

© 1992 ISIJ

論 文

カソード防食下における埋設鋼管の水素割れ
感受性評価山口祐一郎*・野中 英正*²・山川 宏二*³Hydrogen Cracking Susceptibility Evaluation of Buried Steel Pipe under
Cathodic Protection

Yuichiro YAMAGUCHI, Hidemasa NONAKA and Koji YAMAKAWA

Synopsis :

The hydrogen cracking susceptibility of mild steel was studied to determine the overprotection potential in soil and acetic acid solution by slow strain rate test (SSRT), constant load test and hydrogen permeation test.

The following results were obtained :

- (1) The elongation was tend to decrease and the tensile strength was tend to increase in the overprotection environment compared with air environment.
- (2) The reduction of area did not decreased in 20% water content soil under overprotection conditions.
- (3) The reduction of area decreased in 30% water content soil with shifting less noble potential, and also SEM photograph indicated quasi-cleavage fracture surface.
- (4) Mild steel exhibited hydrogen cracking susceptibility when hydrogen content was more than 10 ppb. The cathodic potentials, which cause hydrogen cracking susceptibility, were -1.4 V (vs. Cu/CuSO₄) in 30% water content marine clay and -1.2 V in 14% water content sand, respectively.

Key words : cathodic protection; hydrogen cracking; slow strain rate test (SSRT); overprotection; pipeline; soil; hydrogen susceptibility; mild steel.

1. 緒 言

海洋構造物やパイプラインなどの大型構造物には、腐食から材料を守るためカソード防食が施されている。カソード防食はこれらの構造物の保全に大きく貢献し、経済性にも優れている。しかし、材料の電位を最適防食電位より卑にシフトしすぎると、コストの増加につながるだけでなく、材料表面で水素発生反応が起こり、その水素により低強度鋼では水素誘起割れ、高強度鋼では水素脆性と呼ばれる環境脆化が起こる可能性があると言われている¹⁾。金属材料への水素による影響については、油井管などで見られる腐食環境である硫化水素環境下での研究が多く行われている²⁾ものの、地中パイプラインの水素による影響についての研究³⁾⁴⁾は少なく、また、未だ不明な点が多い。

複雑な土壌環境下に埋設されているパイプラインでは、最適防食電位として管対地電位を -0.85 V vs.

Cu/CuSO₄ より卑な電位に設定するというのが一般的に行われている。この電位値の妥当性について多くの研究が行われているが、その値の見直しを要するとする報告^{5)~8)}もある。また、最適防食電位域の最卑値についても明らかでない。

そこで、本研究ではパイプラインの最適カソード防食電位の最卑値を決定するため過防食環境下のパイプライン材料の水素による影響を評価することにした。多種多様な土壌環境に対処するため、水素割れに対し感受性を示す材料中の臨界の水素量を求め、各土壌における電位と材料中の水素量との関係より防食電位の臨界値を推定するという方法を採用した。なお、実験手法として、従来より水素割れ感受性評価法として、採用されている低歪速度引張実験法 (SSRT)⁹⁾ により評価を行うことにした。また、長期実験として定荷重実験⁹⁾を行った。

平成3年12月16日受付 平成4年9月4日受理 (Received on Dec. 16, 1991; Accepted on Sep. 4, 1992)

* 大阪ガス(株)基盤研究所 (Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd. 6-19-9 Torishima Konohana-ku Osaka 554)

*² 大阪ガス(株)基盤研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd)

*³ 大阪府立大学工学部 工博 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

2. 実験方法

試料として API Spec Grade 5LX X65 級相当の材料を用いた。低歪速度引張実験 (SSRT) 用試料および水素透過量を測定するための水素透過実験用試料の形状を Fig. 1 に示す。SSRT 用試料の中央部には幅 4 mm の溶接を施した。溶接棒は 2 種類を用いた。母材および溶接棒 A, B の化学組成を Table 1 に示す。また、試験片の機械的性質を Table 2, 組織を Photo. 1 に示す。最初に溶接棒 A を用いて溶接を行い、そしてその上に溶接棒 B を用いて試料を作製した。SSRT 用試料および水素透過実験用試料とも表面を #600 までエメリー紙で研磨した後、無水クロム酸 100 g + リン酸 500 ml の溶液で電解研磨後 3 N 塩酸で数秒間酸洗した後すぐに蒸留水で洗浄し、アセトンで脱脂した。このような前処理を行った試料を Fig. 2 に示す様な円筒型電解槽の中央に挿入した。試験電解質として、海成粘土および酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。なお、水素透過実験では、海成粘土、真砂土そして酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いた。実験に用いた海成粘土および真砂土の組成を Table

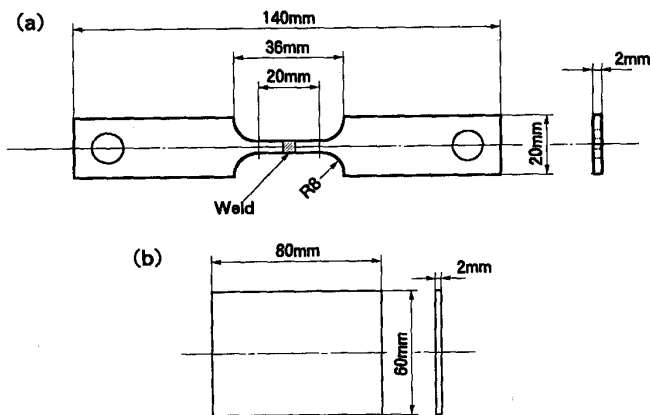


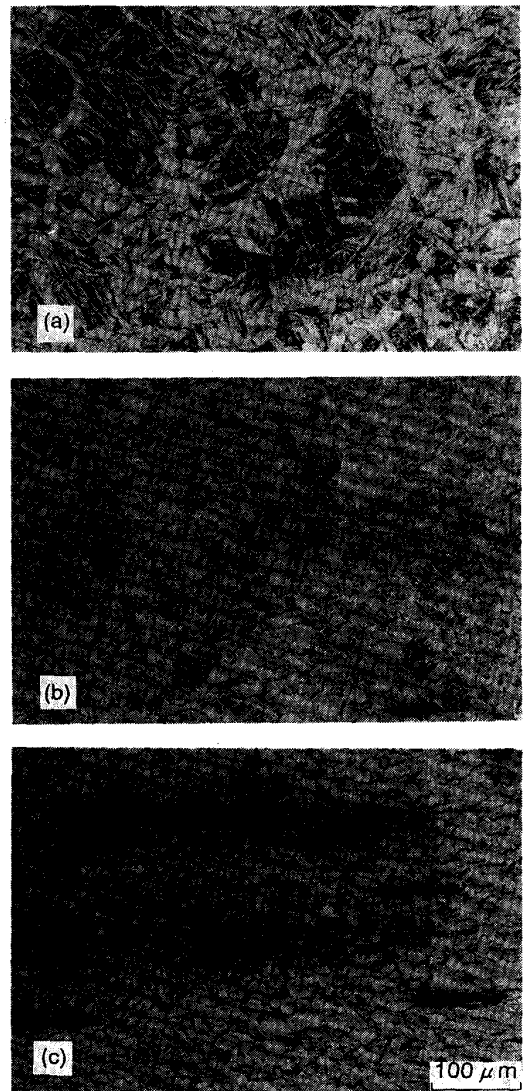
Fig. 1. Shape and dimension of specimens (a) for slow strain test (b) for hydrogen permeation test.

Table 1. Chemical compositions of base metal and welding metals.

Specimen	C	Si	Mn	P	S
Base metal	0.14	0.23	0.43	0.014	0.018
Welding rod A	0.08	0.64	0.86	0.012	0.100
Welding rod B	0.09	0.08	0.40	0.014	0.013

Table 2. Mechanical properties of specimen.

Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Hardness (HV)		
		Base	HAZ	Weld
362	461	140	170	215



(a) Weld metal (b) HAZ (c) Base metal
Photo. 1. Microstructure of specimen.

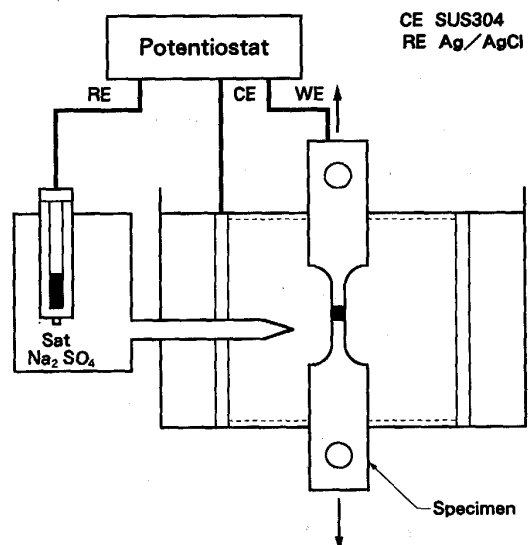


Fig. 2. Schematic representation of cell for SSRT.

Table 3. Compositions and properties of used soils.

Soil	Clay & silt (mass%)	Water (mass%)	Cl ⁻ (meq/kg soil)	SO ₄ ²⁻ (meq/kg soil)	pH	Resistivity (Ω·m)
Marine clay	93.0	30.1	0.12	180	3.6	4.8
Sand	26.4	0.84	0.24	0.62	6.1	26 000

3 に示す (ただし, 表は入手状態での値を示す). 海成粘土は, 実環境より採取してきた後, 土壌中の水分蒸発を防ぐため, 低密度ポリエチレン製の袋中に保存した. 含水率 30% の海成粘土は, 採取してきた土壌をそのまま用いた. 一方, 含水率 20% の海成粘土は一定期間, 採取してきた土壌を大気中に放置し, 土壌含水率の測定を行った後, 低密度ポリエチレン製の袋中に保存し, 実験に供した. なお, 土壌含水率の測定は JIS A 1203 によった. 対極として水溶液中での実験では白金線を, 土壌中での実験では SUS304 ステンレス鋼板を用いた. 比較電極には Ag/AgCl 電極を用いた. しかし水素透過実験の水素引き抜き側は Hg/HgO 電極を用いた. 防食電位はポテンシオスタットで種々の電位に設定し, 実験中, 防食電流についても測定した. 応力付加に先立って無負荷の下で, 試料中の水素量を一定にするため, 86.4 ksec (24 時間) の予備チャージを行った. SSRT の歪速度は水素割れに対し感受性が高いとされる 10^{-6} s^{-1} で行った¹⁰⁾. 実験温度は $303 \pm 1 \text{ K}$ に保った. なお, 本実験中の設定電位は土壌および水溶液による IR 損を IR 抵抗補正器により補正した電位であり, 実験結果のまとめは, すべて硫酸銅電極基準に換算した.

試料中の水素量測定には, ニッケルメッキ法を用いた電気化学的方法¹¹⁾¹²⁾で行った.

すなわち, 水素透過実験用試料の一方にニッケルメッキ (~50 nm) を施し, 1 N NaOH 溶液を満たし, 150 mV (vs. Hg/HgO) のアノード電位にポテンシオスタットで保った. また, 水素供給側には実験土壌あるいは酢酸ナトリウム緩衝溶液を入れ, 別のポテンシオスタットでそれぞれのカソード防食電位に設定し, 水素を供給した. その時の水素透過電流値を測定し, 以下の式を用いて試料中の水素量 (C_0) を求めた.

$$C_0 \text{ (ppm)} = 10^6 J_{\infty} L / F D s d$$

ここで, J_{∞} : 定常水素透過電流, L : 試料厚さ, F : Faraday 定数, D : 拡散定数, s : 水素検出面積, d : 鋼の密度.

3. 実験結果および考察

3.1 SSRT 実験による評価

Fig. 3 は各設定電位における伸びおよび引張強度の

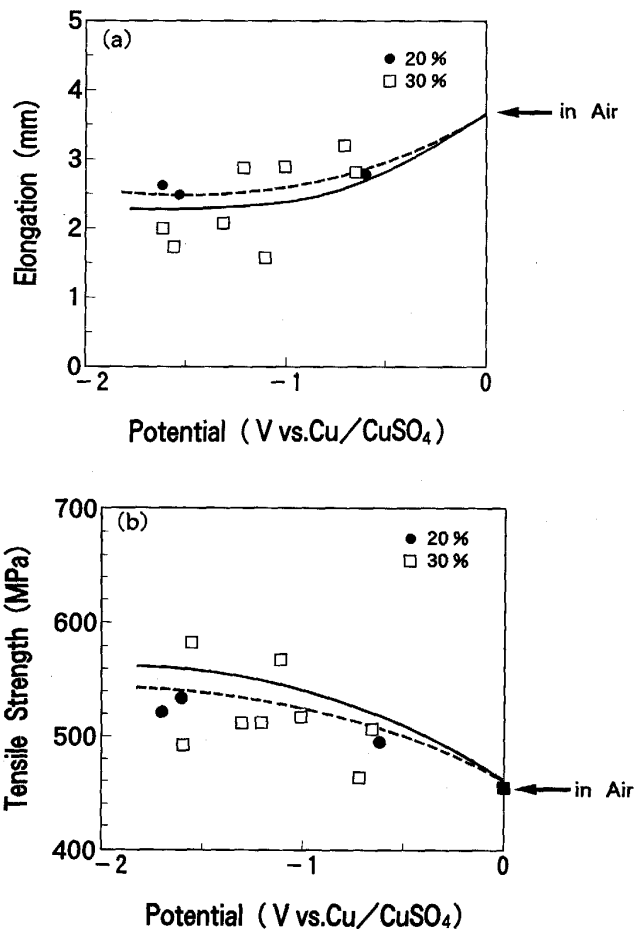


Fig. 3. Changes of mechanical properties in marine clay (a) relationship between potential and elongation, (b) relationship between potential and tensile strength.

変化を示したものである. 土壌の含水率が 20% においても, また 30% においても電位を卑にするほど空気中での結果に比べ, 伸びは若干減少し¹⁴⁾, 引張強度は若干増加する傾向が認められた. これは, 酢酸ナトリウム緩衝液中でも同様の傾向が認められた. また, 土壌含水率 30% では土壌含水率 20% にくらべその傾向は少し大きくなった. SSRT 実験後の試料について, その破断箇所を調べると, 試験片で最も硬く水素割れに対し感受性が高い溶着金属部分でなく, 硬度が低下した HAZ 部における母材側であった. Fig. 4 は水素に対する感受性を評価するため断面収縮率を用いて表した結果である. 土壌含水率 20% の海成粘土中では, 電位を卑にしても, 断面収縮率はあまり低下せず, 水素割れ感受性は非常に小さいと考えられる. 一方, 土壌含水率 30% の海成粘土中では, $-1.0 \text{ V (vs. Cu/CuSO}_4)$ 以下いずれも同様) 付近より断面収縮率が低下¹³⁾¹⁴⁾し, -1.3 V よ

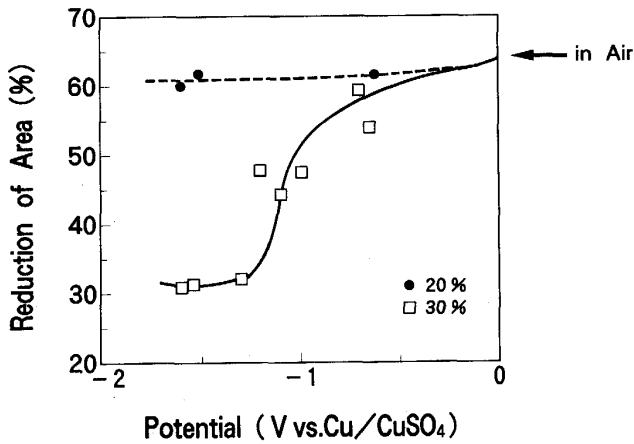


Fig. 4. Relationship between potential and reduction of area in marine clay.

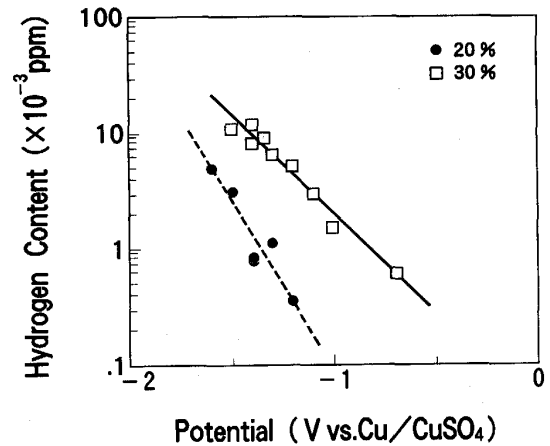


Fig. 6. Relationship between potential and hydrogen content in marine clay.

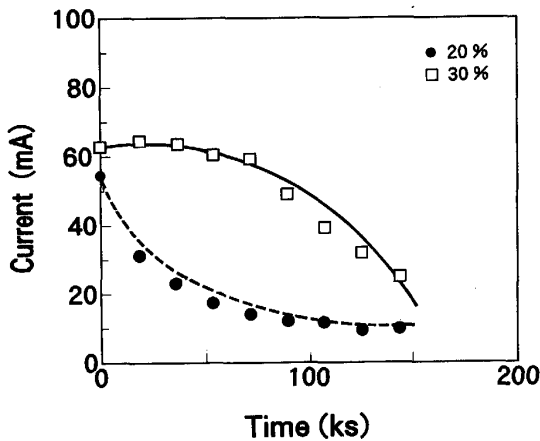


Fig. 5. Changes of cathodic currents during SSRT at $-1.7V$ in marine clay.

り卑の電位においては空気中でのその値の半分程度まで低下した。本結果から土壌含水率の違いにより脆化挙動が異なることがわかった。そこで含水率の違いによる脆化挙動の相違を明らかにするため SSRT 実験中の防食電流について比較を行った。その結果を Fig. 5 に示す。この図は海成粘土 20% および 30% 中、 $-1.7V$ で行った SSRT 実験のスタート時からの防食電流値の変化を示したものである。実験スタート時より防食電流は含水率 30% の土壌の方が含水率 20% の土壌より常に大きいことがわかった。さらに、水素透過実験より各防食電位における水素量を測定した結果が Fig. 6 である。各電位において、含水率 30% の土壌の方が含水率 20% の土壌より多くの水素が材料中に透過していることがわかった。Fig. 4 に示した断面収縮率の変化の違いは材料中に透過した水素量の違いによって起こったと考えられる。また、実験終了後の試料について走査電子顕微鏡観察 (SEM) を行った。その結果を Photo. 2 に示す。(a)

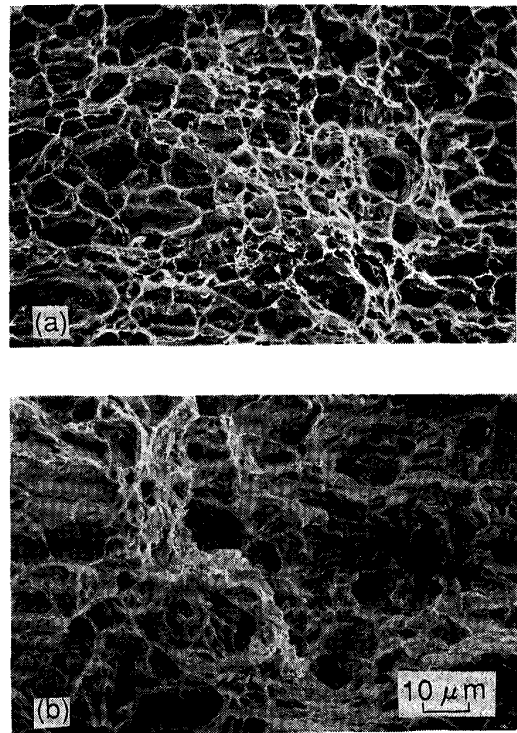


Photo. 2. Scanning electron micrograph showing typical fracture surface (a) $-1.5V$ in 20% marine clay (b) $-1.5V$ in 30% marine clay.

ではディンプル状の破面であるが、断面収縮率の低下が認められた (b) では脆化を示す擬へき開破面が認められた。

以上に示した様に、土壌含水率の違いにより断面収縮率の変化が異なった。そこで、酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いて、SSRT 実験および水素透過測定実験を行った。これらの結果とさらに Fig. 4 および Fig. 6 に示した結果を用いて、様々な環境中に埋設されているパイプライン環境に対応するため、断面収縮率を水素量で整理

を行い水素割れが起こる臨界の水素量を求めることにした。その結果を Fig. 7 に示す。試料中心部に溶接部を持つためデータに多少のばらつきが認められるが海成粘土中の結果及び酢酸ナトリウム緩衝溶液中の結果とも断面収縮率を水素量で整理を行うとある範囲内におさまることがわかった。水素量が 10 ppb より小さい範囲では、空气中に比べ、断面収縮率の低下は小さく材料の水素割れ感受性は小さい。しかし水素量が 10 ppb 以上になると断面収縮率は大きく低下し、材料の水素割れ感受性は大きくなった。つまり、水素量が 10 ppb 以上であれば材料特性に影響を与えたと考えられる。なお、今回測定した水素量は応力の加わっていない材料での値である。実際、SSRT 実験を行っている間の材料はかなり歪みを受けており、材料中には水素が濃縮していると考えられる。

次に先に求めた水素割れに対し感受性を示す臨界の水

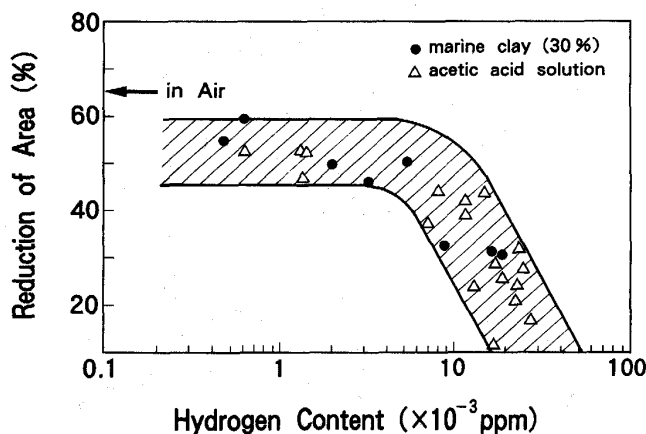


Fig. 7. Relationship between hydrogen content and reduction of area.

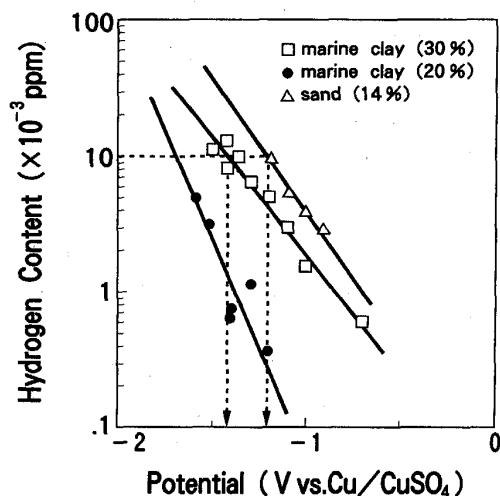


Fig. 8. Relationship between potential and hydrogen content in various environments.

素量 10 ppb は土壤環境中では、どの防食電位値に相当するかを推定した。その結果を Fig. 8 に示す。含水率 30% の海成粘土では約 -1.4 V 付近、含水率 14% の真砂土では約 -1.2 V であることが分かった。従って、この電位より貴な電位に防食電位を設定すれば水素割れに対し感受性を示さないと考えられる。

3.2 定荷重実験による評価

今回、SSRT 実験により評価を行ったが、実際地中に埋設されているパイプラインにはある一定の荷重が加わっていると考えられる。そこで SSRT 実験結果より得られた水素割れに対し感受性を示す実験条件下で、一定荷重による長期実験を行った。なお、実験条件は以下のとおりである。

実験環境：pH 3.6 酢酸ナトリウム緩衝溶液

防食電位： -1.0 V (水素濃度 25 ppb に相当)

実験荷重：100% 降伏応力

実験開始後、 9.0×10^6 sec (2500 時間) 経過した後も破断は全く起こらなかった。つまり、水素がトラップされる欠陥を意図的に作る SSRT 実験下では水素割れに対し感受性を示すものの実環境を想定した一定荷重の応力下では著しい過防食環境中においても水素割れによって破断が起こるとは考えられない。但し、今回実験に供した試験片はすべて亀裂のないものであった。材料中に亀裂が存在すると、その周辺に水素が集積し亀裂進展が起こりうる可能性が考えられる。実際亀裂をもつ材料を用い、過防食環境下で亀裂進展が認められるか否かについては今後の検討課題であると考えられる。

3.3 実環境における水素割れの可能性

笠原⁶⁾¹⁵⁾らは実環境データおよび実験データをもとに、防食電位の最適範囲として $-1.0 \sim -1.35$ V を推奨している。防食電位の最卑値として明確な規定はないものの、今回水素割れという観点から行った実験から得た防食電位の最卑値は真砂土 (含水率 14%) で -1.2 V、海成粘土 (30%) で -1.4 V と、笠原らの報告している値をおよそ指示する結果となった。但し、真砂土 (14%) 中において防食電位の最卑値が貴側へシフトしているのは次の事が原因と考えられる。Table 3 からわかるように真砂土は海成粘土に比べ構成する粒子径が大きく、含水率は海成粘土に比べ小さいが相対水分量は真砂土の方が多い。従って、同じ電位において電気分解によって生じるフリーな水素量が真砂土のほうが多いため、防食電位が海成粘土に比べ貴側へシフトしたと思われる。

W. H. Thomason¹⁶⁾の報告によると実環境でカソード防食によって発生する水素量は最大で 1.3 ppb としてい

る。これは本研究で得られた臨界水素量 10 ppb に比べ約 1 オーダー小さく、Fig. 7 の結果からも分かるように空気中での結果に比べ断面収縮率の変化が小さいところに位置する。つまり、実環境で用いられているカソード防食の設定範囲では、発生する水素量は小さく、水素による割れ感受性は非常に小さいと思われる。さらに、実パイプラインでは表面に塗覆装が施されており、過防食によって発生した水素は塗覆装のホリデーと呼ばれる欠陥部より侵入すると考えられる。仮に水素がホリデーより侵入したとしても、

①塗覆装のホリデー径は非常に小さく、本研究で行ったように材料の全周囲から水素が侵入することはない。

②実パイプラインでは、本研究で用いた試験片に比べ非常に大きく、ホリデーより侵入した水素はパイプライン中を拡散するため、水素割れが起こるほど水素量が局部に集積しない。

と考えられるため、土壌環境下の実パイプラインでは水素による影響は少ないと考えられる。

4. 結 論

溶接部をもつ軟鋼を海成粘土中および酢酸ナトリウム緩衝液中で各防食電位に設定し、SSRT 実験手法もちいて水素割れ感受性評価を行い以下の結論を得た。

(1)防食電位を卑にするほど、空気中に比べ伸びは若干低下し、引張強度は上昇する傾向が認められた。

(2)含水率 20% の海成粘土中では、電位を卑にしても断面収縮率は低下せず脆化は認められなかった。

(3)含水率 30% の海成粘土中では電位を卑にするほど断面収縮率は低下した。また、破面の SEM 写真から擬へき開破面が観察された。

(4)材料中の水素量が約 10 ppb 以上になると水素割れに対し感受性を示した。そのときの防食電位は含水率 30% の海成粘土中では約 -1.4 V 付近、含水率 14% の真砂土中では約 -1.2 V に相当する。

(5)SSRT 実験という加速実験下では水素割れに対し感受性は示すが実際のパイプラインに加わっている様な一定荷重下では著しい過防食環境中においても水素割れによる破断は起こらなかった。しかし、予亀裂をもつ材料の水素割れによる亀裂進展の有無については今後の検討課題である。

文 献

- 1) 池田昭夫: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 792
- 2) 山川宏二, 渡辺祐次, 吉沢四郎: 材料, **30** (1981), p. 836
- 3) 笠原晃明, 磯脇 剛: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 372
- 4) 野中英正, 岡田茂充, 山川宏二, 椿野晴繁, 木本浩規: 防食技術, **37** (1988), p. 614
- 5) R. A. Gummon: Mater. Perform., **25** (1986), p. 9
- 6) K. Kasahara, T. Sato and H. Adachi: 同上, **19** (1980), p. 45
- 7) T. J. Barlo and W. E. Berry: 同上, **23** (1984), p. 9
- 8) K. Kasahara, H. Adachi and F. Kajiyama: Electrochemical Corrosion Testing, Dechema Monographs, Vol. **101**, ed. by E. Heitz, S. C. Rowlands and F. Mansfeld, DECHEMA (1986), p. 321
- 9) F. F. Lyle Jr. and E. B. Norris: CORROSION, **34** (1978), p. 193
- 10) 村田朋美: 第 78・79 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編)(1981), p. 231
- 11) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, **24** (1975), p. 511
- 12) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 松本桂一, 山川宏二: 防食技術, **24** (1975), p. 651
- 13) 中野恵司, 金尾正雄, 青木孝夫: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 258
- 14) 三浦健蔵, 横山康志: 材料, **36** (1987), p. 1337
- 15) 笠原晃明: 防食技術, **30** (1981), p. 524
- 16) W. H. Thomason: CORROSION/88, paper No. 34