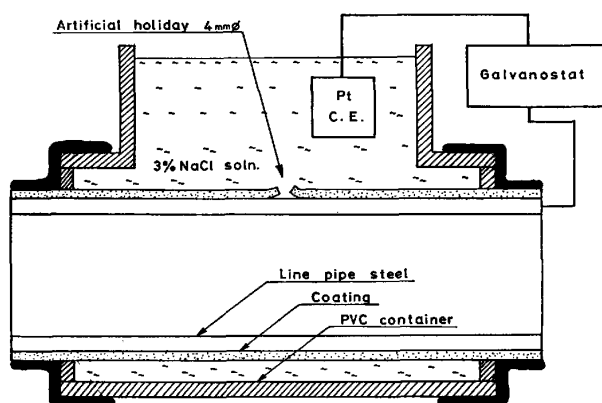


Fig. 3. Schematic of the cathodic disbonding cell.

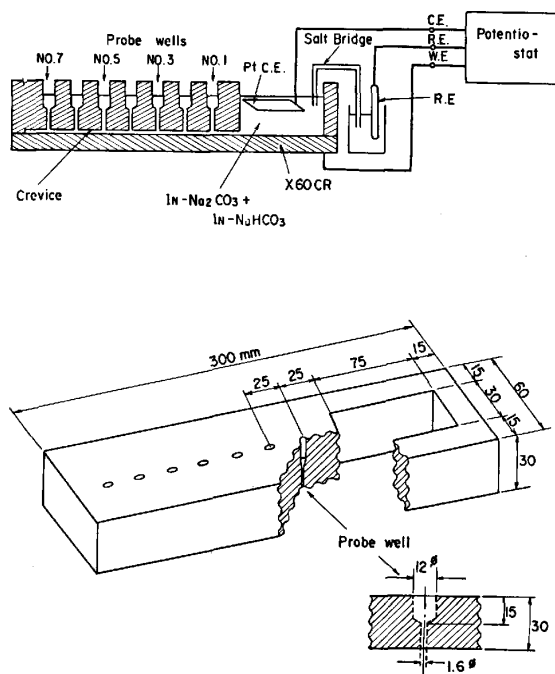


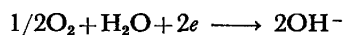
Fig. 4. Schematic of crevice cell²⁾.

発生させたものを用いた。セルには、1N Na_2CO_3 -1N NaHCO_3 溶液を満たし、防食塗覆装の欠陥（ホリデイ）に相当する開口部に白金板対極を置いて、これと試験材との間に陰極防食を想定したカソード電流をポテンシオスタットを用いて印加し、開口部の電位を -1050 mV に保持した時の奥行 200 mm のすきまの各部における電位の経時変化を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 OH^- , CO_3 環境の生成

地下埋設ラインパイプに陰極防食が施されると、カソード電流によつて溶存酸素の還元反応



が引き起こされ、その表面に OH^- イオンが生成する。

土壤中に Ca^{2+} のような 2 価の可溶性陽イオンがかなりの量で含まれている場合には、生成した OH^- イオンは不溶性の水酸化物ないしは石灰質の沈澱物となつて固定されるのに対し、 Na^+ , K^+ などの 1 価のイオンしか含まれていない場合には、パイプ表面には濃厚な苛性溶液が形成され、土壤中の CO_2 と反応してしだいに炭酸塩ないしは重炭酸塩へと変化する。しかし、陰極防食条件との関係は必ずしも明確でないため、本研究ではまず、陰極防食電流により、ラインパイプの防食塗覆装の欠陥部（ホリデイ）において苛性アルカリがどのように生成するかを、実際の土壌を使つて把握すべく Fig. 1 のようなプローブとガルバノスタットを用いて定電流電解試験を行つた。

Fig. 5 は、試験開始 6 か月後における OH^- イオン濃度と、印加したカソード電流の密度との関係を示したものである。図のように、電流密度が 1 mA/cm^2 を越すと急に OH^- イオンの生成が激しくなつて SCC 発生の下限界濃度を越えてしまい、分極電位は -1350 mV 前後になる。印加電流密度と分極電位、ホリデイ周辺の土壌の pH との関係については、実際に陰極防食されている地下埋設パイプラインでも調べられているが、そこでも、電流密度が 1 mA/cm^2 を越すと pH は 13~14 に、分極電位は $-1200 \sim -1400 \text{ mV}$ になるといふ、本報と同じような結果が得られている⁶⁾。

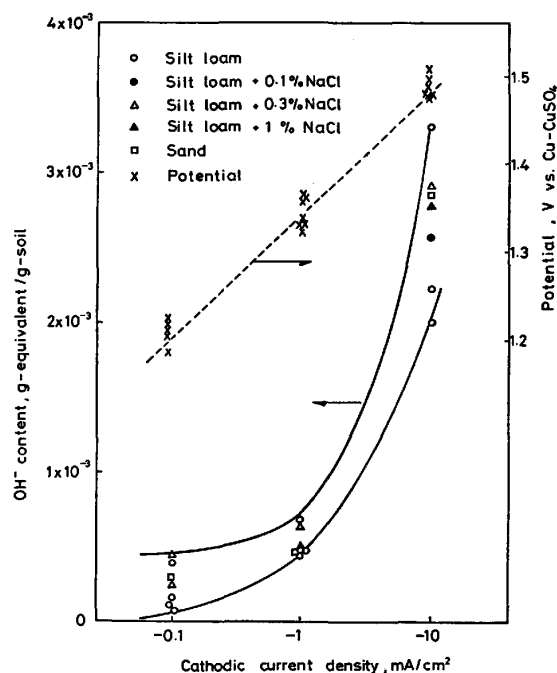


Fig. 5. Relationship among cathodic current density, polarization potential, and OH^- ion concentration formed in a coating holiday after 6 months of burial in the soil.

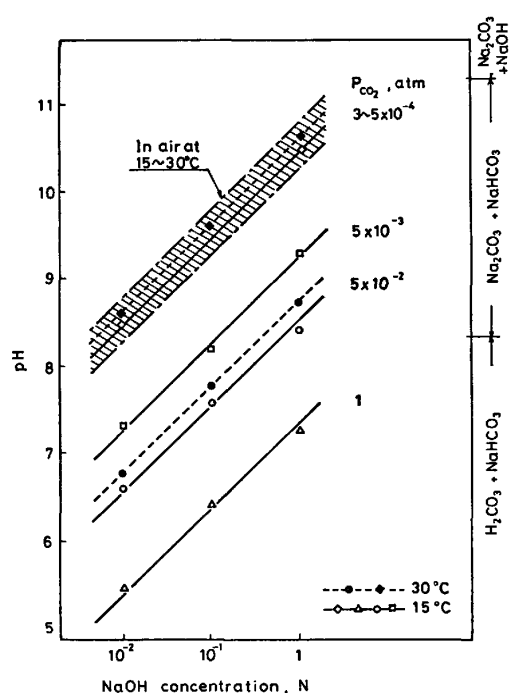


Fig. 6. Relationship between CO_2 partial pressure and NaOH concentration in the formation of SCC environments of $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

さて、このようにラインパイプ表面に生成した NaOH と土壤中に存在する CO_2 で炭酸塩ないしは重炭酸塩が生成する。Fig. 6 は、200 ml の 1N, 0.1N あるいは 0.01N の NaOH 溶液中に種々の分圧の CO_2 ガス (N_2 バランス) を吹き込み、pH が定常値に達した時点で中和滴定により Na_2CO_3 , NaHCO_3 を態別定量した結果を、pH~NaOH 濃度の関係と共に示したもので、 CO_2 分圧をパラメータにとつてある。図の各直線が示すように、NaOH と CO_2 とから生成する Na_2CO_3 と NaHCO_3 の比率は、NaOH の量と CO_2 分圧とで一義的に決まる pH に対応したものとなる。そしてこの比率は、その後溶液の濃縮が起こってもほとんど変化しない。 CO_3 系の SCC は、濃度 0.5N 以上のいろいろな CO_3/HCO_3 比の $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 溶液中で起こり得るが、その範囲は、0 (すなわち NaHCO_3 単独, pH=8.3) から 7 ($1.75\text{Na}_2\text{CO}_3 : 0.25\text{NaHCO}_3$, pH=10.0) までで、 Na_2CO_3 単独溶液、あるいは H_2CO_3 共存溶液は SCC をもたらさない⁸⁾。これらの点を考慮すると、土壤中で CO_3 系 SCC が起こるための環境条件は、濃縮過程が存在しない場合には、Fig. 6 上で、pH 8.3, pH 10.0 および $\text{NaOH} > 0.5\text{N}$ の 3 本の直線で囲まれる領域となり、環境の濃縮があり得る場合には、pH 8.3~pH 10 の間ということになる。

大気中に存在する CO_2 の分圧は、 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ atm と言われているが、この分圧下で生成する、SCC を

もたらさる組成の CO_3/HCO_3 溶液は、図のように非常に希薄なものであるため、濃縮過程が存在しない限り SCC を起こすには至らない。ところが、土壤中では、植物や微生物の呼吸作用のために、 CO_2 分圧は $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ atm というように、大気中の 10~50 倍になっているとされているため⁷⁾、0.5N 以上の NaOH が生成しさえすれば、濃縮過程なしで直接 SCC を起こさる組成と濃度とを兼ね備えた環境が現出される可能性が出てくる。

一方、実際の地下埋設ラインパイプの表面で 0.5N 以上の NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 などのアルカリが生成し、その場に留まるためには、 1 mA/cm^2 以上の、一般に過防食と呼ばれている状況をもたらしうような大きな防食電流が必要である。しかし、このようなレベルのカソード電流が印加されると、前にも述べたように環境の pH は 12~14 となり、 CO_3 系の SCC を起こさない Na_2CO_3 と NaOH の共存域となってしまうばかりか、ラインパイプの電位は -1350 mV 前後まで分極されてしまい、 $-650 \sim -875 \text{ mV}$ という CO_3 系 SCC の電位領域を完全に逸脱してしまう。このことは、 CO_3 系の SCC が起こるためには、過剰な防食電流が印加されてあらかじめ NaOH が形成されているラインパイプにおいて、陰極防食装置の故障、防食塗覆装の欠陥を起点とする陰極剥離 (cathodic disbonding) のために防食電流の流入不足が起こり、NaOH と CO_2 で炭酸塩、重炭酸塩が生成する反応が進行するにつれて、環境の組成とパイプの電位が SCC 領域に入ってしまうとか、あるいは、防食不足気味のラインパイプにおいて、生成した NaOH が直ちに CO_2 と反応して炭酸塩、重炭酸塩が生成するために、電位は炭酸塩-重炭酸塩系の腐食電位である -900 mV 前後のレベルで推移しつつ時間をかけて濃度が高まるか、あるいは温度の上昇で濃縮が起こるといった事態が必要と考えられる。

3.2 表面酸化皮膜の影響

ラインパイプが CO_3 系あるいは OH 系の SCC を被る場合を考えてみると、当然のことながらパイプ表面、き裂先端にあらかじめアルカリ環境が現出されていることが必要である。このアルカリを供給する源は、前節で述べたように陰極防食電流であるが、フィールドで通常用いられている陰極防食システムの制御方式をみてみると、実験室的 SCC 試験でよく用いられるような、初めから定電位に制御されているものとは違って、むしろ常時一定量の電流がラインパイプに流し込まれるような、定電流制御的な状態でありながら、定常に達した時点では定電位制御のごとくなっているというようなもので

あり、その時の電位が -850 mV よりも卑になることが防食達成の目安となつている。

さて、実際にラインパイプが地中に埋設され、それに陰極防食がかけられるという過程を考えてみると、その間には何かの時間の経過があるのが普通で、その間、ラインパイプは自然腐食にまかせられるため、陰極防食を始める段階には、その表面には何かの酸化皮膜が形成されているはずであり、また、もともとミルスケールのような酸化皮膜が存在している場合もあるはずである。ところが、さび、ミルスケールのような表面酸化皮膜が存在すると、その腐食電位は -300 mV 程度になるのが普通であるから、そこに陰極防食電流が印加されると、パイプの分極電位を -850 mV という防食達成電位にもつていく過程で、必ず $-650\sim-875\text{ mV}$ という CO_3 系の SCC 電位領域を通過しなければならない、また、場合によっては、 $-880\sim-1230\text{ mV}$ という OH 系の SCC 電位領域にまで突入してしまう可能性も考えられる。従つて、SCC 電位領域に留まる時間によつては、 CO_3 系あるいは OH 系の SCC が現実のものとなる可能性があるため、本節では表面酸化皮膜が SCC 発生に及ぼす影響について検討する。前節でも述べたとおり、陰極防食に伴つて副成する OH^- イオンは、よほどの過防食を行うか、デンマークにおける OH 系 SCC の事例のように、発泡コンクリートで断熱された上に陰極防食が施されているというような特殊な場合でもない限りは、地中に存在する CO_2 と反応して容易に炭酸塩ないしは重炭酸塩に変化してしまうため、 OH 系の SCC が土壤中で起こる可能性は非常に少ないものと考えられ

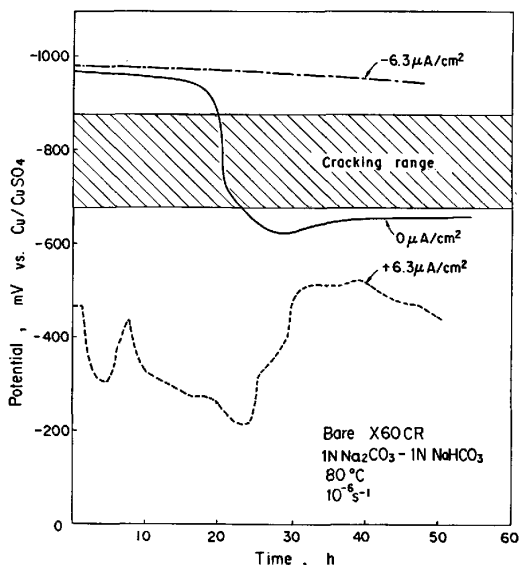


Fig. 7. Effect of current density on the potential of bare X60CR line pipe steel.

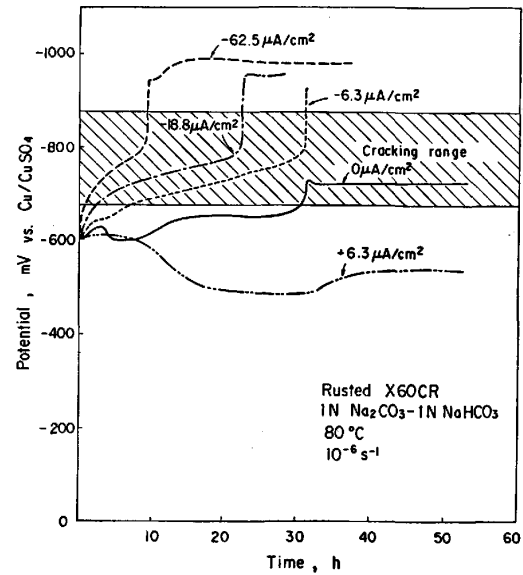


Fig. 8. Effect of current density on the potential of rusted X60CR line pipe steel.

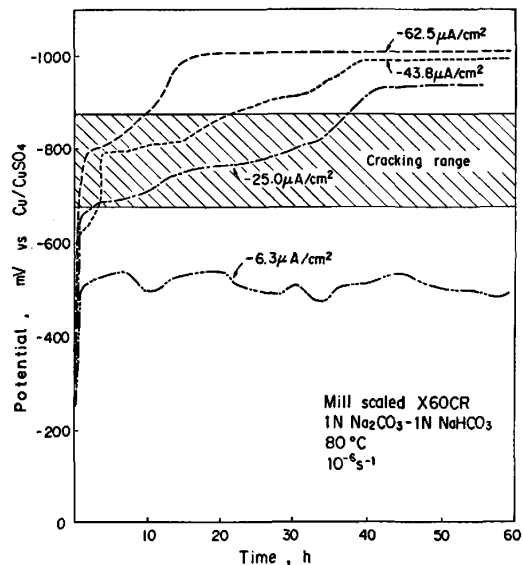


Fig. 9. Effect of current density on the potential of mill-scaled X60CR line pipe steel.

る。そこで以下では、 CO_3 系の場合についてのみ検討することにする。

Fig. 7~9 は、それぞれ、裸、赤さび付き、ミルスケール付き X60CR 鋼の、定電流制御 SSRT 試験において、電位の経時変化を追跡した結果である。

まず裸の場合であるが、試験片は、エメリー紙による研磨とアセトンによる脱脂処理を受けたとはいえ、空气中で生成した何かの厚さの酸化皮膜をその表面に有しているため、 CO_3 溶液に浸漬された直後にあつては、 -500 mV というような電位を示す。この状態の所へ $0\sim+6.3\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度のアノード電流を印加しても、電位

は $-200 \sim -500 \text{ mV}$ のレベルで推移するだけで、SCC 電位領域に入ることはない。従つて、自然腐食、マクロセル腐食のアノードサイトで SCC が発生することはないものと考えられる。ところが、表面酸化皮膜を除去する目的で数秒間カソード側へ分極すると、電位は SCC 電位領域を瞬時の内に横切つて、 $-950 \sim -1000 \text{ mV}$ になる。ここで自然腐食状態、すなわち $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に戻すと、表面皮膜が生成するために電位は再びアノード方向へシフトし始め、ごく短時間の内に SCC 電位領域を通過して -600 mV 前後に落ち着く。一方、 $-6.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度のカソード電流を印加し続けると、電位はそのまま -1000 mV 前後のところに留まる。破断時間がどの電流印加条件でもほぼ同じであることからわかるとおり、SCC は起こつておらず、延性破断している。従つて、裸のラインパイプ用鋼の場合には、定電流制御の陰極防食下で SCC を被ることはないものとみなされる。

次に赤さび付きの場合には、 $+6.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード電流を印加した場合には、裸表面の場合と同様に、電位は -600 mV よりも貴なレベルに留まり、割れは発生しない。しかし、外部印加電流 0 、すなわち自然腐食の状態、ないしは $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度までのカソード電流印加の場合になると、電位は SCC 電位領域内にかなりの時間にわたつて滞留するようになり、割れが認められるようになる。しかし、印加カソード電流がこれよりも多くなると、SCC 電位領域を通過するのに要する時間はごく短くなつてしまい、割れは認められなくなる。

一方、ミルスケールの場合には、浸漬直後は -300 mV を示すが、これに $-6.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度のカソード電流を印加しても、電位は -500 mV 前後に留まるだけで SCC は起こらない。これは、印加電流がさび層の還元消費されてしまい、分極が進むまでには至らないためである。しかし、 $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を越すと SCC 電位領域を通過するようになり、 $-25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の下では、長時間にわたつて SCC 電位領域に滞留する時間との関係は、スケールの厚さに依存しており、厚い場合には、所要電流密度も大きくなるかわりに SCC 電位領域に留まる時間も長くなり、SCC を起こしやすくなるが、電流密度が極端に大きくなると、酸化皮膜の剝離が起こり、表面の状態は裸の鋼なみになるため、かえつて SCC は起こりにくくなる。また、酸化皮膜の厚さが 10μ 以下の場合には、いかなる電流密度の下でも SCC 電位領域滞留時間が短く、SCC には至らない。

以上のように、定電流制御下では、裸鋼は CO_2 系 SCC の対象とならないが、ミルスケールやさびのような酸化

皮膜がパイプ表面に存在する場合には、皮膜の厚さと印加電流密度とのかねあいによつては SCC を起こすようになり、特に赤さびの場合には、絞り比 40% というような高い SCC 感受性がもたらされる。

3.3 防食塗覆装の陰極剝離

3.1 で明らかにしたように、 CO_2 系の SCC が起こるためには、陰極防食の中断、環境の濃縮、あるいは陰極剝離のような補佐的現象が伴われることが必要である。そこで、高密度ポリエチレン押し出しライニング、コールタールエナメル・ビニロンクロス 2 重巻き、アスファルト・ビニロンクロス 2 重巻きの 3 種類の防食塗覆装を有するラインパイプ用鋼管を用いて、塗覆装剝離に及ぼす陰極防食条件の影響を調べた。

Photo. 1 は、1 年間にわたる陰極剝離試験の結果の中から、典型的なものを選んで示したものであるが、ホリデイ部のカソード電流密度が $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ を越すと、アルカリの生成、水素ガスの発生量共に急激に増大し、人工付加ホリデイを中心に、写真のように広い範囲にわたる剝離が発生した。剝離の程度は、ポリエチレンライニングが最も軽微で、次がコールタールエナメル、最も剝離しやすかつたのがアスファルトであつたが、これは主として、鋼管/塗覆装界面に用いられるプライマー、あるいはアンダーコート粘着剤の特性を反映しているものであると考えられる。一方、電流密度を $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ よりも小さくしていくと、アルカリの生成、水素の発生共

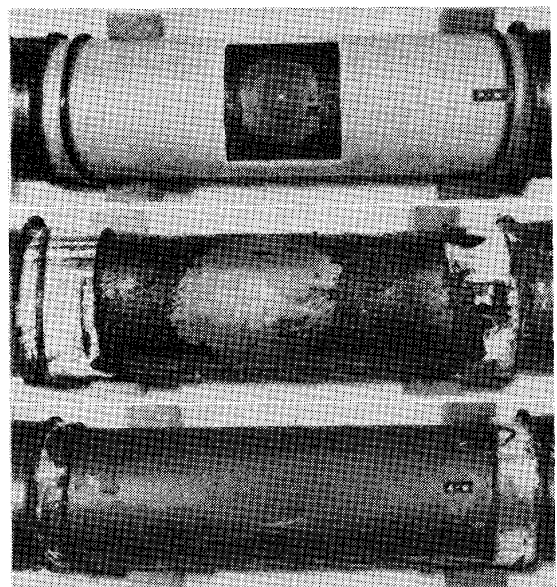


Photo. 1. Coating disbonding observed after 6 months cathodic charging at $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. P, C, and A stand for an extruded high density polyethylene lining, coal-tar enamel coating with vinylon cloth, and asphalt coating with vinylon cloth, respectively.

に急激に少なくなり、 0.5 mA/cm^2 では剥離は起こらない。さらに電流密度を小さくして 0.1 mA/cm^2 にすると、わずかながら発錆が認められる場合もあった。なお、剥離部のすきまからは、pH 13~14 の濃厚な NaOH 溶液が検出された。

3.4 すきまの影響

陰極剥離によつて防食塗覆装と鋼管との間にすきまができる、その奥の方は、ホリデイからそこに至る経路の高抵抗のために陰極防食電流が減衰し、電位はホリデイ部に比べ貴寄りになるはずであり、また、この時、すきまにさびやミルスケールのような酸化皮膜が存在すると、防食電流の一部はその還元のために消費されてしまうため、防食電流はより減じられて電位は貴寄りにシフトし、SCC を起こしやすくなるものと推測される。

Fig. 10, Fig. 11 は、これを確かめるために、Fig. 4 の試験セルを用いて防食塗覆装の陰極剥離部をシミュレートし、すきま内部の電位の経時変化を追跡した結果を示したもので、試験環境は 30°C の $1\text{N Na}_2\text{CO}_3$ - 1N NaHCO_3 溶液である。

Fig. 10 の裸鋼の場合、初期には表面皮膜の影響で -300 mV 前後の腐食電位を示すが、カソード電流の印加と同時に電位は卑方向へ変化し始める。その速度は奥の方ほど遅いが、入口から 300 mm 奥の方でも 1 時間半後には電流が到達し、SCC 電位領域を 10 min 足らずで通過して -915 mV に落ち着く。入口から奥の方までほぼ同じ電位に収束しているのは、到達する電流がごく微弱なため、入口でもまた奥の方でも分極はほとんど起こらず、この系における裸鋼の腐食電位に近いレベルに留まるためであると考えられる。工業的に発生しうる防食

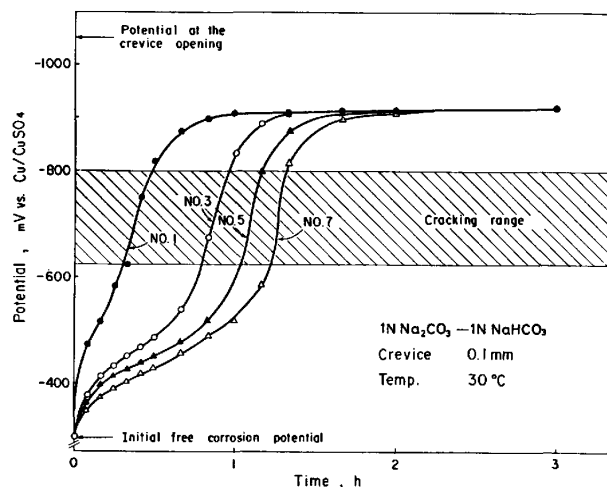


Fig. 10. Potential change of bare X60CR line pipe steel along a 0.1mm thick crevice with the holiday potential maintained at -1050 mV vs. Cu-CuSO_4 .

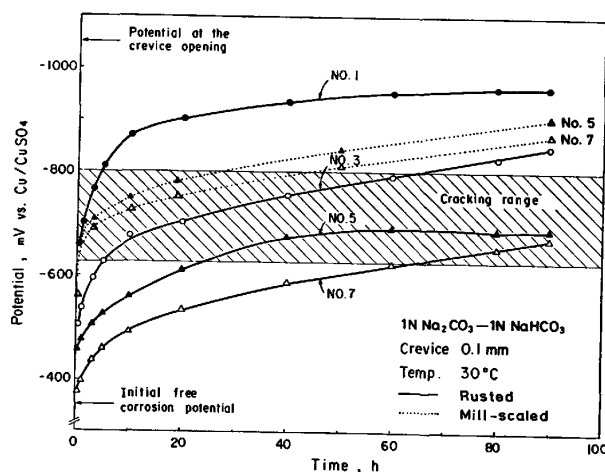


Fig. 11. Potential change of rusted as well as mill scaled X60CR line pipe steel along a 0.1mm thick crevice with the holiday potential of -1050 mV vs. Cu-CuSO_4 .

被覆の陰極剥離の奥行きは高々 100 mm 程度であること、SCC 環境をもたらしうような陰極防食条件下では、ホリデイ入口の分極電位は -1350 mV 程度はあるのが普通と考えられることから、すきまの形状が本報の場合とかなり違ってかなりの IR 降下を見込まなければならぬ場合でも、SCC 電位領域には入らないとみなされること、などを考慮すると、裸鋼の場合には、たとえすきまができたとしても SCC に至ることはないものと考えられる。

これに対して、Fig. 11 のように、ミルスケール、赤さびが存在すると、すきまの奥の方では、長時間にわたつて SCC 電位領域内に滞留する傾向が見られ、特に赤さび付きの場合に顕著である。すなわち、ミルスケール付き、あるいは一度さびたことのある防食塗覆装付きラインパイプに陰極防食を施すと、 CO_3 系の SCC がもたらされる可能性がある。

3.5 ラインパイプ外面側 SCC の可能性と防止

本報で得られた結果を総合すると、 CO_3 系の SCC は陰極防食されているラインパイプの防食塗覆装に欠陥があつて、そこから陰極剥離が起こり、かつその部分に酸化皮膜が存在している場合にあつては防止はむずかしいということになつてしまう。しかし、この系の SCC が実際に地下埋設ラインパイプで起こるまでには、

- (1) ラインパイプに陰極防食が施される
- (2) ホリデイ、ピンホール部にアルカリが蓄積する
- (3) 陰極防食で副成する水素ガスとアルカリとの相乗作用で防食塗覆装の陰極剥離が起こり、すきまができる
- (4) 防食塗覆装のすきま内で陰極防食効果が減衰す

る結果、電位が SCC 電位領域内に長時間滞留する

(5) ラインパイプの内圧変動などにより、 10^{-6} ～ 10^{-7} s $^{-1}$ 程度の速度の歪みが発現し、SCC が発生するというような過程を経ることが基本的に必要である上に、

(1) パイプ表面温度が高いために、SCC 電位領域が広がるだけでなく、SCC 感受性も上昇しており、SCC 環境濃度の濃縮も助長される

(2) 過剰な陰極防食のために、苛性アルカリ、炭酸塩-重炭酸塩の生成速度が大きく、陰極剥離も促進される

(3) 溶接部、ハードスポットのように、SCC 感受性の高い部分がちょうどホリデイ部に環境に露出している

(4) ミルスケール、さびのために、電位が SCC 領域に滞留する確率が増す

などの条件が重畳しない限り、そう容易に起こるものではないことは試験結果からも明らかである。まして、最近の良く管理されて生産、敷設されている、ポリエチレンあるいはエポキシ樹脂ライニングされたラインパイプにあつては、防食塗覆装の欠陥は皆無に近く、仮にあつたとしても陰極剥離を起こしにくいいため、上述のような諸条件のすべてがそろつて SCC に至るということはまず考えられない。特に、パイプ表面温度を 30°C 以下に、また、分極電位が $-1.0 \sim -1.35$ V になるように管理されているラインパイプにあつては、アルカリや水素の副成もごくわずかであるため、CO₂ 系、あるいは OH 系の SCC を被ることはないものとみなされる。

4. 結 言

地下埋設ラインパイプ外面の SCC に及ぼす実用面の

諸因子の影響について検討し、次の点を明らかにした。

(1) ラインパイプに陰極防食を施すと、その電流密度に比例して苛性アルカリが生成するが、土壌中では比較的すぐに CO₂ と反応して炭酸塩-重炭酸塩に変化するため、炭酸塩-重炭酸塩系の SCC のみ考慮すればよい

(2) 陰極防食電流密度(ホリデイ部の真の電流密度)が 1 mA/cm² を越すと、濃縮過程が存在しなくとも SCC を起こすに足るアルカリが生成するだけでなく、陰極剥離がひきおこされ、防食塗覆装にすきまが生成する

(3) 陰極剥離で生成したすきまの奥の方へは防食電流が到達しにくいいため、電位はラインパイプの分極電位よりも貴になるが、もしそこにさび、ミルスケール等の酸化皮膜が存在すると、長時間にわたつて CO₂ 系 SCC の電位領域内に滞留する。

(4) ホリデイ部における真の防食電流密度が 1 mA/cm² 以下、ラインパイプの分極電位が $-1.0 \sim -1.35$ V になるように維持されていれば、SCC を被る可能性はまずないと考えられる。

文 献

- 1) J. B. VRABLE: Mat. Perform., 11 (1972) 2, p. 23
- 2) R. L. WENK: 5th Symposium on Line Pipe Research (1974), P. T-1 [AGA]
- 3) 笠原晃明, 佐藤泰作: 鉄と鋼, 69 (1983) 11, p. 1463
- 4) B. POULSON, L. C. HENRIKSEN, and H. ARUP: Brit. Corros. J., 9 (1974) 2, p. 91
- 5) W. E. BERRY: 5th Symposium on Line Pipe Research (1974), p. V-1 [AGA]
- 6) K. KASAHARA, T. SATO, and H. ADACHI: Mat. Perform., 19 (1980) 9, p. 45
- 7) 第3回コロージョンセミナーテキスト(腐食防食協会編)(1976), p. 14 [腐食防食協会]