潮の干満部での鋼材に対する電気防食効果*

内 堀 利 也**

Effects of Cathodic Protection on Steel Surface in Tidal Zone

Toshiya Uchibori

In order to investigate the effects of cathodic protection on steel surface exposed in tidal zone, the following tests were conducted with mild steel plates.

Correlations between immersion time ratios (to total exposure time) and protective effects were investigated for steel plates, of which the potentials were kept within three ranges of -900 mV ~ $-1,000\text{ mV}$, $-1,000\text{ mV}$ ~ $-1,100\text{ mV}$ and $-1,200\text{ mV}$ with reference to sea-water Ag/AgCl electrode by coupling them to galvanic anodes of Zn , Al and Mg .

Protective effects were calculated from the difference of weight losses between protected plates and unprotected ones.

Results obtained are as follows.

1) The protective effects are 95~98% in all the three potential ranges, if the immersion time ratios are above 95%.

2) The average protective effects are 50~60% if the immersion time ratios are within the range of 40~90%, but the more negative the potentials, the higher the effects.

3) The protective effects are much smaller if the immersion time ratios are below 40%, but in the potentials of -900 mV ~ $-1,000\text{ mV}$ the effects are comparatively higher, and so it is necessary to use other corrosion control associated with cathodic protection especially in these environments.

1. ま え が き

港湾構造物には鋼矢板、鋼管杭等の鉄鋼材が従来からさかんに使用されているが、これらの鋼材は大気、海水および土壌の各層を縦貫しているために、その腐食の程度と様相は多岐にわたっている。従って腐食環境に応じた適正な防食法を併用して全体の寿命の延長を図る必要がある。腐食環境のうち平均干潮面以下の常時電解質に接する部分に対しては、電気防食がほぼ完全に近い防食効果を発揮しうるが、潮の干満によって乾湿状態を繰り返す、いわゆる干満部 (tidal zone) に対する電気防食のみの効果については不明の点が多い。本報告では特に干満部の鋼材の浸漬率、電位と防食効果の関連につき調査した結果を述べる。

2. 試 験 方 法

2.1 試片の組立

これまで海水中の鋼材に対する電気防食試験ではHumble¹⁾が行なったものがあるが、これでは試片の電流密度を一定とした際の防食効果を調査している。通常防食効果の判定には対象物の電位を基準とするので、本試験では試片の電位を一定に保った際の防食効果に重点をおいた。外部電源によって定電位とする方法は装置が複雑となるので、現場的に電流陽極材を十分量試片と組

図 1 試験片組立状態

* 昭和39年10月12日 第11回腐食防食討論会(仙台)にて発表

** 日本防蝕工業株式会社 (東京都千代田区丸の内1の1)

図2 試験片吊下状態

合せて陽極材の電位に近く保持するように計画した。使用した陽極材は Mg(Mg-6 Al-3 Zn 合金, 1.315 in ϕ × 3 m, 1本) Al(Al-2.5 Zn-0.02 In 合金, 40 × 40 × 1,000 mm, 3本) および Zn(Zn-0.1 Cd 合金, 32 × 32 × 600 mm, 4本) である。試片は 50 × 100 × 2 t (mm) の黒皮付軟鋼板を使用し、片面はエポキシ樹脂で被覆し、これをビニルアングルにステンレスボルトで 29 枚連続して取り付け、各試片は 22 mm² ビニル電線にて相互に連結した。Zn の組には不通電の試片を上述のビニルアングルの片面に 29 枚連結して取り付けた。組立後試験片取付用ボルト類にはすべてエポキシ樹脂被覆を施した。この組立状況を図1に示す。Zn, Al, Mg の組を各々以下 A, B, C 組と呼ぶ。以上のごとく組立てたものを 3 組、図2のように取水路に吊り下げ 330 日間放置した。本取水路は瀬戸内海湾に面する某製油所施設の一部で、取水口は護岸より数百 m 湾内に突出しているために、使用した海水は油分の混入のほとんどない清浄海水であった。

2.2 測定

基準電極には海水塩化銀電極を使用し、各組に 2 本当て、潮位 +910 mm および +2,010 mm の位置に取り付け上部までリード線 (0.75 mm² ビニル電線) を引き上げ測定に便とした。通電電流 (発生電流) は同じく上端試片からのリード線 (14 mm² ビニル電線 2 m 長) と陽極からのリード線 (14 mm² ビニル電線 2 m 長) を上部まで引き上げておいて連結しておき、測定時には一たん切り離し、この間に電流計を挿入した。電位は真空管電位差計、電流は精密級電流計により適時測定した。

2.3 試片の腐食生成物除去

試片を水洗後、レスコール 0.5 wt% 添加の 5% H₂SO₄ 液で 10 分間煮沸し、さらに 10% NaOH 液で 10 分間煮

沸後水洗、ワイヤブラシで清掃した後水洗、秤量した。プランケットによると、これらの操作による地金の溶解量は 1 mg/cm² 程度であった。

3. 測定結果

3.1 試片の電位変化

各試片の電位は吊下後各日数経過時において 1 回の潮汐で試片が浸漬しはじめてから、干潮となり露出するまでの間に測定するようにしたが、浸漬時間は潮汐の関係で一定しなかった。1 回の潮汐で試片が連続して浸漬していた時間を横軸にとり、電位は海水塩化銀電極基準として、各経過日数での試片の電位変化をまとめたものを図 3~6 に示す。吊下後約 2 ヶ月間は連続試片のうち

図3 取付け3日後の各組電位変化状況

図4 取付け51日後の各組電位変化状況

図 5 取付け 202 日後の各組電位変化状況

図 6 取付け 330 日後の各組電位変化状況

浸漬時間の少ない上部(+2,010 mm の位置)と浸漬時間の多い下部(+910 mm の位置)の電位, すなわち上下位置による電位の変化に差があり, また 1 回の連続浸漬時間内における電位の変動も大きい, 2 ヶ月以後は上下の位置による電位の差も少なくなり, 連続浸漬時間内における電位の変動も少なくなっている。この結果からみると試片は大体において A 組 $-900 \text{ mV} \sim -1,000 \text{ mV}$, B 組 $-1,000 \text{ mV} \sim -1,100 \text{ mV}$, C 組 $-1,100 \text{ mV} \sim -1,200 \text{ mV}$ の範囲に維持されたと認められる。なお各図の上部()内に不通電試片の電位を記した。これで見ると自然電位は初期 -640 mV , 後期 -680 mV 近辺を示した。

3.2 試片の表面状況

石灰質皮膜の付着状況は A, B, C 組の順に厚く, 粗くなっている。また各組についてみると下部 (± 0) から 1.5 m 近くの部分がもっとも付着量が多く, その上部 1 m 近くは付着量も少なく密着もわるくなり, 錆層と石灰質皮膜が入りまじり鱗片状を呈した。さらにそれ以上

の部分では錆層が多くなり石灰質皮膜の点在がみられた。腐食生成物除去後の試片の表面状態は写真 1~3 に示すごとく石灰質皮膜付着状態と関連し, 三つに区分される。すなわち下部の皮膜付着の多い部分は表面状態もよく, ほとんど腐食も認められないが, 中間部分に移行するにつれ, 細かい孔食状態を呈している。この部分のみを 3 組について比較すると, A, B, C の順にこの傾向が強くなるのが認められた。

写真 1 各潮位での腐食生成物除去後の試片の表面状態

(N: 不通電試片)

写真 2 各潮位での腐食生成物除去後の試片の表面状態

写真 3 各潮位での腐食生成物除去後の試片の表面状態

3.3 試片の皮膜特性

試片引上げ直前リード線をはずし, 不通電後の電位降

図 7 引上げ直前回路を切り離してからの試片の電位減衰状態

下状況を測定してみた。その結果を図 7 に示す。A, B 両組とも上, 下両部の位置による差がなく, 1 時間前後で自然電位となったが, C 組では降下時間が 3 時間程度にのびる。この結果から見ると通常のエレクトロコーティングによる皮膜に比べ性能はきわめて悪い。

3.4 通電電流の経時変化

各組の通電電流の時間的変化をまとめたものを図 8 に示す。この電流は試片の浸漬部分に影響されるので, 比較のため大体同潮位の場合を選び, 浸漬部長さで除して単位浸漬部に対する電流値を求めて比較した。A, B 両組は同程度の減衰を示し, C 組は定常状態で A, B 組の約 20 倍の電流値を示した。約 7 ヶ月目の定常状態での試片の平均電流密度を比較してみると, A, B 両組は約 100 mA/m^2 , C 組は約 2 A/m^2 となる。

図 8 試片の通電電流の時間変化

3.5 試片の浸漬率と防食率

A, B, C 組および不通電試片について求めた減量を各潮位で示すと図 9 のようになる。また試片の全試験時間に対する浸漬時間の合計の百分率すなわち平均の浸漬率と, 不通電試片の減量と防食試片の減量とから算出した防食率との関係で示すと図 10 のようになる。ここで上部約 10 枚は試片裏面のエポキシ樹脂塗膜の剝離により, 一定面積を維持できなかったので同図から除いた。不通電試片の減量は報告されている一般の腐食傾向と類似し

図 9 各潮位での各組腐食減量

図 10 各組試片の浸漬率と防食率の関係

ている。防食効果は浸漬率の低下とともにいずれの組も低下するが, 特に浸漬率 40% 以下では急激な低下を示す。この点を各組について比較してみると, 低下の度合は A 組が最も大きく, C 組が最も小さくなっている。

4. 考 察

浸漬率と通電量についてみると, 防食率が 50~60% を示す部分では次のようになる。浸漬率 95% の場合 1 回の浸漬時間は $12 \text{ hr} \times 0.95 = 11.4 \text{ hr}$ であり, この値と図 8 とから 2 ヶ月目 (初期) と 7 ヶ月目 (後期) の通電量は各々 A, B 両組では $25.5 \sim 38.2 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (初期) と $1.7 \sim 2.28 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (後期), C 組では $51 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (初期) と $25.5 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (後期) になる。また 40% 浸漬率では 1 回の浸漬時間は $12 \text{ hr} \times 0.4 = 4.8 \text{ hr}$ であり, A, B 両組では $14 \sim 16 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (初期) と $0.72 \sim 0.96 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (後期), C 組では $21.5 \text{ A} \cdot \text{hr}$ (初期) と $14 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ (後期) になる。通常エレクトロコーティングを施す場合は $60 \sim 100 \text{ A} \cdot \text{hr/m}^2$ 程度を採用しているが, 本

試験の場合では初期でも最大 $50 \text{ A}\cdot\text{hr}/\text{m}^2$ 程度であり、通電量が少ない。さらに1回の浸漬時間が10時間以下に制限されるので、いずれから見ても良質の皮膜生成の条件には欠けている。特に浸漬率 40% 以下では1回の浸漬時間が5時間以下となるので、通電量以外に大気中にある時間での腐食が支配的となるばかりでなく、石灰質皮膜の付着が過度のものでは、その密着性がよい場合には干潮時の防食性を発揮するが、逆に海水を含んだ湿潤状態を維持する傾向となるため、防食効果低下をきたしたものと考えられる。この点は Humble も指摘しているが、皮膜の性状、引上げ直前に測定した電位減衰状態からもうかがえる。A, B, C 各組のうちでは防食電位に近い A 組が浸漬率にあまり影響なく平均した防食効果をあげている点は興味がある。これはこの種の乾、湿を繰り返す部分に対しては高電流密度を一時に与えるよりも、むしろ低電流密度を繰り返し与える方がよいことを示しているものと思われる。また工場地帯の近くの海水は本試験に使用した海水と異なり相当の油分を含んでいる場合が多い。油分は鋼材表面特に干満潮面に多く付着して、干潮時大気中にある面の腐食を防止する効果を発揮する。従ってこの作用を考慮すれば本試験程度の電位変化を対象面に与えれば、防食効果は 50~60% をさらに上回ることが考えられる。事実このような環境での試験では 70% 以上の防食率を示しており、Ambler & Bain²⁾ も油分の影響を相当大きく見ている。本試験の結果は油分の影響のない場合であるが、上述のごとく電気防食適用分野からみて、この種の環境は条件のわるい所

といえる。

5. 総 括

干満部において浸漬時の電位を海水塩化銀電極基準で $-900 \text{ mV} \sim -1,000 \text{ mV}$, $-1,000 \text{ mV} \sim -1,100 \text{ mV}$, $-1,200 \text{ mV}$ 近辺に保った場合の黒皮付軟鋼板の防食効果を調査した結果

1) 浸漬率が 95% 付近では常時浸漬部と同程度に 95~98% の防食効果をあげる。

2) 浸漬率が 40~90% の範囲では $-1,200 \text{ mV}$ 近辺のものが防食効果はやや高いが、3組とも大差なく 50~60% の防食効果を示した。

3) 浸漬率 40% 以下ではいずれの場合も防食効果は急激に低下するが、その内では A 組 ($-900 \text{ mV} \sim -1,000 \text{ mV}$) のものが低下の度合いが少なく表面状態も良好であった。

4) 従ってこの種の環境では防食電位近くに対象面の電位を保持するのが効果的、かつ経済的である。

5) 特に浸漬率 40% 以下の部分には電気防食とこれ以外の防食法を併用することが望ましい。

終りに本試験場所を貸与下された出光興産株式会社並びに同社関係各位、本発表をご許可下された弊社花田常務、有益なるご指導をたまわった金属材料技術研究所小林豊治室長、および本測定にご協力願った各位に厚くお礼申し上げます。
(昭和 40 年 3 月 8 日受理)

参 考 文 献

- 1) H. A. Humble: *Corrosion*, 5, 292 (1949)
- 2) H. R. Ambler & A. A. J. Bain: *J. Appl. Chem.*, 5, 437 (1955)