

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 - 実海域試験 -

海洋開発研究領域 海洋資源利用研究グループ
(株)ナカボ - テック

* 高井 隆三
若林 徹

1. まえがき

近年、東京湾横断道路用橋脚部等の海洋構造物において腐食環境が厳しい飛沫帯部の腐食対策として耐食性の優れたチタンクラッド鋼を用いる場合も見られるようになってきた。しかしながら、チタンは水素を吸収し易い金属であり、Al 流電陽極を用いた電気防食（以後、電気防食と称す）と併用して用いられた場合には、ある条件下（チタン表面における電極電位が - 750mV.vs.SCE 近傍より卑（-）側になった場合。本試験では - 950mV ~ - 1050mV.vs.SCE に達している）では、電気防食により発生した水素を吸収してチタンの機械的性質（伸び）を弱める場合もあることが指摘されている。

この問題を調査するために、実際の現場で行われている電気防食とチタンクラッド鋼とが併用されている状態を模擬した試験環境を構築し、平成 13 年度から 5 年計画で（独立行政法人）港湾空港技術研究所にある実際の海水を用いた循環水槽において実海域試験を実施している。

本文では、試験の概要を紹介すると共に試験体を浸漬後 3 年経過した時点で得られた試験結果から、これら 2 つの防食対策を併用することによる問題点に対して両者を併用して用いることで有利な面もあることが明らかになってきた。これらの検討事項についても併せて報告する。

2. 試験装置および試験方法

試験装置は、長さ 180cm、幅 40cm、高さ 50cm の塩化ビニル製の架台に、1 枚の試料体と Al 陽極 2 本および 1 基の照合電極（略称 Ag/AgCl）とを組み合わせる 1 組の試験体系としたもの 5 組（浸漬後 1 年毎に 1 組づつ回収して、水素吸収量等の分析や検査用の試験片として使用）を取り付けたものである。装置の全容を図 - 1 に示す。

試験に用いた試験体は、片面を板厚 1mm の純チタンと他面をチタンクラッド鋼の板厚 1mm のチタン部とが互いに海水面と接するように配置し、チタン同士を溶接して箱形状にしたものである。なお、試験時の浸漬防食面積は片面で 504cm² (18 × 28cm) である。その概要を図 - 2 に示す。

試験方法は、実際の現場での防食状態を模擬するために、試験体と Al 陽極との間に固定抵抗を介して調整することでチタン表面に作用する設計防食電流密度を 100mA/m² に設定した。しかしながら、固定抵抗の挿入ミスで試験開始から約 1 年半の間は設計防食電流密度 50mA/m² で実施した。

その後は、当初の計画に従い 100mA/m² の設計防食電流密度で試験している。試験装置は、久里浜湾の海水を 1 日に 2 回注排水する循環水槽（長さ 15m、幅 4m、深さ 3m）に設置して行っている。

なお、通常試験装置は注排水時においても完全に没水した状態に保持されている。

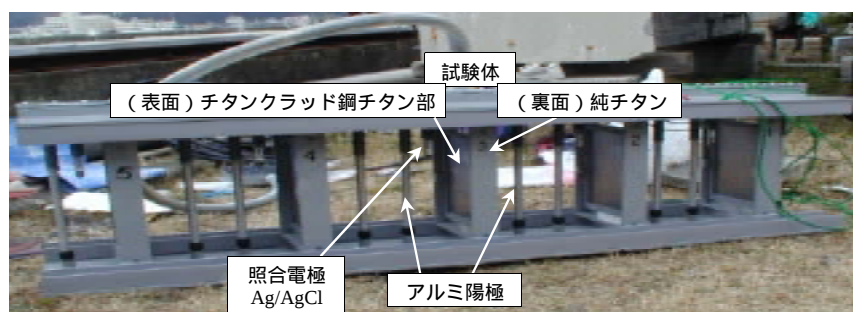


図 - 1 試験装置の全容

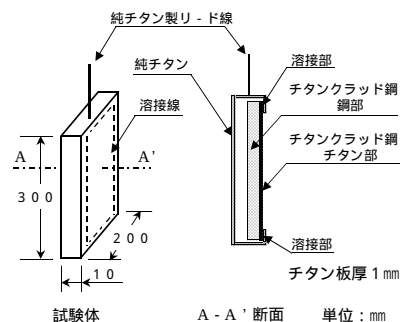


図 - 2 試験体の概要

電位計測は、1組の試験体系ごとに試験体、Al陽極部および照合電極部において接地基準に対する電位として1時間に1点の割合で、自動計測している。その概要を図-3に示す。

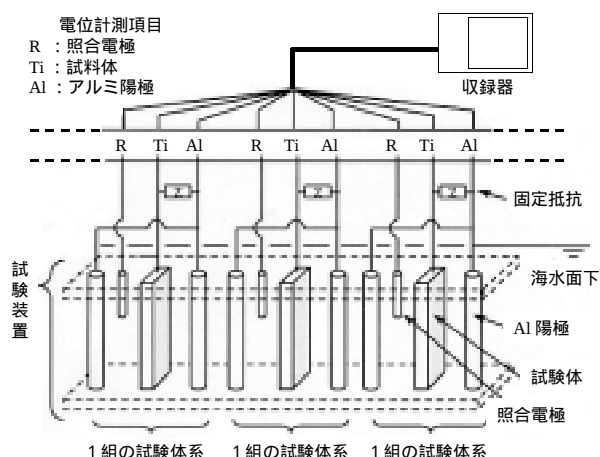


図-3 試験方法および計測方法の概要

3. 試験結果と考察

3.1 防食電流密度の経時変化

現在は、浸漬開始から約3年が経過した。その間に計測されたチタン表面に作用した防食電流密度の経時変化の一例を図-4に示す。

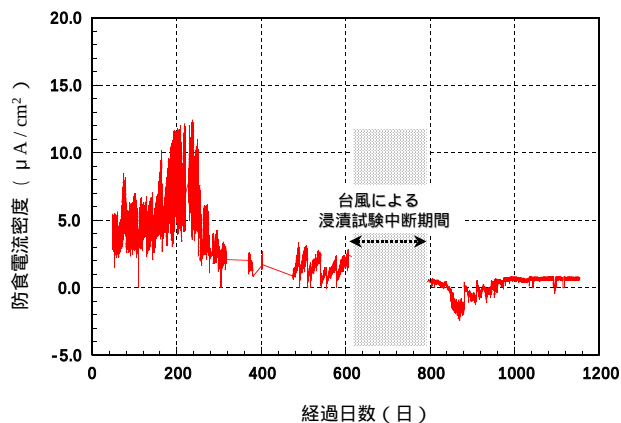


図-4 防食電流密度の経時変化

この図から、防食電流密度は試験開始時点に設定した設計防食電流密度から大略1/10程度までに減少した状態でほぼ安定して推移する傾向を示している。防食電流密度が減少する要因の一つとして、チタン表面に形成した水素化物層や後述するエレクトロコ-ティング等による影響が考えられる。一般に実際の海洋鋼構造物に対する電気防食では、設計防食電流密度から大略1/2程度

までに減少した状態でほぼ安定する。

但し、台風で試験を中断した後の防食電流密度の経時変化において一時的にチタン表面における電位とAl陽極電位との間で電位の逆転が見られるが、その原因については不明である。現在は、電位の逆転もなくほぼ一定値で推移している。

一方、連続して計測しているチタン表面の電位計測結果（図面省略）から、現在のチタン表面の電位は、ほぼ-1000mV.vs.Ag/AgCl程度で安定しており熱化学的には、電気防食により発生した水素をチタン表面において吸収できる状態にあると考えられる。

3.2 年間水素吸収量の変化

水素吸収量の分析は、1年毎に回収した試験体の各々のチタン部のほぼ中央部から切り出した試験片（約5×15mm、板厚1mm）を電気伝導度法（試料を加熱溶解し、発生ガスの電気伝導度を計測）を用いて行った。なお、分析は専門の分析会社に委託した。その結果を図-5に示す。ここで、浸漬年数が2年目以降ずれているのは、台風による試験中断期間（約5ヶ月半）を浸漬年数から除いたことによる。

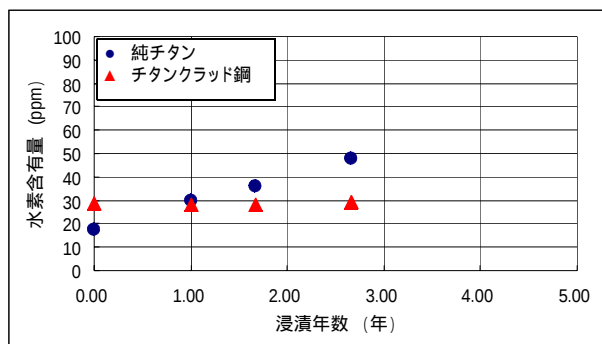


図-5 水素吸収量の経時変化

この図から、同じ電気防食条件下にあっても純チタンの場合は、浸漬日数の増加と共に年間数ppmの水素を吸収する傾向が見られる。一方、チタンクラッド鋼のチタンの場合は、水素を殆ど吸収しておらず、両者の間で水素吸収量に違いが見られる。この要因を調べるために、下記の2項目の試験および分析を行った。

純チタンとチタンクラッド鋼のチタン部の物性を評価するために、各表面におけるカソ-ド

分極曲線を測定し、電気化学的な特性を調べた。

その結果例を図 - 6 に示す。この図から、純チタンとチタンクラッド鋼のチタン表面のカソード分極を比較すると防食電流密度に若干の差があるが今回調べた 3 試験体の分極特性は、ほぼ同じ挙動を示した。このことから、両者の電気化学特性は同じと考えられるために同じ電気防食条件の下での試験であれば各チタン部で吸収する水素量も同じになるものと推測される。

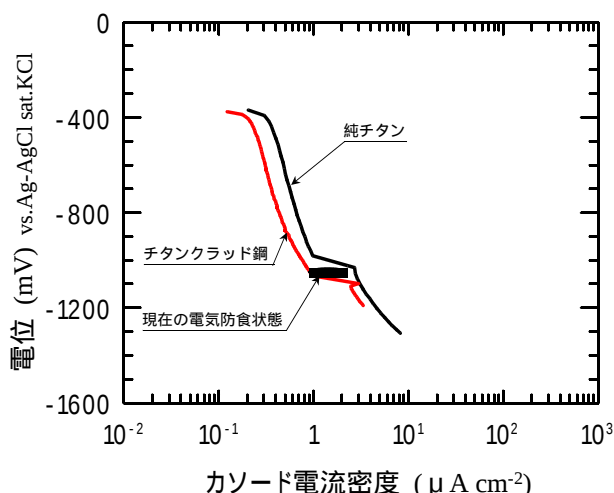


図 - 6 各チタン表面におけるカソード分極曲線の計測例

電気防食の効果としてチタン表面にはエレクトロコ-ティングが形成される。その形成状態

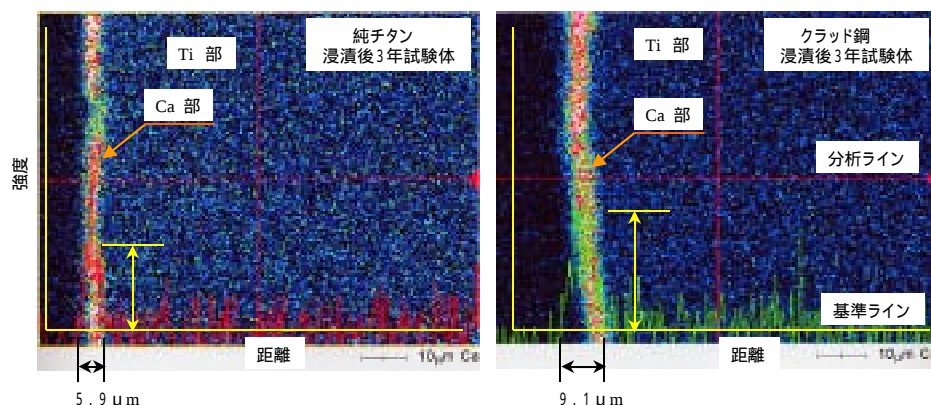


図 - 7 EDXを用いたチタン部の表面に析出したカルシウム分析の一例

3.3 チタンの機械的性質

チタン部に吸収された水素含有量の差により、チタンの機械的性質である伸びおよび引張強さがどの程度低下するかを調べた。試験で用いた

を確認するために、浸漬前のチタンクラッド鋼のチタン表面および浸漬後 3 年経過した純チタンとチタンクラッド鋼のチタン表面に析出したカルシウム等の析出物を、低真空走査型電子顕微鏡（以後、SEM と称す）およびエネルギー分散型 X 線分析器（以後、EDX と称す）を用いて分析を行った。浸漬後 3 年経過した純チタンとチタンクラッド鋼のチタン表面に析出したカルシウムを分析した画像を図 - 7 に示す。なお、浸漬前のチタンクラッド鋼のチタン表面に対する分析結果（分析画像省略）から、カルシウム等の析出物がほとんど無いことを確認した。

分析箇所の違いで、析出物の強度や距離（膜厚）に差が生じる場合もあるが、この図に示す線分析の結果から、明らかにチタンクラッド鋼のチタン表面に析出したカルシウムの膜厚は、純チタンの場合と比較して厚く析出する傾向が見られた。

この要因としては、チタンクラッド鋼のチタン表面が純チタンの表面に比べて粗度が非常に粗く、そのためにアンカ-効果と言われる現象により析出物がより厚く付着したためと考えられる。

この析出物の付着量に差が生じたことにより両者の間で、図 - 6 に示したチタン表面（カソード面）に作用している防食電流密度において若干の差が生じると共に、図 - 5 に示した水素吸収量の経時変化に違いが生じる要因の一つになったの

ではないかと考えられる。

なお、図面は省略したが析出物には、カルシウムの他に若干ではあるがエレクトロコ-ティングを形成するマグネシウムと酸素の析出物も検出された。

純チタンの出荷時の機械的性質を表 - 1 に示す。

表 - 1 純チタンの工場出荷時の機械的性質

耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
29.2	41.7	3.9

3.3.1 引張試験用テストピ - スの概要

引張試験に用いたテストピ - スは、浸漬前および浸漬後1年毎に回収した試験体の中央部近傍から、純チタンおよびチタンクラッド鋼のチタン部分を分離した板厚が1mmのチタンを、5号試験片（JIS Z2201で区分）に準ずる形状と寸法で、各2枚ずつ製作した。なお、純チタンおよびチタンクラッド鋼を製造する際、圧延方向とその直角方向とでチタンの機械的性質は若干異なるが、今回の引張試験では区別しないで実施した。

3.3.2 引張試験の結果

浸漬後3年目の純チタンとチタンクラッド鋼のチタンに対して行った引張試験後の各テストピ - スにおける破断形状の一例を図 - 8 に示す。

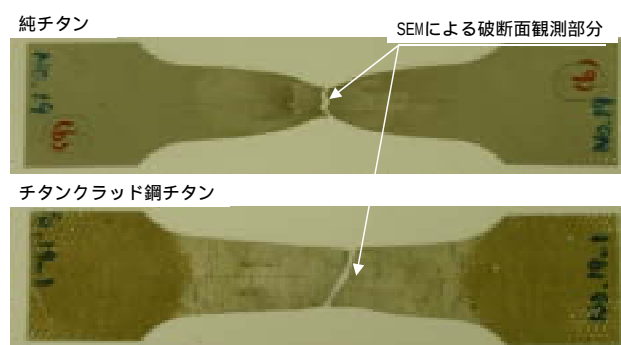


図 - 8 引張試験後の破断形状の一例

この図から、破断形状に明らかな差が見られる。この違いを前述の SEM を用いてその破断面を観測した画像を図 - 9 に示す。なお、撮影画像は図 - 8 中の矢印で示した面に対応している。

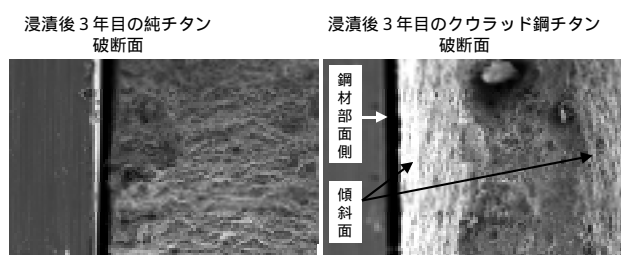


図 - 9 浸漬後3年目の試験体の破断面の一例

この左図から純チタンの破断面には、その破断面全体に延性で破壊したことを示す細かい網目模様が見られる。一方、右図に示すクラッド鋼から分離したチタンの破断面では鋼材部と接触していた側に細かい延性による網目模様が見られるが、一方で、擬へき壊と言われる平坦な面状模様も見

られる。また、この破断面には純チタンの破断面には見られない幅方向に絞られて破断した傾斜面が表れている。この画像から、チタン内部の組織的な差が破断形状の違いに表れたことが判る。

浸漬前および浸漬後1年毎に回収した4試験体に対して50t引張試験機を用いて引張試験を実施した結果を図 - 10 に示す。

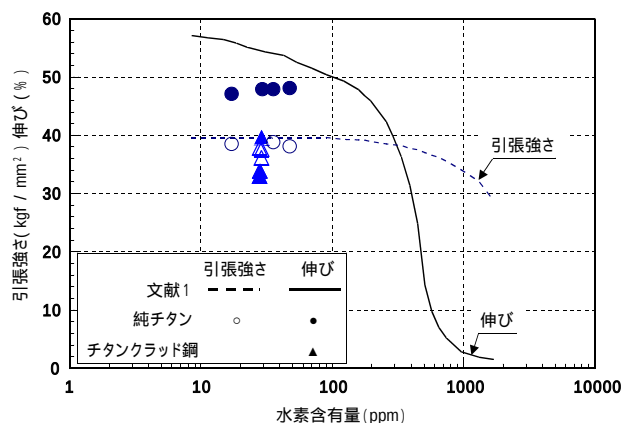


図 - 10 純チタン、チタンクラッド鋼チタンの水素含有量に対する機械的性質の変化¹⁾

この図から、純チタンおよびチタンクラッド鋼のチタンに対する伸びおよび引張強さは、現在のところ水素含有量に関係なくほぼ同程度の値を示す。また、伸びにおいて機械的性質の低下が見られないのは、チタンの水素含有量が機械的性質の低下を起こす領域（図中の実線参照）までに達していないことによる。但し、チタンクラッド鋼のチタンは純チタンに比べて約80%まで伸びが低下している。これは、チタンクラッド鋼が圧延材であるのに対して純チタンは冷延材であり、組織（図 - 9 参照）の違いにより生じたと考えられる。

4. あとがき

海水環境中における電気防食では、カソード表面（本試験ではチタン面）にエレクトロコーティングと呼ばれる析出物が付着する。この析出物にチタン表面での水素吸収を抑える効果があるようである。このことは、飛沫・干満部におけるチタン材と電気防食とを併用した場合に指摘されている水素脆化の危惧を払拭する可能性を示している。

参考文献

1)（社）チタニウム協会編：チタンの加工技術、日刊工業新聞社、pp220