

PS-4 Al 流電陽極を用いた電気防食法がチタンの水素吸収に及ぼす影響について

海洋開発研究領域 海洋資源利用研究グループ
海洋開発研究領域 深海技術研究グループ
港湾空港技術研究所
(株) ナカボーテック
新日本製鐵 (株)

* 高井 隆三
渡辺 喜保
濱田 秀則
望月 紀保、若林 徹
木下 和宏、松岡 和巳

1. まえがき

近年、長期耐用の海洋構造物にはその防食対策として海面下の部分については、これまでの経験、実績や費用等の面から塗装やAl流電陽極を用いた電気防食法（以後、電気防食と称す）を用いると共に飛沫帯や干満帯の腐食環境が特に厳しい箇所の鋼材部分に対しては、海水環境下において非常に優れた耐食性を有するチタンを活用したチタンクラッド鋼を鋼材部分に溶接して用いる方法が施されている。このような場合、ある条件下ではチタンクラッド鋼のチタン部表面において、電気防食により発生した水素を吸収する可能性がある。

しかも、チタンは水素を内部に吸収できる限界（固溶限¹⁾）が約20ppm程度と極めて小さいと言う性質を有しており、吸収された水素が固溶限を越えてさらに増加すると、水素は水素化物を生成してチタンを脆化させ、機械的性質の劣化²⁾を生じさせる危険性もあることが指摘されている。

今回の試験では、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海水環境条件下での電気防食とチタン部における水素吸収量との関係を、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水素吸収量の経時変化、浸漬期間の差違によるチタン材の機械的性質への影響および生成した水素化物の顕微鏡による観察等により調べた。

これらの試験結果を基にして、海洋構造物が長期間に渡り安全かつ十分使用に耐えうる状態を維持するための一つの手法である「電気防食とチタンクラッド鋼とを併用した場合」の問題点について調査を行った。

2. 室内試験

2.1 試験の概要

海水環境下で、鋼材をAl流電陽極を用いて電気防食中に、併用して用いられたチタンの表面での電位が水素吸収臨界電位と言われている約-750mV (vs. SCE)より卑(-)側になった状態を模擬して、チタンの水素吸収量がどのように変化するかを、チタンの表面に作用させた電位の強さおよび作用させた浸漬経過時間を系統的に変化させて調べた。

今回、実施した試験条件の一覧を表-1に示す。

表-1 試験条件の一覧

試験番号	浸漬期間 (月数)	防食電流密度 (mA/m ²)	備考
No.00_1	基本試料片		純チタン
No.00_2	基本試料片		チタンクラッド鋼
No.01	1	20	純チタン
No.02	1	50	純チタン
No.03	1	100	純チタン
No.04	1	200	純チタン
No.05	3	20	純チタン
No.06	3	50	純チタン
No.07	3	100	純チタン
No.08	3	200	純チタン
No.09	8	20	純チタン
No.10	8	50	純チタン
No.11	8	100	純チタン
No.12	8	200	純チタン
No.13	12	20	純チタン
No.14	12	50	純チタン
No.15	12	100	純チタン
No.16	12	200	純チタン

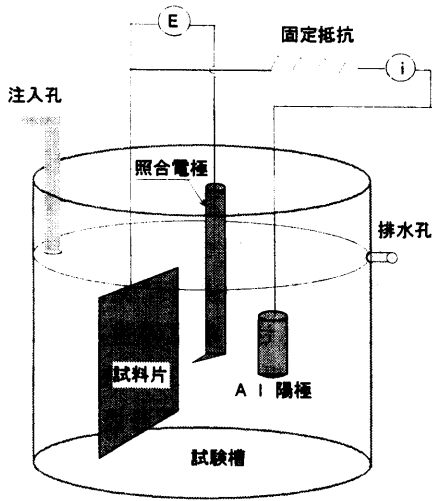
2.2 試験の方法

試験は、図-1に示した概念図の要領でチタン試験片（以後、試料片と称す）とAl陽極との間に固定抵抗を介した状態で、容積が約4lの円筒状

の容器（以後、試験槽と称す）に入れ、人工海水（以後、海水と称す）を恒温槽と循環ポンプを用いて海水温度が $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 一定の条件になるように非常に遅い速度で循環させて実施した。

試験時には、上記に示した試験槽に試験状態を各々変えたもの8基を1グループとして行った。

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各試験槽内の海水を全量取り出し、全量を十分に攪拌した後に再度戻して使用した。



図－1 試験装置の概念図

試験片は、長さ*幅*板厚が $160 \times 120 \times 1\text{mm}$ の純チタン板を、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面のみが暴露される状態にしたものである。試験時には、試験片の暴露面（約 165cm^2 ）が常にAl陽極と向き合う状態になるように設置して用いた。

陽極は、直径*長さが約 $\phi 20 \times 50\text{mm}$ の電気防食用のAl陽極を用いた。また、試験片表面における電位は、カロメル電極(SCE)を用いて計測した。

固定抵抗は、その抵抗値を変える事で回路内に流れる防食電流値を制御し、試験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、試験片とアース間における電位およびAl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アース間における電位（計測日の1日間は同一の計測値を使用）から、試験片とAl陽極間の電位、試験片と照合電極間の電位およびAl陽極と照合電極間の電位を求めた。

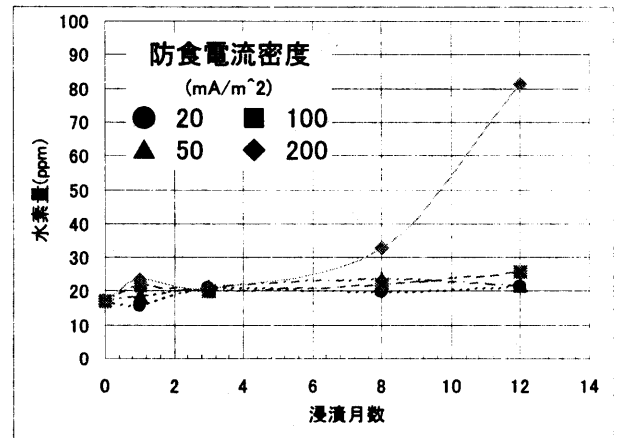
2.2 試験結果と考察

2.2.1 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分析した結果を図－2に示す。

水素量の分析は、浸漬後に取出した試験片のほぼ中央部から切り出した長さ*幅*板厚が約 $15 \times 5 \times 1\text{mm}$ のサンプルに対して、加熱溶解した時に発生ガスの電気伝導度を測定する電気伝導度法により求めた。

なお、図中の浸漬期間が0ヶ月の場合は、基本試料の試料番号No.00_1の値を用いた。



図－2 水素吸収量の経時変化

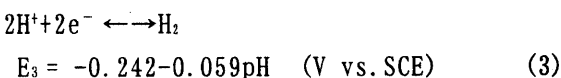
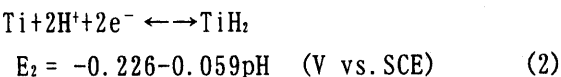
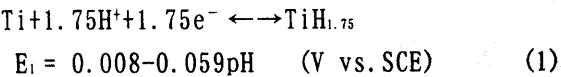
この図から、◆記号で示す防食電流密度が 200mA/m^2 の場合は、浸漬期間が3ヶ月間経過した頃より水素吸収量が増加し始め、浸漬後1年で基本試料の大略4倍（ 81.2ppm ）の水素吸収が発生したことを示している。また、鋼板を電気防食する際の設計値として一般に用いられる■記号で示す防食電流密度が 100mA/m^2 では、浸漬後3ヶ月の頃から水素吸収量が徐々に増加する傾向はあるが浸漬後1年での水素量は 26.0ppm 程度であり、固溶限の範囲内にあると推測される。

防食電流密度が 20mA/m^2 、 50mA/m^2 と小さい場合は、電気防食によるチタンの水素吸収に及ぼす

影響は殆ど見らず、基本試料からの変化はないと考えられる。

そこで、水素吸収が発生したと思われる防食電流密度が200mA/m²の場合について、浸漬後1年間に渡り連続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を推測した。

Elson、他³⁾は、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。



ここで、(1)、(2)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、(3)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。

今回の場合、(1)、(2)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、(3)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、この式を用いて水素吸収の臨界電位を求めることとする。そこで、海水のpHを8.2とした場合はE₃は-0.726(V)を示す。一方、小林⁴⁾は陰極上では酸素還元反応により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、村井⁵⁾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を用いた。今回は、海水のpHを11として水素吸収の臨界電位E₃は-0.891(V)を用いることとした。

防食電流密度が200mA/m²の場合は、浸漬期間1年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。この電位は、E₃の値より大きく卑(-)側の電位を示している。この場合、図-2の◆記号で示した結果のような水素吸収量の増加が見られた。一方、防食電流密度が100mA/

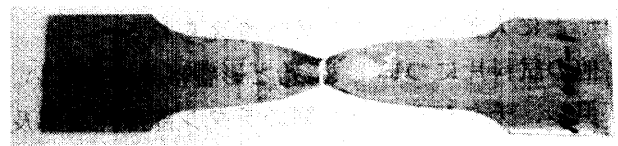
m²の場合は、平均-0.88(V)程度の電位が作用しており、大略E₃の値とほぼ同程度の値を示している。この場合、図-2の■記号に見られるように水素吸収の増加傾向は比較的小さい値を示している。

これらのことから、チタン表面での電位が今回設定した水素吸収の臨界電位E₃より卑側に移行した時点から水素発生が起き、電位が更に増加するにつれてチタン内部に吸収される水素量も増加し、水素化物への進展が進むものと推測される。

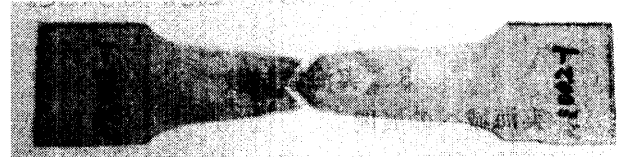
従って、反応速度を支配する物質上の要因としては、拡散性の水素濃度ということになり、この水素濃度を高める要因が水素発生電位(水素発生電位より卑な電位での電流密度)と考えられる。

2.2.2 水素吸収によるチタン部の機械的性質の経時変化について

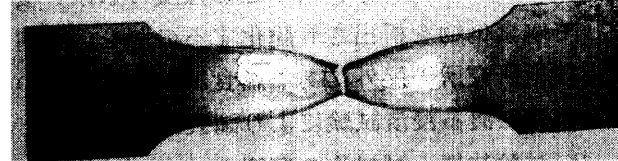
チタン部が水素を吸収したことによる機械的性質への影響を調べるために、各試料片からJIS 5号相当のテストピースを2枚製作し、引張試験を実施した。写真-1に試料片を引張試験した時の破断形状の一例を示す。



試料番号：No.00_1



試料番号：No.00_2



試料番号：No.16

写真-1 引張試験時の破断形状の一例

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-2に示す。

この表から、水素吸収量が81.2ppmを示した試料番号No.16の試料片とチタンの基本試料材の試

表－２ 各試料片の機械的性質の一覧

試料 番号	伸び率 (%)	絞り率 (%)	ポアソン 比	耐力 0.2% ϵ kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²
No.00_1	47.0	63.6	0.43	30.0	38.4
No.00_2	***	32.5	0.38	31.5	36.1
No.01	46.0	62.6	0.41	30.5	38.2
No.02	45.0	62.5	0.43	30.0	37.9
No.03	47.0	62.5	0.48	31.0	39.1
No.04	46.0	62.4	0.45	29.0	37.6
No.05	46.0	62.3	0.49	31.0	37.9
No.06	***	63.0	0.41	29.0	37.5
No.07	45.0	61.9	0.40	30.0	38.6
No.08	***	61.8	0.42	28.0	37.7
No.09	48.4	65.3	0.41	30.4	36.9
No.10	47.4	64.3	0.40	28.2	37.2
No.11	47.0	63.0	0.41	29.1	37.4
No.12	47.1	64.2	0.38	28.1	37.4
No.13	47.9	64.6	0.40	29.0	37.6
No.14	47.5	63.8	0.40	29.2	37.3
No.15	47.2	64.2	0.40	28.0	36.7
No.16	46.5	63.3	0.40	28.2	37.3

(注) 表中の値は、2回の引張試験結果の平均値

料番号No.00_1との機械的性質を比較した場合、各項目において顕著な差は見られない。

これは、顕著な差が現れる伸びにおいて、急激に伸びが低下する水素含有量が500ppmを越えた値²⁾とに大差があったためと考えられる。

他の試料片についても、殆ど影響は見られない。

但し、チタンクラッド鋼のチタン部は伸び率及び絞り率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。

3. 実海域試験

3.1 実海域への展開

室内試験と平行して、実際の海水環境下において電気防食によりチタン部がどの程度の水素を吸収して水素化物を析出させ脆化するのかを、港湾空港技術研究所の屋外にある腐食試験水槽において5年間に渡る浸漬試験により調査中である。

3.2 試験装置と試料片の概要

試験で用いた装置は、写真－2に示すように、長さ*幅*高さが1.8*0.4*0.46mの塩化ビニール製の枠組みの中に5枚の試料片（1年に1枚の試料片）を挟み込こみ、電気防食用のAl陽極を各試料片の両面に表面の中央位置から直角の位置に取り付けた。また、試料片の表面における電位を計測

するために、試料片の近傍に各1台ずつ照合電極（海水Ag/AgCl電極）を取り付けた。

試料片は、片面に純チタン（板厚1mm）を、他面にチタンクラッド鋼（チタン部板厚1mm、鋼部板厚4mm）を配置した状態で両者をチタン面が海水に接する側にくるようチタン部どうしを溶接し、内部が密閉中空で全表面がチタンで覆われた長さ*幅*厚さが300*200*10mmの箱型形状のものである。



写真－2 実海域における試験装置の全容

現在、試験装置設置後1年が経過し、浸漬後1年目の試料片を回収して室内試験と同様の検査を実施している。

4. まとめ

室内試験から、電気防食とチタンクラッド鋼とを併用した場合、ある条件下においてはチタン部で水素を吸収する可能性があることが判明した。

チタン部における水素吸収がチタンの機械的性質に及ぼす影響は、1年間の浸漬試験では脆化を伴う量だけの水素吸収が見られなかったことから、機械的性質には殆ど変化はなかったと考えられる。

参考文献

- 1) 上窪：実用チタン製装置における腐食と防食、配管技術、Vol.9、pp150、1985
- 2) 耐食性分科会：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 1981.7
- 3) R.E.Elson、他：Some Physical Properties of the Hydrides、UCRL-4519
- 4) 小林：Ext. Abst. 5th Int. Congr. Met. Corros. Tokyo、P.243、1972
- 5) 村井、他：陰分極下におけるチタンの水素吸収、防食技術、26、pp177-183、1977