大型海洋構造物における AI 陽極を用いた 電気防食に関する一考察

髙井 隆三

Note on the Cathodic Protection using Al Galvanic Anodes on Large Offshore Structure

by

Ryuzo TAKAI

Abstract

The large offshore structures are requested to be safe for a long term and to be maintained usually in enough use. In general, the cathodic protection with using the Al galvanic anode and the paint film has been adopted as the method of corrosion protection under sea-water. On the other hand, in order to raise the corrosion protection efficient, they have come to the excellent method by using Ti-Clad steel in corrosion protection for the severe part of corrosion environment in recent years. Then we examine the following three items which are related to the maintenance management method of these structures.

- 1) The relation between the potential distribution and proper anode distributive distance of cathodic protection using Al galvanic anodes in various environmental factors under sea-water condition.
- 2) The relation between the artificially attached paint film defect form and the reasonable corrosion protection current density under sea-water condition.
- 3) The hydrogen absorption embrittlement of Ti by absorbing hydrogen which occurred on the Ti surface when Al galvanic anode and Ti-Clad steel are used together.

This paper deals with the result of model tests in a laboratory and calculation about these items.

The results of these investigation are summarized as follows. The proper Al anode distributive distance was determined by the curve of relationship between the polarization parameter and the protective potential range. The reasonable corrosion protection current density for the paint film defect form was obtained by the cathodic protection characteristic curve of the relation of cathodic current density and cathodic potential which was gotten from the experiment.

1. まえがき		2
2. 研究の対象	東項目	2
2.1 種々の	環境因子が電気防食の電位分布に	及
ぼす影響と	ヒAI 陽極の配置間隔について・	2
2.1.1 防:	食電位と環境因子との関係 ・・・・	2
2.1.2 試明	験方法の概要と試料模型の主要目	
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	3
2.1.3 試具	険項目 ······	3
2.1.4 試具	験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
水面下長の	の差違が電位分布に及ぼす影響	
		4
導電率の差	差違が電位分布に及ぼす影響 ・・・	4
流れの有類	無が電位分布に及ぼす影響 ・・・・・	4
2.1.5 環境	竟因子下における Al 陽極の配置間	隔
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	5
炭素鋼平	坂上の Al 陽極の配置間隔に対する	
3 次元 FEM	解析	5
模擬水槽語	試験結果と FEM 解析結果との対応	:
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	6
2.2 海水環	境下における塗膜欠損形態と適正	防
	度について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
	険の目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
2.2.2 試	験装置の概要と試料片の主要目 ・	7
	険結果 ·····	8
試験前後の)質量変化による防食効果の評価	
		8
	る防食効果の評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
	険の考察 ・・・・・・・・・・・ 1	
	境条件下で AI 流電陽極を用いた	
気防食がが	いの水素吸収に及ぼす影響につい`	
0 0 1 =4.0		2
		2
	==	2
		2
夜頂期 间日	中の経時変化における水素吸収量	2
水麦瓜瓜		
小米奴似!	量がチタンの機械的性質に及ぼす影響 	t 2
234 ∄*■		3
2.0. 1 m/s	以加水でつ 水	J
3. まとめ	1	4

1. まえがき

大型の海洋構造物は、長期間に渡り安全で、しかも十分に使用可能な状態で維持する事が求められており、そのための保守・管理に関する技術開発や種々の手法が研究されている。

本文では、海水環境条件下において構造物の水面 下部分に対する防食対策として一般に用いられてい るAI陽極を用いた電気防食法(以後、電気防食と称 す)を取り上げて下記の3つの項目について調査を 実施し、その結果をまとめたので報告する。

- (1) 種々の環境因子下で電気防食を行った場合に 電位分布がどのように変化するか、また適正なA1陽 極の配置間隔はいかに決定すれば良いかについて室 内試験とFEMを用いた数値解析とから検討する。1)
- (2) 塗装された鋼板部に塗膜の欠損や剥離部が存在する場合、その部分を電気防食するのに必要な防食電流密度を、塗膜欠損面積や欠損形態の違いでどのように変化するかを、室内試験と計算とから検討する。²⁾
- (3) 電気防食とチタンクラッド鋼とが併用されて用いられた場合、ある条件下において電気防食によりクラッド鋼のチタン表面での防食電位が水素吸収臨界電位(常温の海水中で約-750mVvs.SCE)に達すると、チタン部はカソード分極により発生した水素の一部を吸収して水素化物を析出させる場合がある。この水素化物が内部で多量に析出するとチタンの機械的性質を脆化させる危険性のあることが指摘されている。

この項では、チタン部表面に作用した防食電流密度 の差違や経時変化によりチタン部にどの程度の水素吸 収が生じ、チタンの機械的性質を脆化させるのかを室 内試験の試験結果を基に検討する。³⁾

2. 研究の対象項目

2.1 種々の環境因子が電気防食の電位分布に 及ぼす影響とAI 陽極の配置間隔について

2.1.1 防食電位と環境因子との関係

電気防食において、陰極側の分極特性に直線分極 を仮定すると次式が成立する。

Vex - Ea + Ec = IR

 $Vex - Ea + (Ec^0 - hc \cdot (I/Sc)) = IR$

 Ec^0 - (Ea - Vex) = (hc/Sc + R)I (1)式 ここで、

Vex は印加電圧、I は防食電流、R は回路抵抗 Ea は陽極電位、Ec は陰極電位、Sc は陰極面積 Ec0 は陰極の自然電位、hc は陰極の分極抵抗

なお、A1陽極を用いた流電陽極法の場合、Ea-Vexの値は-1050mVvs.SCE(以後、SCEは照合電極に飽和加州電極を用いたことを表す)に相当する。

例えば、閉鎖海域において大量の河川水が流入した時、海水の導電率は減少する方向に移行して(1)

式の回路抵抗 R を増加させる。その結果、防食電 流の減少に結び付き防食電位域の範囲を狭くする。

一方、流れがある場合や海水温度が上昇した場合 等は、(1)式の陰極側の分極抵抗 hc が減少する。

電流分布は hc/Sc:R の比の値が小さくなる程、 不均一化することから、hcの減少は防食電位域の範 囲を狭くする要因となる。

反対に、防食対象物を塗装した場合や防食対象物 表面にエレクトロコーテイングが析出した場合等では、hc/Sc :Rの比の値が大きくなり防食電位域の範囲を広げ る方向に進む。

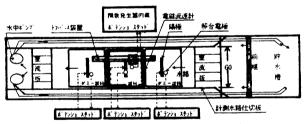
これらのことから、1本当たりの陽極が担う防食 電位域の範囲を狭くする要因としては、AI陽極から の発生電流Ⅰの減少と電流分布の不均一化が関係し ていることが判る。

ここでは、防食電位域に及ぼす環境因子の影響を 陰極である炭素鋼の陰分極パラメータ(Lc=κ×hc、κは 導電率)とA1陽極の配置間隔との関係から解明する。

2.1.2 試験方法の概要と試料模型の主要目

試験装置は、長さ4m、幅1mの水槽内に試料模型(以 後、試料と称す)幅に合わせた水路幅60cmの水路を 作り、排水用ポンプを用いて模擬海水を循環させた 簡便な回流水槽である。装置の概要を図-1に示す。

なお、使用した模擬海水は幾何学的形状の縮尺率 1/10に合わせるために、水道水に実際の海水を加え て導電率を1/10 (約3.3mS/cm、実海水で約33mS/cm および約1.1mS/cm、実海水で約11mS/cm) に希釈調 整した溶液である。



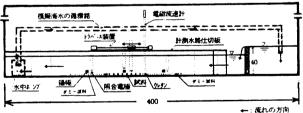


図-1 試験装置の概要と構成

試料は、VLFS(超大型浮体式海洋構造物)の試設 計4)で示されたAI陽極を含む一部分を取り出し、 主要寸法およびAI陽極の配置位置を大略1/10に縮尺 した長さ、幅、板厚が約59×55×0.3cmの鋼板であ る。なお、電位分布を計測する面は研磨して黒皮を 除去した状態の無塗装面であり、残りの裏面および 側面はタールエポキシ系の塗料にて塗装を施した。また、 試料中央部にはA1陽極に相当する鋼角材(2cm角で 長さ約25cm)を試料面上から絶縁した状態で1cm離 し、流れの方向と直角になるように配置した。

試験では、図-1に示すように水路内に同一形状・ 寸法の試料3枚を、各々が独立した状態になるよう に間に幅1cmのウレタンのスペーサを挟んで一体化した。

ここでの通電は、AI陽極を用いた電気防食という 観点から各試料に対して鋼角材の電位(Ea)から印加 電圧(Vex)を減じた値、即ちAI陽極の電位に相当す る電圧値、-1050mVvs.SCEになるようにポテンショスタッド を用いて制御した。

計測は、図-1の上図に示す3枚の試料の内、中央 に配置した太枠で示す試料(前後に配置した各々の 試料はダミー)に対して一定の間隔で描かれた計測点 上をトラパース装置に取り付けた照合電極(SCE)を用い て順次移動させる方法で、試料上の電位分布を計測 した。なお、電位分布の対象性を考えて、流れが無 い場合は試料の前方左側1/4の範囲を、流れが有る 場合には試料の左側1/2の範囲を計測範囲とした。

各計測点での電位は、サンプル数を10点、サンプル時間 を2秒間隔でA/D変換して収録した。

分極曲線の計測は、中央の試料に対して関数発生 装置を内蔵したポテンショスタッドにより実施した。この 場合、試料への電流分布が均一になるように発泡スチ ロールに、試料全面を覆う広さの金網を取り付けて対 極としたものを陽極として水面直下に配置した。

計測法は、鋼板の自然電位から-1000mVvs.SCE までをスキャニンク゚レート0.05mV/s、サンプル数1000~1200点 およびサンプルレート5秒間隔でA/D変換して収録した。

2.1.3 試験項目

表-1に今回実施した試験項目の一覧を示す。

試験は表-1に示すように、流れが無い場合に対し ては、① 水面から試料までの距離(以後、水面下 長と称す)の影響を調べるために水面下長を5状態

表-1 試験項目の一覧

单位:cu

試験	海水温度	水面下長	流速	導電率	分極抵抗
番号	°C	c m	cm/s	mS/cm	U·m²
1	13.1	20	0	1.07	2.200
2	12.5	5	0	3.2	2.270
3	14.3	10	0	3.3	1.590
4	14.5	15	0	3.3	1.430
5	15.3	20	0	3.4	1.280
6	14.5	25	0	3.3	1.330
7	13.0	20	2.9	3.4	0.375
8	14.0	20	1.7	3.3	0.400
9	15.7	20	4.4	3.7	0.268
10	14.5	20	5.2	3.5	0.250
11	17.0	20	3.8	3.6	0.208

変化させた試験(試験番号2~6)と② 導電率の影響を調べるために導電率を2状態変化させた試験(試験番号1、5)を実施した。流れが有る場合に対しては、③ 流速の影響を調べるために流速を5状態変化させた試験(試験番号7~11)を実施した。

2.1.4 試験結果と考察

① 水面下長の差違が電位分布に及ぼす影響

流れが無い導電率3.3mS/cm前後の模擬海水において、水面下長を5、10、15、20、25cmの5種類変化させて電位分布を調べた結果の一例を図-2、図-3に示す。なお、図中の実線は各計測点での実測値から求めた等高線で、破線は市販の3次元FEMを用いた電位分布解析プログラムより求めた等高線を示す。

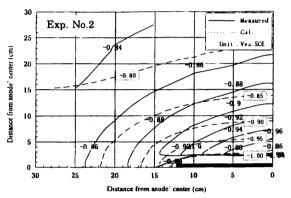


図-2 水面下長が5cmにおける電位分布の計測例

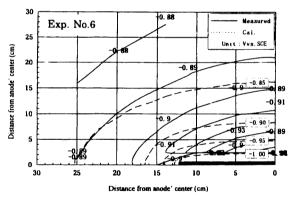


図-3 水面下長が25cmにおける電位分布の計測例

これらの図から、水面下長が5cmの場合は他の水面下長(水面下長が10cm、15cmの図面は省略)に比較して防食電位域は狭くなる傾向を示す。

一方、水面下長がiOcmよりも深くなると電位分布は、ほぼ一定となったことからiOcm(実際の海水中では水面下長Imに相当)よりも深い水面下長があれば防食電位は大略一定になり、水面下長の影響はなくなるものと考えられる。

なお、今回の条件下ではいずれの場合も電位は防食電位の-770mVvs.SCEよりも低い値を示しており、

電気防食が有効に作用していることが判る。

② 導電率の差違が電位分布に及ぼす影響

流れが無い状態において、導電率を1.07mS/cm および3.4mS/cmの2種類変化させて電位分布を計測 した結果の一例を図-4、図-5に示す。なお、図中に はFEM解析で求めた電位分布も合せて示す。

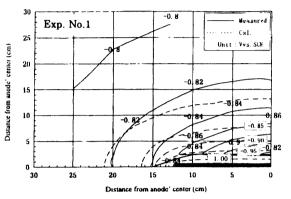


図-4 水面下長20cmで、導電率が1.07mS/cmの状態 における電位分布の計測例

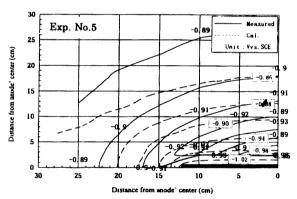


図-5 水面下長20cmで、導電率が3.4mS/cmの状態に おける電位分布の計測例

これらの図から、導電率が小さくなると防食電位 域は狭くなる傾向を示すことが判る。

この要因としては導電率が1.07mS/cmの場合、3.4mS/cmの場合に比較して、(1)式で示した(hc/Sc+R) の回路抵抗 R が 3 倍程度大きくなり、このことが防食電流 I を減少させて防食電位域の縮小傾向につながっていると考えられる。

いずれの場合も、今回の条件下では電位は防食電位の-770mVvs.SCEより低い値を示しており、電気防食が有効に作用していることが判る。

③ 流れの有無が電位分布に及ぼす影響

流れの有無が電位分布に及ぼす影響を調べるために、流入速度 (U) を1.7、2.9、3.8、4.4および5.2 cm/sの5 種類変化させた場合の陰分極曲線を計測した結果を図-6に示す。また、図-6の結果から各分極

曲線を直線近似して求めた分極抵抗を図-7に示す。

なお、流入速度は図-1に示すように中央に配置し た試料の流入側の前面に設置した電磁流速計で計測 した流速の平均値を用いた。

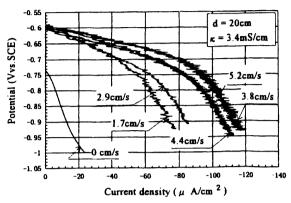


図-6 水面下長20cm、導電率3.4mS/cmでの各流入速 度における陰分極曲線の計測例

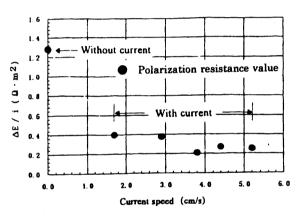


図-7 図-6から求めた流入速度と分極抵抗との関係

図-7の結果から、流れが有る場合の分極抵抗hcは 今回試験した範囲では、流れの無い場合に比べて大 略1/3以下にまで小さくなる。そして、速度が増す に従い僅かに小さくなる傾向を示す。

次に、流れが有る状態における電位分布を計測し た結果を、図-8、図-9に示す。

これらの図から、電位分布を調べると図-5の流れ が無い場合は、試料全面が防食電位域を示していた のに対して図-8および図-9に示した流れが有る場合 には、防食電位域はA1陽極の近傍の約±10cm以内の 範囲にまで狭くなっていることが判る。

この防食電位域が狭くなった要因としては、流れ の存在が分極抵抗の低下をもたらしたことによると 考えられる。即ち、(1)式で示した(hc/Sc+R)の hc が低下したことにより hc/Sc:R の比が小さくなっ た結果、不均一化を助長して防食電位域が狭まった ものと考えられる。

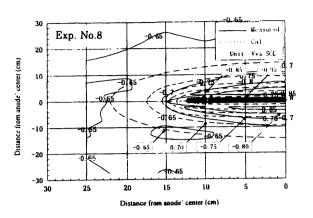


図-8 水面下長20cm、導電率3.3mS/cmの状態で流入 速度1.7cm/sの流れが有る場合の電位分布の計測例

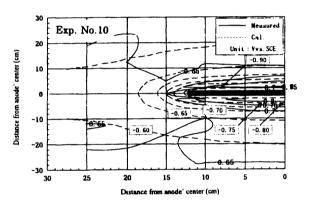


図-9 水面下長20cm、導電率3.5mS/cmの状態で流入 速度5.2cm/sの流れが有る場合の電位分布の計測例

2.1.5 環境因子下におけるAI陽極の配置間隔 環境因子を変化させて電位分布を調べてきた実測 結果とFEM解析による計算結果とを比較した場合、 電位分布は計算結果の方が小さくなる傾向を示すが 両者は、ほぼ一致していると言える。そこで、実機 相当(模型試験時の寸法・条件等を10倍にした解析 モデル)を対象にして種々の環境因子下において、電 気防食を行う場合のAI陽極の配置間隔を前述のFEM 解析プログラムを用いて調べた。

① 炭素鋼平板上のAI陽極の配置間隔に対する3 次元FEM解析

無限の炭素鋼平板上に十分な高さを有する電解液 が存在する環境下において、AI陽極で炭素鋼平板を 電気防食する場合のAI陽極の配置間隔を3次元FEM 解析により検討した。

ここでの計算条件を下記に示す。

I) 図-10に示す幾何学的境界条件より、系の対 称件を考慮して実際の1/4のモデルについて解析する。

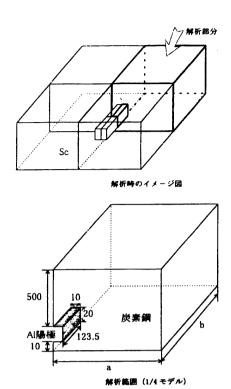


図-10 解析モデルの構成

II) 電気化学的境界条件は、表-2に示すようにAl 陽極の電気化学的特性を固定し、炭素鋼平板の分極 抵抗および環境の導電率を変化させる。なお、分極 特性は取扱いを容易にするために直線分極とした。

平面上に棒状のAI陽極を配置する場合の間隔は、 水平方向と垂直方向の2n°jx-9があり、一般的には 一つの数値で代表することはできない。

本計算では、解析対象となる陰極(炭素鋼平板) 形状には無関係に与えられた条件下での防食可能面 積(Sc:解析対象面積の4倍)を求め、その平方根 をA! 陽極の配置間隔 (ΔI) とした。

表-2 解析時の電気的境界条件

	AI 陽極		炭素	炭素 鋼		炭素調
計算	自然電位	分種抵抗	自然電位	分種抵抗	理境菲電率	分価パラメータ
書号	(mVvs. SCE)	(Ω·m²)	(mVvs. SCE)	(Ω·m²)	(mS/cm)	(m)
1					40	4.00
2			1		10	1.00
3			1		2	0. 20
4				1.00	1	0.10
5					0. 2	0.02
6			1 1		0.1	0.01
7	-1050	0.001	-650	0. 50		2.00
8				0.10]	0.40
9	İ			0.05]	0. 20
16	-			0.01	40	0.04
11				2.00]	
]	8.00
12				10.00		40.00

解析の結果、試験番号3、4、5、6、10に対しては 実用上対応可能な防食面積Scを求める事ができず、

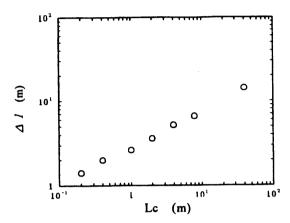
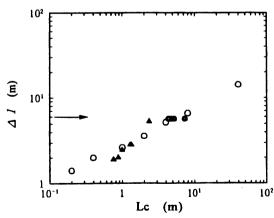


図-11 FEM解析から求めた分極パラメータ(Lc)とAI陽 極の配置間隔 (ΔI) との関係

② 模擬水槽試験結果とFEM解析結果との対応

模擬水槽試験で得られた電位分布の結果より、Lc とΔ1との関係を評価して図-11の平面上にプロットした結果を図-12に示す。プロットの方法は、試料面全体が防食電位以下となった試験条件では試料面積よりΔ1を算出し、陰分極曲線より推定されたLcとの関係から該当する座標を◎で示した。

試料面全体が防食電位にならなかった条件の場合は、FEM解析により防食可能な面積を推定して△Iを求め、該当する座標を▲で示した。また、図中の矢印は試設計⁴⁾ した時のAI陽極の配置間隔が⁶6 mの所を示す。



水槽試験結果のデータは、FEM解析単独で得られた Δ I/ Lc直線上に近い位置にプロットされたことから、 防食状態にあった試料については、その条件が適正 電極配置の限界値であったと考えることができる。

また、防食状態が得られずFEM解析によって推定 された Δ /値もFEM解析単独で得られた結果とほぼー 致した。

海水環境における炭素鋼平板をAI陽極を用いて電 気防食する場合のAI陽極の配置間隔△/は、陰極の 分極パラメータLcによってほぼ決定され、その関係は両 対数軸上でほぼ直線関係になると考えられる。

2.2 海水環境下における塗膜欠損形態と適正防 食電流密度について

2.2.1 試験の目的

電気防食は、実環境においては避けられない塗膜 欠損部の防食技術として重要であるが、供給すべき 防食電流密度は欠損面積やその形態、例えば、同じ 欠損面積であってもそれが一箇所に集中して大きな 欠損面積を形成している場合と小さな欠損面積が広 範囲に分散している場合とでは、どのような違いが 生じるのかなどについてはほとんど検討されていな いように思われる。

ここでは、海水環境下において種々の塗膜欠損部 を人工的に付けた塗装鋼板に対して、AI流電陽極を 用いた電気防食法(以後、電気防食と称す)により 防食電流を系統的に変化させて与え、各防食条件下 での塗装鋼板の発錆状況、質量変化およびカソード電位 (試料片の電位) とカソード電流密度(試料片に作用し た防食電流密度)との関係を調べた。

これらの試験結果を基にして、塗装された鋼板に 塗膜の欠損部が存在する場合に必要な防食電流密度 を塗膜欠損面積や欠損形態等の観点から検討を行っ た。

2.2.2 試験装置の概要と試料片の主要目

試験は、全面塗装した鋼板(長さ、幅、板厚:10 ×5×0.3cm) の片面に鋼板表面が露出するまで人為 的に傷を付けた試料片とAI陽極および照合電極を一 対にした試験体5組と全面が無途装で無防食の試料 片1組の計6組を1グループとして実際の海水(基準 水温21℃におけるpHは8.1、抵抗率18Ωcm) を入れ た試験水槽(長さ、幅、水深:約40×25×20cm)に 30日間浸漬させて実施した。

なお、海水は恒温槽および循環ポンプを用いて試 験水槽内を低速度で循環させて常に海水温度が25± 1℃一定になるように調整した。

また、塗装欠陥部に作用する防食電流密度は、試 料片とAI陽極との間に固定抵抗を入れて両極間の電 位差が250mVの時、目標の防食電流密度になるよう に設定した。試験装置の概念図を図-13に示す。

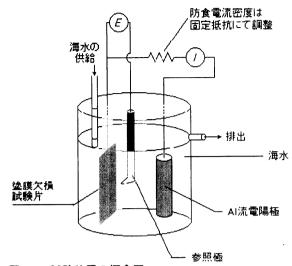
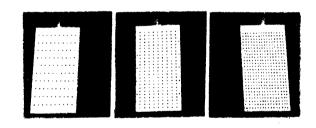


図-13 試験装置の概念図

試料片は、研磨した状態で2液混合型のタールエポキシ 樹脂系の塗料で全面塗装(塗膜厚は約0.35mm)し、 2週間以上乾燥させた後に塗膜に欠損を施した。

途膜の欠損形状は、試料片の片面に1つの欠損面 積を0.008cm'(直径1mmのポンチで塗膜をくりぬく手法) とした細孔の塗膜欠損を、試料片の欠損面積に相当 する個数分だけ等間隔に分散させて配置した分散型 と、試料片の塗膜欠損部の全面積を一つの正方形で 置き換えて塗膜を切り取り、試料片の中央部近傍に 配置した集中型の2種類の塗膜欠損形態である。

試験で使用した分散型の塗膜欠損試料片の一例を 写真-1に示す。



試験片の塗膜欠損個数(0.008cm²/1個) 写真-1 浸漬前の分散型塗膜欠損試料片の一例

表-3に試験項目の一覧を示す。なお、表中の〇印 は試験を実施したことを示す。また、ここでの防食 電流密度や平均腐食速度等、単位面積当たりに換算 された数値の表示は、全て塗膜欠損部の面積(裸鋼材 部の面積)を基準とした値で表示した。

試験では、各防食電流密度に対して分散型塗膜欠 掲試料片は、1個の欠損面積を0.008cm'として欠損個 数を1、50、125、250、500個の5種類変化させた。

表-3 試験項目の一覧

	塗膜欠損面 積部分の状態				
	防食電流密度	塗膜欠	損形状		
試験番号	(mA/m ²)	分散型	集中型		
1.2	25	0	0		
3	50	0			
4.5	100	0	0		
6.7	150	0	0		
8	200	0			

一方、集中型塗膜欠損試料片は、欠損個数が1箇所で欠損面積を0.04、0.09、1.0、2.0、4.0cm²の5種類変化させた。なお、集中型の1.0、2.0、4.0cm²の欠損面積は、分散型塗膜欠損試料片では欠損個数125、250、500個の欠損面積に相当するものである。

また、試験番号5に対しては欠損面積が0.25、32.0 cm^2 を追加した。

2.2.3 試験結果

① 試験前後の質量変化による防食効果の評価

分散型試料片に対して防食電流密度25mA/m²で、30日間通電して電気防食を施した後、取り出した試料片の塗膜欠損部に発生した錆の様子を写真-2に示す。

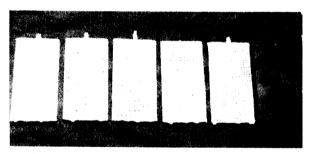


写真-2 防食電流密度25mA/m²で30日間浸漬後、試料 片塗膜欠損部に発生した錆の様子の一例

写真-2から、本電流密度では塗膜欠損部には発錆が認められ、防食効果が不十分であったことが推定される。

一方、これらの発銷結果を用いて試料片の試験前後の定量的な質量変化を調べることにより防食効果を評価することができる。そこで、島津製作所製の直示天秤(1/10000g計測可能)を用いて質量計測を実施して防食効果の評価を試みた。その計測結果を表-4に示す。なお、表中の一記号は腐食により鋼板の質量が減少した場合を示す。

また、無塗装の場合は供試面積は109cm2である。

表-4の結果から、本試験では無塗装で無防食の試料片を除いてはいずれの試料片においても質量変化が非常に小さい結果となった。特に欠損面積の小さい試料片では、塗膜剥離や除錆等の後処理等による質量変化も考慮すると数値の信頼性には疑問の残る

表-4 試験前後における質量変化結果の一覧

防食電流	塗膜欠損	塗膜欠損面積				
密度	形態		(cm	1)		
(m A / m²)		0.008	0.4	1.0	2.0	4.0
200	分散型	2.0	-2.0	0.0	0.3	0.0
100	分散型	1.4	0.3	1.4	1.0	0.7
100	集中型			0.9	0.5	-0.2
50	分散型	1.0	-0.3	-3.2	-7.1	-9.1
25	分散型	1.2	-4.5	-9.5	-15.0	-35.5
2 5	集中型			-4.5		-13.7
無防食	無塗装	-518.3 -564.2 - 785.0 - 647.5				

単位:mg

結果である。そこで、数値の信頼性では最も疑問の 残る欠損面積0.008cm²を除いた試料片の中で評価を試 みることとする。

表-4を基に、平均腐食速度(mdd=mg·dm-2·day-1)を計算し、防食電流密度との関係を調べた結果を図-14に示す。

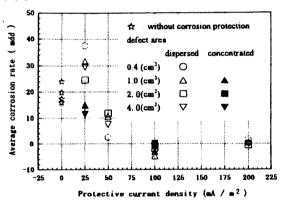


図-14 平均腐食速度と防食電流密度との関係

この結果から、0.4cm'以上の塗膜欠損面積では、欠 損部の形態や面積に関係なく100mA/m'以上の防食電流 密度で良好な防食効果が得られることを示している。

一方、25mA/m[†]における試験では、集中型塗膜欠損 試料片の方が分散型塗膜欠損試料片より良好な防食 効果が得られており、塗膜の欠損形態が電気防食効 果に影響を及ぼすような現象も認められる。

② 電位による防食効果の評価

電気防食効果の有無の判定は、電位が防食電位域に存在するか否かによって判定することができる。

特に海水中の鋼材に対する電気防食特性は、(hy-h')電流密度 i_c , hy-h'電位 E_c) 平面上で決定される 1本の直線によって表すことができるため、その直線が防食管理電位 $(-800\,\text{mVvs.}\,\text{SCE})$ 以下の電位を示すか否かによって判定することができる。

今回実施した全ての条件における(ic, Ec) プロットは、図-15のような結果を示した。

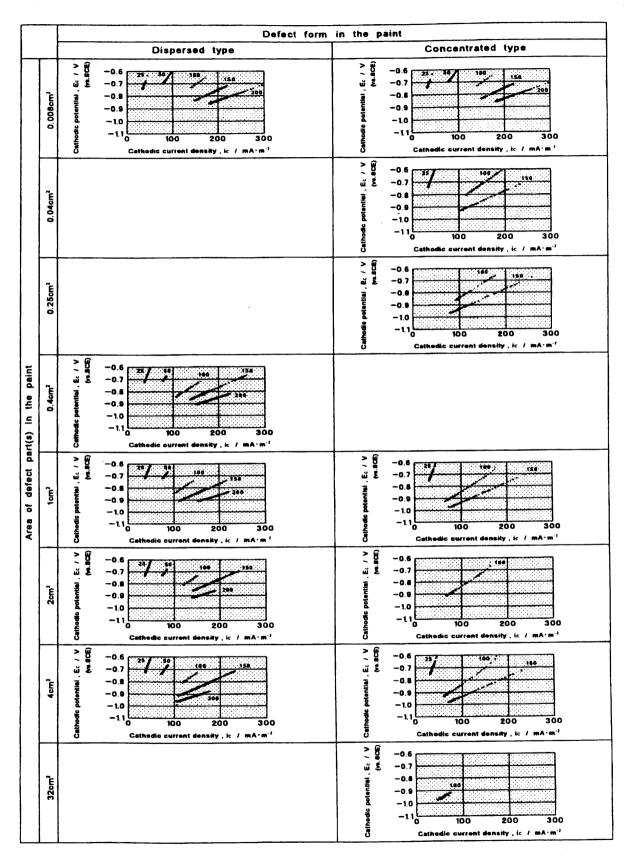
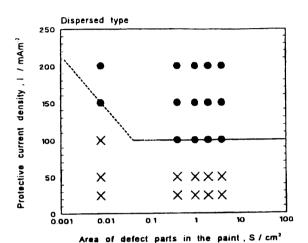


図-15 塗膜欠損面積・形状の差違における防食電流密度と防食電位との関係を求めた全結果の一覧

図-15の結果を基に、それぞれの**塗膜欠損面積で防食** 電流密度と防食効果の有無を評価し、まとめたもの を図-16に示す。

判定法は、防食管理電位(-800mVvs.SCE)を基準値として、計測されたから電位が防食管理電位より卑(-側)側にある場合を防食効果があるとして黒丸印で示し、貴(+側)側ある場合を防食効果がないとして×印で示した。

なお、図中の実線は防食効果の有無の境界を示す。 但し、上図の塗膜欠損面積が0.01~0.3cm²の範囲は、 試験データがないので推定した結果を点線で示した。



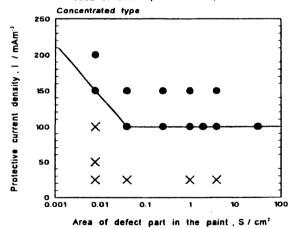


図-16 防食効果の有無評価における塗膜欠損面積と 防食電流密度との関係

この図より、防食電流密度は分散型と集中型の塗 膜欠損に無関係に決定することができる。

また、**塗**膜欠損面積が 0.04cm^2 より大きい場合の防食電流密度は 100mA/m^2 を採用すればよいが、 0.04cm^2 より小さい場合は、防食電流密度を 100mA/m^2 より大きく見積もる必要があり、**塗**膜欠損面積が 0.008cm^2 では防食電流密度は 150mA/m^2 の値を採用する必要のあることが判る。

一方、図-15に示す(ic, Ec) プロ小に対して、同じ防食電流密度で分散型塗膜欠損試料片と集中型塗膜欠損試料片とを比較した場合、集中型塗膜欠損試料片のほうが分極の進行が大きく、塗膜欠損は分散しているより集中して存在する方が電気防食しやすい傾向が認められた。

これは、前節の質量変化による防食効果の評価に おいても認められていた現象であるが内容の解釈に ついて次の考察にて詳述する。

2.2.4 試験の考察

本試験において、塗膜欠損の形態が電気防食効果 に影響を及ぼすと思われる傾向が認められたことか ら、上記現象の理論的考察を行うことにする。

防食電流の流れの概念図を図-17に示す。

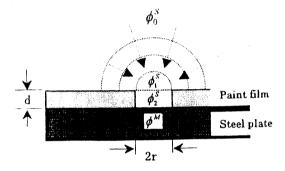


図-17 防食電流の流れの概念図 5)

図-17に示すような膜厚dの塗膜において、半径 r の円形の塗膜欠損が n 個存在するモデルを考える。

塗膜は完全な絶縁物として作用し、電気防食電流はすべて塗膜の欠損部を通って流れるものとする。

防食電流の供給に必要な印加電圧は、 防食対象物のリモートに在存する溶液電位(ϕ_0^S)と金属内部電位 (ϕ_0^M) の差によって決定される。

両者の差をVとすると、次式が成立する。

$$\phi_0^S - \phi^M = V = (\phi_0^S - \phi_1^S) + (\phi_1^S - \phi_2^S) + (\phi_2^S - \phi^M)$$

上式の第1、第2項は溶液抵抗によるオーム降下であり、 第3項は塗膜欠損部の電極電位を表している。

第1、第2項に該当する溶液抵抗をそれぞれRsi、Rsz とし、電極電位に関しては分極特性に直線分極を仮 定すると、

 $V = I \cdot R_{s1} + I \cdot R_{s2} - (E^* - hc \cdot ic)$ $V + E^* = I \cdot R_{s1} + I \cdot R_{s2} + ic \cdot \rho \cdot Lc$ $\subset \subset C^*$

E*: 自然電位 hc: カソード 分極抵抗 ic: カソード 電流密度 ρ: 環境抵抗率

I:通電電流(防食電流)

Lc: カソード分極パラメータと称しhc/ρで定義される値

塗膜欠損個数がN個存在する場合は、E=V+E*とお き、Rnの抵抗を半径rの半球の接地抵抗で近似する と(5)式が成立する。

E=I·(ρ/2nπr+ρd/nπr²+ρLc/nπr²) (5)式 (5)式で、d≪Lc、r なので第2項を無視すると、

 $E=I \rho (r+2Lc)/2n \pi r^2$

(6)式が求まる。(6)式を1について解いて $n\pi r^2=S$ 、 r=(S/πn)º.5で置き換えると、

 $I = 2ES/\rho \{ (S/\pi n)^{0.5} + 2Lc \}$

(7)式

(7)式となる。ここで、Sは全塗膜欠損面積を表す。 さらに、(7)式の両辺をSで除すると、電気防食に よって供給されるカソード防食電流密度(ic)を評価する (8) 式を得ることができる。

 $ic = 2E/\rho \{ (S/\pi n)^{0.5} + 2Lc \}$

T= (8)

(8)式において E、ρ、Lc 一定のもとで各種Sを設 定し、例えば n=1とn=1000 におけるicを比較すれば 分散型塗膜欠損と集中型塗膜欠損に対する電気防食 効果を考察することが可能である。

この考え方に基づき、塗膜の欠損形態が電気防食 効果に及ぼす影響を海水中と淡水中の場合について シミュレーションを行った。

定数とする各パラメータは、海水中の場合、Al陽極が 用いられることからE=250mV、 $\rho=25\Omega$ cmとする。

淡水の場合、Mg陽極が用いられることからE=400mV、 $\rho=10000\Omega$ cmとした。

Lcは、中性環境中における炭素鋼の分極抵抗hcが 約 1Ω m²であることから、この値を ρ で除して海水、 淡水でそれぞれ400cm、1cmとした。

n=1とn=10000におけるicを各種Sに対して比較した 結果を図-18に示す。

この結果より、塗膜欠損形態の電気防食効果に及 ぼす影響は、海水中よりも淡水中で大きく、集中型 塗膜欠損においては、分散型塗膜欠損に比べて防食 電流密度が低下することが示された。

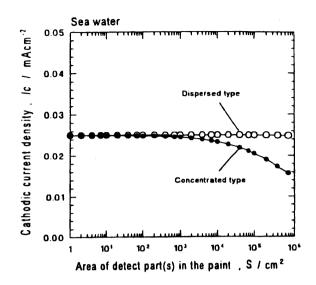
海水中では、塗膜欠損形態の影響は小さいものの、 1箇所に1000cm²以上の塗膜欠損部が生じた場合には防 食電流の低減に注意する必要があることが判る。

このシミュレーション結果は、集中型塗膜欠損の場合の方 が分散型塗膜欠損の場合より電気防食効果が大きい とした先の試験結果とは逆の結果を示した。

これについては、次のような理由が考えられる。

本試験で供試した塗装試験片は、ジンクリッジペイントに よる下地塗装等の処理が施されていないため、防食 電流の供給による試料片表面のアルカリ化に対して非常 に弱かったことが考えられる。

これは、試験終了後の試料表面に塗膜膨れ(剥離) 等が観察されたことからも推定される。



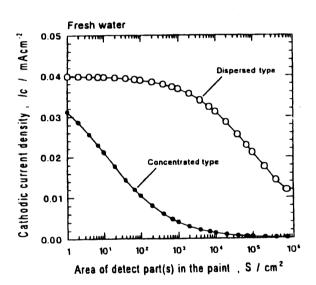


図-18 海水中と淡水中の環境下において、塗膜欠損 形態が電気防食効果に及ぼす影響シミュレーション結果の一

したがって、塗膜欠損部にカソード剥離等が生じなけ れば、本試験結果はシミュレーション結果と同様の傾向を示 していたと思われるが、カソード電流の影響による塗膜 膨れ(剥離)が生じたため、想定した塗膜欠損面積に 対して実際の塗膜欠損面積が大きくなったと考えら れる。

この影響は、途膜欠損部を数多く形成させた分散 型塗膜欠損試料片ほど大きいことから分散型塗膜欠 損試料片は集中型塗膜欠損試料片以上に所要防食電 流が増加し、分極が進行しにくい現象を示したもの と思われる。

2.3 海水環境条件下でAI流電陽極を用いた電 気防食がチタンの水素吸収に及ぼす影響について 2.3.1 試験の目的

防食対策として電気防食とチタンクラッド鋼とを併用した場合、ある条件下の下ではチタン部において電気防食により発生した水素を吸収する可能性のあることが指摘されている。この問題についてチタン表面に作用させた防食電流密度の差違による水素吸収量の影響、浸漬期間の差違によるチタン試料片(以後、試料片と称す)の機械的性質への影響等の面から室内試験の結果を基にして調査する。

2.3.2 試験の概要と試料片の主要目

試験は、前節の図-13で示した概念図と同様の要領で試料片とAI陽極との間に固定抵抗を介した状態で、容積が約41の円筒状の容器(以後、試験槽と称す)に入れ、人工海水を恒温槽と循環がフプを用いて海水温度が25±1℃一定の条件になるように非常に遅い速度で循環させる方法を用いて実施した。

試験時には、試験条件を各々変えたものを8個の 試験槽に用意し、それを1組として試験装置にセット して実施した。

なお、試験時の海水の成分や酸素溶存量を均一に するために週一回の割合で8個の試験槽内および試 験装置内の海水を全量取り出し、十分に撹拌した後 に再度戻して使用した。

今回、実施した試験条件の一覧を表-5に示す。

表-5 試験条件の一覧

X 0 82	「駅米什の一員		
試験 番号	浸漬期間 月数	防食電流密度 mA/m²	備考
01	基本試料片		純チタン
02	基本試料片		チタンクラット 鋼
1	1	20	和チタン
2	1	50	純チタン
3	1	100	純チタン
4	1	200	純チタン
5	3	20	純チタン
6	3	50	純チタン
7	3	100	純チタン
8	3	200	純チタン
9	8	20	純チタン
10	8	50	純チタン
11	8	100	純チタン
12	8	200	和モチタン
13	12	20	和モチタン
14	12	50	紅チタン
15	12	100	純チタン
16	12	200	純チタン

試料片は、長さ、幅、板厚が160×120×1mmの純 fg>板を、その端部における防食電流の影響を無く すためにアクリル製のホルダーに入れ、1面のみが暴露す るようにしたものである。試験時には、試料片の暴 露面(約165cm²) が常にAI陽極と向き合う位置に来るように設置した。表-6に試料片の製品出荷時の化学成分等の公称値を示す。

表-6 試料片の化学成分および機械的性質

化学成分 (%)						
	Н	0	N	Fe	С	Ti
	×1000	×100	×100	×100	×100	
インゴット分析	1	9	1	4		BAL.
製品分析	I					

引張	試験(標点	距離:50mm)
耐力	引張強さ	伸び	曲げ
(kg/mm²)	(kg/mm²)	(%)	
29.2	41.7	39	合格

陽極は、直径、長さが約°20×50mmの電気防食用のAI陽極を用いた。また、試料片表面における電位は、飽和加州電極(SCE)を用いて計測した。固定抵抗は、その抵抗値を変えることで回路内に流れる防食電流値を制御し、試料片表面に作用する防食電流密度を一定値にする目的で挿入した。

計測は、試験時にチタン表面に作用している防食電流密度等の状況を把握するために、試料片とアース間における電位およびAI陽極とアース間における電位を10分間隔のサンプリング速度で連続計測してパソコン中に自動収録した。

この値を基に、1日に1度手動にて計測した照合電極と7-2間における電位(計測日の1日間は同一の計測値を使用)から、試料片とAI陽極間の電位、試料片と照合電極間の電位およびAI陽極と照合電極間の電位を求めた。

2.3.3 試験結果と考察

① 浸漬期間中の経時変化における水素吸収量

浸漬期間中にチタン部が吸収した水素量を調べる目的で浸漬試験後の各試料片の水素含有量を分析した 結果を図-19に示す。

なお、水素含有量の分析法は浸漬後に取り出した 試料片のほぼ中央部から切り出した長さ、幅、板厚 が約15×5×1mmのサンプルに対して、加熱溶解した時 に出た発生が入の電気伝導度を測定する電気伝導度 法により求めた。分析は分析専門会社に委託した。

図中の浸漬期間が0ヶ月の場合は、fタンの基本試料片である試料番号01の水素含有量値を用いた。

この図から、◆記号で示す防食電流密度が200mA/m²の場合は、浸漬期間が3ヶ月間経過した頃より水素吸収量が増加し始め、チタン固有の水素含有量を大略20ppmと仮定すると、浸漬後1年で大略61ppm程度の水素を吸収したことを示している。

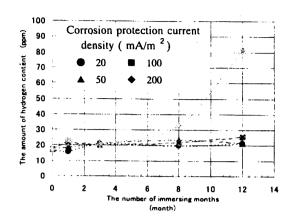


図-19 水素吸収の経時変化

また、鋼板を電気防食する際の設計値として一般 に用いられる■記号で示す防食電流密度が100mA/m² では、浸漬後3ヶ月の頃から水素吸収量が除々に増 加する傾向は見られるが、浸漬後1年で吸収した水 素吸収量は大略6ppm程度であり、固溶限(チタンが水 素化物を析出しないで内部に水素を含有できる範 囲)の範囲内にあると推測される。

一方、防食電流密度が20mA/m² (●記号)、50mA/m² (▲記号) と小さい場合は、経時変化による顕著な 差違は見られず、電気防食がチタンの水素吸収に及ぼ す影響はほとんどないと判断される。

これらの結果を、浸漬後1年間に渡り連続して同 時計測したチタン表面に作用した防食電位を用いてチタン の水素吸収臨界電位の面から調査した。

村井"らは、Elsonらが提唱した水素化物の自由 エネルギー変化の値を基にチタンの水素化物の生成電位を 求めている。下記にその計算式を示す。

 $Ti+1.75H^{+}+1.75e^{-} \rightarrow TiH_{1.75}$

$$E_1 = 0.008-0.059 \text{pH}$$
 (Vvs. SCE) (9)式

 $Ti+2H^{+}+2e^{-} \rightarrow TiH_{2}$

 $2H^{+}+2e^{-} \rightarrow H_{2}$

$$E_3 = -0.242 - 0.059 pH \text{ (Vvs. SCE)}$$
 (11) \pm

ここで、(9)、(10)式はチタン自体が還元され、溶液 中の水素イオンと結合する反応に起因する電位を求め る式であり、(11)式はチタン表面に発生する水素イオンの 還元反応に起因すると仮定した時の電位を求める式 である。

(9)、(10)式により水素吸収反応が生じたとする と、チタン表面における水素発生とは無関係に水素吸 収が行われたことになる。

一方、(11)式は水の電気分解によってチタン表面に 発生した水素イオンが水素分子に還元され、その一部 が原子状の水素となり、チタン内部に取り込まれて水 素化物を生成する反応が生じた場合を示すことか ら、本試験では(11)式が当てはまると考え、この式 を用いて水素吸収の臨界電位を求めるとした。

海水のpHを8.2とした場合、E₂は-0.726(V)を 示す。しかしながら、小林は陰極上では酸素還元反 応によってOH-の生成があり陰極近傍のpHは沖合よ り高くなっているとしてpH=12を用いており、また 村井⁶⁾ らは**陰極表面のpHは電解電**流の大きさに大き く依存するとしてpH=11を用いている。

ここでは、海水のpHを11として求めた値 (Es?) -0.891(V) を基に試験結果を考察する。

防食電流密度が200mA/m²の場合は、浸漬期間1年 間の平均でチタン表面には平均-0.99(V)程度の電圧 が作用していた。この時の電位は、E3'の値に比べ て大きく卑(-)側の電位を示している。この条件 下では、図-19の◆記号で示すように経時変化に伴 って水素吸収量が顕著に上昇する傾向が見られる。

一方、防食電流密度が100mA/m²の場合は、チタン表 面に年平均-0.88(V)程度の電位が作用しており、 E₁'の値とほぼ同程度の値を示す。この場合、■記 号に見られるように200mA/m²の場合と比べて水素吸 収の増加傾向は、小さな上昇値に止まっている。

また、チタン表面の年平均電位が大略-0.61 (V) の 防食電流密度が20mA/m²(●記号)と大略-0.67 (V) の50mA/m²(▲記号)の場合では、水素吸収の増加 傾向には殆ど変化が見られない。

これらのことから、チタン表面での水素吸収反応は、 fタン表面における電位が、設定した水素吸収の臨界 電位より卑側に移行した時点から発生期の水素、即 ち原子状の吸着水素との反応(結合)により水素が 取り込まれり、その傾向はチタン表面での電位が水素 吸収の臨界電位より卑側に移行する程、吸収される 水素量も増加していくもの推測される。

従って、反応速度を支配する物質上の要因として は、拡散性の水素濃度ということになり、この水素 濃度を高める要因が水素発生電位(水素発生電位よ り卑な電位での電流密度)と考えられる。

② 水素吸収量がチタンの機械的性質に及ぼす影響 チタン部が水素を吸収したことによる機械的性質へ の影響を調べるために、基本試料片および浸漬試験 後の各試料片からJIS5号相当のテストピースを2枚づつ 製作して引張試験を実施した。

写真-3に試料片を引張試験した時の破断形状の一 例を示す。また、引張試験から得られた各試料片の 機械的性質の一覧を表-7に示す。

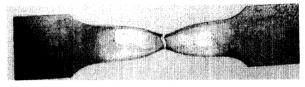
この結果を基に、試験において最高の水素含有量 (81.2ppm) を示した試料番号16の試料片とチタンの基 本試料片である試料番号01の試料片との機械的性質 を比較した場合、この表からは各項目において顕著 な差違は見られない。これは、図-20に示す関係か



[試料番号01]



[試料番号02]



[試料番号16]

写真-3 引張試験時による試料片の破断形状の一例

表-7 各試料片の機械的性質の一覧

		1 - 2 (1989) (- 2)		-	
試料番号	伸び	絞り	* アリン比	耐力 0.2%ε	引張強さ
	(%)	(%)		kg/mm²	kg/mm²
01	47.0	63.6	0.43	30.0	38.4
02	***	32.5	0.38	31.5	36.1
1	46.0	62.6	0.41	30.5	38.2
2	45.0	62.5	0.43	30.0	37.9
3	47.0	62.5	0.48	31.0	39.1
4	46.0	62.4	0.45	29.0	37.6
5	46.0	62.3	0.49	31.0	37.9
6	***	63.0	0.41	29.0	37.5
7	45.0	61.9	0.40	30.0	38.6
8	***	61.8	0.42	28.0	37.7
9	48.4	65.3	0.41	30.4	36.9
10	47.4	64.3	0.40	28.2	37.2
11	47.0	63.0	0.41	29.1	37.4
12	47.1	64.2	0.38	28.1	37.4
13	47.9	64.6	0.40	29.0	37.6
14	47.5	63.8	0.40	29.2	37.3
15	47.2	64.2	0.40	28.0	36.7
16	46.5	63.3	0.40	28.2	37.3
137	主由のほ	14 01	10775	MA CHER A	W 14-14

(注) 表中の値は、2回の引張試験結果の平均値

ら水素含有量の大小がチタンの脆化に大きく寄与する伸びの場合に急激な脆化を示す水素含有量は、大略300~500ppmの範囲以上と考えられる。この範囲と試料番号16の水素含有量とを比べると、1/4~1/6倍程度の水素含有量になる。このために今回の試験条件下では、試料番号16には脆化を起こす程の水素が吸収されておらず、伸びを初めとする機械的性質において基本試料片との間に顕著な差違が生じなかったもの考えられる。他の試料片についても同様の理由により機械的性質に差違は見られない。

但し、試料番号 02 のチタンクラッド鋼のチタン部では、絞り率等において製造過程で生じたと思われる純チタン

とは異なる機械的性質の変化が見られた。

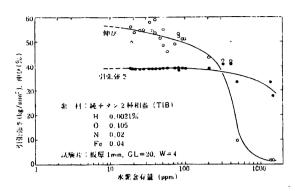


図-20 純チタンの引張り特性に及ぼす水素含有量の影響⁸⁾

3 まとめ

海洋構造物の長期耐用に関する保守・管理の面から3項目を選び、調査を行った結果をまとめると下 記に示すような事項が判明した。

I)AI陽極を用いて電気防食する場合、その設置 海域の環境により防食電位域が変化することを実験 および計算により示した。そして、これらの結果を 基にして、種々の環境因子下でのAI陽極の配置間隔 を推定する方法を提示した。今後は、AI陽極の配置 間隔を推定する精度を向上させるために、種々の環 境因子下での分極抵抗を多くの実績や実験を通じて 集めてより正確な値を求めることが必要になる。

II) 塗膜欠損面積の減少に伴って防食電流密度は増加する傾向を示した。その傾向は、海水中の場合には塗膜欠損面積が0.04cm²より大きくなると防食電流密は100mA/m²を採用すれば良いが、小さい場合には防食電流密度を100mA/m²より大きく見積もる必要があることが判った。

電気防食効果に与える塗膜欠損形態の影響では、 集中型の塗膜欠損状態は、分散型の塗膜欠損状態に 比べ防食電流が低下するため、電気防食条件として 望ましくないことが分かった。この影響は、海水環 境より淡水環境で特に大きいと言える。

Ⅲ)常温の海水環境下において、A1 陽極を用いた 電気防食と純チタンとを併用した場合、チタン表面での電 位が水素吸収臨界電位より卑側に移行した時点から チタン部で水素吸収することが判明した。

今後は、実際の海水環境下において両者を併用して用いた場合、チタン部でどの程度の水素を吸収して水素化物を析出させ、チタンの機械的性質を脆化させるのかを調査するために港湾空港技術研究所所有の腐食試験水槽において平成 13 年度より5年間に渡る浸漬試験の実海域試験結果をも踏まえて年間の水素吸収量を調べ、吸収した水素がチタンの機械的性質に及ぼす影響を調査していく予定である。

謝辞

今回実施した調査(1)および調査(2)は、(株) ナカボーテックとの共同研究として実施した試験の結果をまとめたものであり、調査(3)は(株) ナカボーテックとの共同研究および今回の調査を立ち上げるに際して発足させたチタン協議会で検討した試験結果についてまとめたものである。関係各位に謝意を表すものである。

参考文献

- 1) 高井、渡辺、望月:アルミニウム流電陽極を用いた電気防食の電位分布に及ぼす種々の環境因子の影響と陽極配置間隔について、第15回海洋工学シンポジウム講演集、pp271-276、平成12年1月20,21日
- 2) 高井、渡辺、若林、望月:海水環境下における 塗膜欠損形態と適正防食電流密度との関係につい て、第16回海洋工学シンポッウム講演集、pp365-370、 平成13年7月18,19日
- 3) 高井、他: AI 流電陽極を用いた電気防食法が ff)の水素吸収に及ぼす影響について、第2回海上技 術安全研究所研究発表会講演集、pp299-302、平成14 年6月20, 21日
- 4) メガフロート技術研究組合:最適耐用システムの解析 (平成8年度) 成果報告書,pp137-147,平成9年3月
- 5) 小林、他:電気防食効果に及ぼす塗膜欠陥形態の影響、材料と環境2002講演集、平成14年5月29~31日
- 6) 村井、石川、三浦:陰分極下におけるチタンの水素 吸収、防食技術、26、pp177-183、1977
- 7) 上窪:解説 実用チタン製装置における腐食と防食、配管技術、Vol. 27(10)、pp150-155、1985.9
- 8) (社) チタニウム協会、技術委員会、耐食性分科会:研究報告 チタン管を使用した蒸発法海水淡水化装置における腐食と防食、チタニウム・ジルコニウム、Vol. 29、No. 3、pp175-189、昭和56年7月