海水中における電気防食の難易に対する鋼組成の影響*

松島 巖** 金指 元計** 玉田 明宏**

Influence of Steel Composition on the Effectiveness
of Cathodic Protection in Marine EnvironmentIwao Matsushima**, Motokazu Kanasashi**
and Akihiro Tamada**

Low-alloy steels show more noble corrosion potentials than carbon steel in sea water and require more current to be cathodically polarized to a given potential. When coupled to an insufficient galvanic anode, a low-alloy steel is polarized less but gives a better protection efficiency. A low-alloy steel has an advantage over carbon steel at a position far from anode or where fluctuation of the environment tends to produce incomplete cathodic protection conditions. The phenomenon is explained by electrochemical considerations.

1 緒 言

低合金耐海水鋼は炭素鋼に比べ飛沫帯における耐食性は著しくすぐれているが、海水中での耐食性の優位性は飛沫帯におけるほど大きくはない。したがって耐海水鋼の用途や環境条件によっては、塗装や電気防食を併用することがある。これらの防食法を併用する場合、耐海水鋼がどのような挙動を示すかは、耐海水鋼の経済的效果に関連して興味ある問題である。

一般に低合金鋼は炭素鋼よりも海水中で貴な腐食電位を示す。このことは耐海水鋼など低合金鋼に電気防食を施して、その電位を防食電位まで下げるうえで不利ではないかとの疑問を提起する。

本研究はこの問題を解明するために行なわれたもので、カソード分極挙動、防食電流を間欠的に流したときの挙動、防食条件下における実験室および海洋環境での腐食量などに基づいて、低合金鋼が電気防食上有利であることを結論づけたものである。

2 実験方法

実験に用いた鋼は試験的に実験室で溶解、圧延した1～3%のクロムを含む低合金鋼、市販の耐海水鋼(Cu-Cr-Al系)および炭素鋼で、その化学組成はTable 1に

示すとおりである。電位測定、分極など電気化学的実験に用いた試験片は30×10×4mmで、アノード分極の測定には一面(30×10mm)を残してエポキシ樹脂でシールした。実験室での腐食試験には50×50×4mm、海水暴露には150×100×5mmの試験片を用いた。

実験室における諸実験には25℃または室温の3%食塩水を用い、海水暴露は千葉県千倉港で行なった。

電気防食の実務においては構造物の電位は陽極取付位置からの距離が大きくなるにしたがって次第に貴となり(分極値が小さくなる)、防食が不完全となる可能性を生じる。この状態をモデル化するために、適当な大きさの抵抗を介して亜鉛の流電陽極を取り付けた。実験室では25×20×1mmの亜鉛板を試験片と向い合わせて入れ、腐食液の外ヘリード線を導いて抵抗を取り付けた。海洋における実験の場合は20mmφ×50mmの心金入り亜鉛棒の心金の一端を試験片に絶縁して固定し、他端は抵抗を介して試験片と電気的に接触させ、抵抗は塩化ビニル管内に封入して海水による損傷を防いだ。

3 実験結果と考察

3・1 腐食電位とカソード分極曲線

試験片を10%硫酸で2分間エッチし、静止した空気開放3%食塩水に入れ電位を測定すると、約100時間ではほぼ定常的な値となる。それらの値をTable 2に示した。合金元素(クロム)が増すにつれて、定常電位が貴になる傾向は明らかで、3%Crの鋼3, 4は炭素鋼に比

* 第17回腐食防食討論会(昭和45年10月17日、尼崎)において一部講演

** 日本鋼管(株)技術研究所(川崎市川崎区南渡田町1-1)
Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.
(Minamiwatarida, Kawasaki, 210 Japan)

Table 1 Chemical composition of steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	Nb
1	0.10	0.44	0.58	0.071	0.020	0.36	1.19	0.58	—
2	0.11	0.38	0.60	0.059	0.018	0.35	2.11	0.65	—
3	0.11	0.41	0.54	0.068	0.022	0.38	3.11	0.66	—
4	0.11	0.41	0.51	0.086	0.022	0.38	3.15	—	—
Marine steel*	0.12	0.32	0.82	0.016	0.021	0.36	0.52	0.42	0.01
Carbon steel	0.17	0.01	0.47	0.017	0.022	0.02	—	—	—

* NK Marine 50, Trademark of Nippon Kokan K.K., Tokyo Japan

Table 2 Corrosion potentials of steels in 3% NaCl, 25°C, air-open.

Steel	Potential, mV vs. SCE	
	10 min	100 hr
1	-620	-685
2	-610	-650
3	-600	-635
4	-605	-635
Marine steel	-650	-700
Carbon steel	-720	-735

Fig. 1 Galvanostatic polarization curves of steel 4 and carbon steel in 3% NaCl at 25°C.

べて 100 mV も貴となっている。耐海水鋼の合金元素量はこれほど大きくなく、電位の差も 30 mV 程度である。

一般に鋼の防食電位は硫酸銅電極に対し -850 mV (飽和カロメル電極で -780 mV) であるが、これが鋼の種類によらず一定であれば、100 mV も分極値を増さなければならぬことは不利であるとの印象を与える。

鋼 4 を非常に貴な電位を示す鋼の代表として選び、25°C 空気開放 3% 食塩水中で注意深く定電流カソード分極曲線を求めた。結果を Fig. 1 に示す。電流値が酸素拡散電流である $15 \sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達するまでは、同一電流に対する電位は明らかに鋼 4 の方が炭素鋼よりも貴である。拡散限界電流付近では二つの曲線は重なり、同一電流に対し同じ電位となる。さらに電流が大きくなると水素発生電流が顕著となるが、この部分における同一電流に対する電位は再び鋼 4 の方がやや貴となる。しかしその差は 50 mV 程度と小さい。

Fig. 2 Potential change of steel 4 and carbon steel when discontinuously polarized at $64.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in 3% NaCl at 25°C. A cycle consists of 2 minutes polarization followed by potential decay to -800 mV (SCE).

Specimen: $30 \times 15 \times 4 \text{ mm}$

3・2 定電氣量分極による挙動の比較

$30 \times 15 \times 4 \text{ mm}$ の試験片を用い、25°C の 3% NaCl 中で鋼 4 および炭素鋼を $64.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 2 分間分極し、

Table 3 Corrosion of steels under cathodic protection in 3% NaCl at 25°C.

Specimen size: Steel 50×50×4 mm

Zinc 25×20×1 mm

Test period: 3 weeks

Steel	Resistor (Ω)	Weight loss (mg)		Potential (mV, SCE)	Protection efficiency (%)
		Steel	Zinc		
Carbon	470	23	300	-860	88
4	470	4	314	-850	98
Carbon	1500	118	126	-760	41
4	1500	58	154	-650	71

次いで電流を切って電位がほぼ防食電位に当たる -800 mV(SCE) まで減衰するのを待ち、再び $64.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で2分間分極させるという操作をくり返した。この方法は電気防食の一つの方法として Heuge らが提唱し^{1,2)}、Horvath らが汚染海水中での電気防食の研究³⁾に応用したもので、電気防食実施の難易の判定法の一つとなる。

結果を Fig. 2 に示す。エッチ後空気開放 3% NaCl 中ではほぼ定常電位となった試験片に上記電流を与えると、電位は急激に卑となって2分後には炭素鋼は $-1,100$ mV(SCE)、鋼4は $-1,050$ mV(SCE) となる。電流を切ると電位は最初は急速に、次第に速度を落しながら貴に向い、炭素鋼は93秒、鋼4は39秒で -800 mV に至る。電流保持時間が5分間になると -800 mV になるのに要する時間はそれぞれ96秒、42秒とやや長くなる。

このように防食電位が両鋼で同一であると仮定する限り、鋼4は到達電位、減衰時間とも不利である。しかし同じ電位での腐食速度が同一であるとは限らず、同一電位まで分極しなければならないという理由もない。そこで実地に腐食試験を実施した。

3.3 実験室腐食試験

鋼4と炭素鋼について2で述べた方法により抵抗を介して亜鉛板を接続したときの電位と腐食量および陽極の消費量を求めた。結果を Table 3 に示す。470 Ω の抵抗を用いた場合、両鋼とも完全防食電位領域にあり、腐食減量はきわめて小さい。腐食減量は鋼4の方が数字上小さいが、絶対値が小さいので特に問題としない。

抵抗が1,500 Ω になると炭素鋼は防食電位よりもやや貴な -760 mV(SCE)、鋼4では非常に貴な -650 mV(SCE) となり、いずれも完全には防食されない。このような条件下では鋼4の方が腐食が大きいことが予想されるが事実はその逆で、鋼4の方が腐食の絶対値は小さく防食率は高く、はるかによく防食されている。

他方、亜鉛の消費量は鋼4の方が大きい。これは同一溶存酸素濃度の溶液中で鋼4の方が良く防食されたことを考えると当然の結果である。鋼4-亜鉛、炭素鋼-亜鉛の

Fig. 3 Potentiokinetic anodic polarization curves in deaerated 3% NaCl at 25°C. **Fig. 4** Potentiokinetic anodic polarization curves in aerated 3% NaCl at 25°C.

組合せについて腐食を当量に換算すると、前者では $58/28 + 154/33 = 6.8$ mg equiv., 後者では $118/28 + 126/33 = 8.0$ mg equiv. となり、前者において小さく鋼自体の耐食性の寄与が現われている。

以上の結果は電気防食が不完全な部位で、低合金鋼が有利であることを示している。

3.4 電気化学的考察

前項の結果を説明するには、低合金鋼および炭素鋼の分極挙動の差を把握する必要がある。鋼4および炭素鋼のアノード分極曲線をFig. 3およびFig. 4に示す。脱気溶液中では鋼種間の分極挙動はほぼ同一である。他方Fig. 4に示した空気開放時の曲線は鋼種によってかなり異なるがTafel勾配はあまり変わらず、炭素鋼のそれからほぼ平行移動している。アノードの開路電位は少量の合金元素の存在によってあまり異ならないから(Fig. 3参照)、低合金鋼は酸素の存在によって見かけ上の交換電流密度が小さくなったと解釈できる。

Fig. 5は上記の結論にしたがって低合金鋼および炭素鋼の内部アノード分極曲線を(1),(2)に、Fig. 1の外部カソード分極曲線を(4),(5)にそれぞれ模式に示している。また(3)は亜鉛のアノード分極曲線である。直線(3)と曲線(4),(5)との交点Aは亜鉛と鋼を短絡さ

Fig. 5 Electrochemical explanation of the test results.

せたときの系の電位と電流を示している。1,500Ωの抵抗を介して亜鉛と鋼を接したときには、 IR dropのために鋼と亜鉛の電位は異なり、低合金鋼ではそれぞれB点とD点、炭素鋼ではそれぞれC点とE点に対応する電位となる。Table 3に示した鋼の電位はBおよびC点を反映して鋼4の方が貴である。このときの鋼の腐食電流は低合金鋼ではF点、炭素鋼ではG点であり、低合金鋼の方が電位が貴であるにもかかわらず腐食は小さいことが説明される。

他方亜鉛の消耗は低合金鋼および炭素鋼に対しそれぞれD、E点で示され、前者の方が大きいことはTable 3の実測値と一致している。

抵抗が470Ωと小さいときの腐食電位は、亜鉛と短絡したときの電位とあまり変わらずA点は付近にあり、腐食は事実上ゼロで亜鉛の消耗量もほぼ等しい。

3・5 耐海水鋼の実地試験

これまでの結果は、合金元素の影響を明確に把握するため、比較的添加量の多い鋼4について求めたものであった。その結果、低合金鋼の挙動についての一般的傾向がわかったので、より少量の合金元素を含む市販の耐海水鋼について定量的なデータを得るために、海洋において6ヵ月の試験を行なった。試験期間は通常の海水暴露試験に比べて短いですが、電気防食においては経時的な腐食速度の変化は無防食の鋼の場合ほど重要ではなく、むしろ亜鉛陽極の消耗や表面の不活性化によって実験の本質が失われるのを防ぐために6ヵ月で打切った。

結果をTable 4に示す。海洋における亜鉛の効果は実験室の場合に比べて小さく、1,500Ωの抵抗を用いるとほとんど防食効果は得られず、実験室ではほぼ完全防食を与える400Ωの場合に本研究で対象となる不完全防食を得た。Table 4の結果は実質的にはTable 3に示した鋼4についての実験室試験結果と同じ傾向を示してお

Table 4 Corrosion of steels under cathodic protection in sea water.

Specimen size: Steel 150×100×5 mm

Zinc 20 (diam.)×50

Test period: 6 months

Steel	Resistor (Ω)	Weight loss* (g)	Protection efficiency (%)	Deepest pit (mm)
Carbon	∞	37.4	0	0.45
Marine	∞	21.8	0	0.35
Carbon	0	0.4	99	0
Marine	0	0.4	98	0
Carbon	150	7.2	81	0.11
Marine	150	5.9 (1 spec.)	73	0.13
Carbon	400	28.1	25	0.36
Marine	400	13.9	36	0.22

* Average of 2 specimens

り、400Ωを用いた不完全防食下では耐海水鋼の方が腐食の絶対値、防食率とも良好となっている。

4 結 論

1) 低合金鋼のアノード分極曲線は炭素鋼に比べTafel 勾配はほぼ等しく、同じ電位における電流が小さくなる方向に平行移動している。したがって同一酸素濃度に対し低合金鋼の方が貴な電位を示す。

2) 少量の合金元素の添加によってアノードの開路電位は大きく変わるとは考えられず、したがって防食電位もほぼ同じである。

3) 完全防食を施すかぎり、低合金鋼、炭素鋼の間に実質的な挙動の差はない。同じ電流を与えて防食する場合の到達電位は低合金鋼の方が貴である。

4) 不完全な防食領域では同じ防食条件に対し低合金鋼の方が貴な電位を示すが、腐食の絶対値は小さく、防食率は大きい。しかし陽極の消耗は前者の方が大きい。

5) 以上を総合すると陽極から遠い位置や環境の変動によって防食が不完全となる条件下では、耐海水鋼など低合金鋼は有利であることがわかる。

(昭和48年5月15日受理)

文 献

- 1) B. Heuzé: Proc. 1st International Congress on Metallic Corrosion, 1959 (Publ. 1961) p. 394, Butterworth, London.
- 2) W.G. Baekmann: Werks. Korr., 15, 201 (1964).
- 3) J. Horvath, L. Hackl & F. Marta: Proc. 3rd International Congress on Metallic Corrosion, 1966 (Publ. 1968) p. 511 (English edition), Moscow.