

腐蝕電流の新測定装置

New Measuring Apparatus for Corrosion Current

北川 公* 世良 澄子**
Hiroshi Kitagawa Sumiko Sera

内容梗概

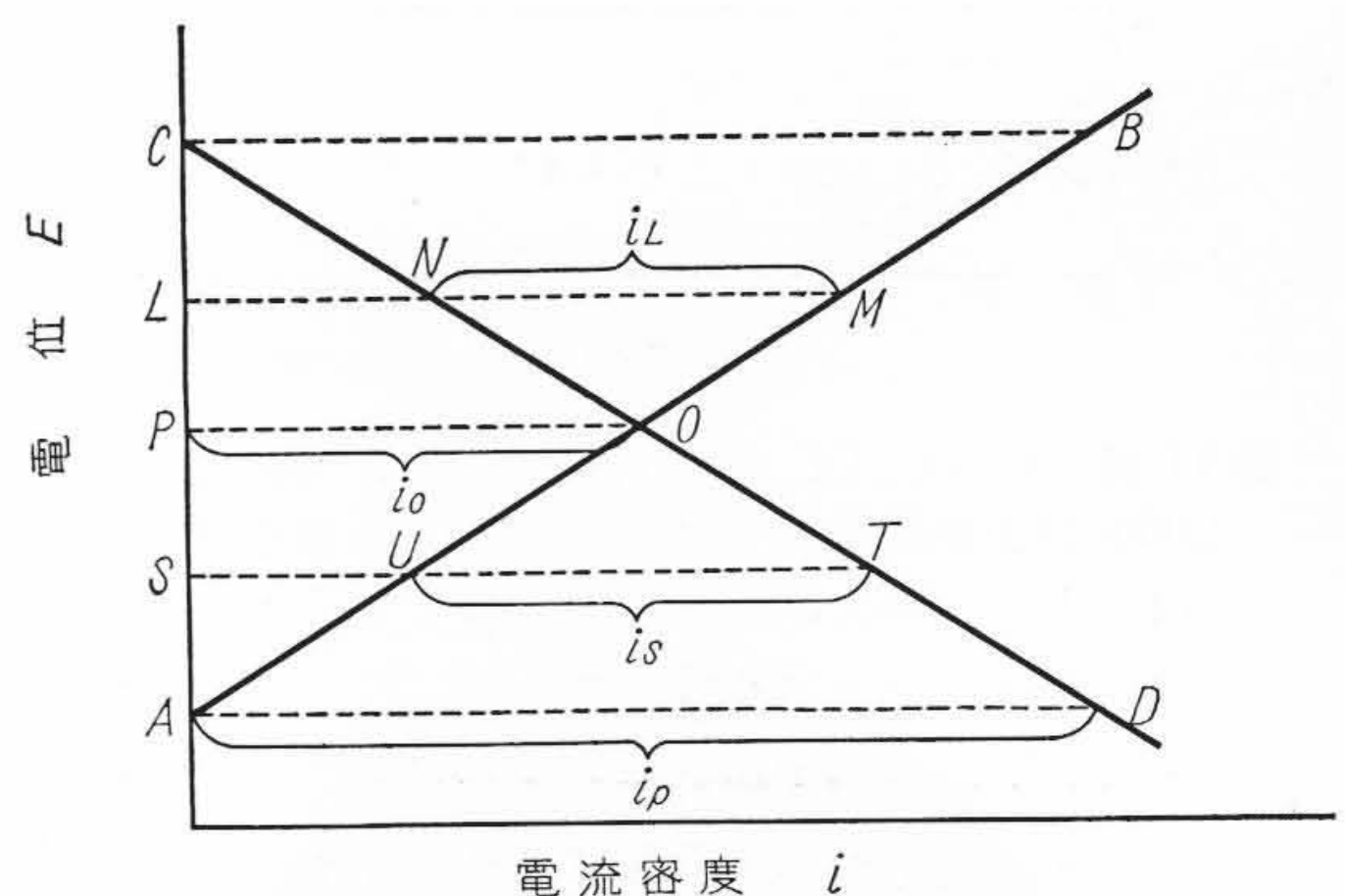
金属の腐蝕は、湿った環境にある場合、主として電気化学的に進行するもので、金属表面の局所的な電位差の存在により、その間に電流が流れて腐蝕されるものであるが、腐蝕速度を支配する因子として局部電位差の大きさのほかに、腐蝕電流の流れを阻止するいわゆる分極がある。最近はこれらを測定するため、各方面でその測定法の研究が行われているが著者らは基準電極および増幅回路に工夫をこらしポーラログラフ装置を用いる方法、さらにこれを簡単にかつ迅速にするため、XYレコーダを使用する装置を案出して、金属の腐蝕速度測定を容易に判定する方法を見出した。この測定法についての要点を述べた。

1. 緒言

水溶液中での金属の腐蝕現象は局部電池の作用による電気化学反応であり、金属表面の局所的な電位差の存在がその駆動力となつている。電位差を生ずる原因としては、異種金属の接触による場合のみでなく、金属表面の不均一性および金属溶液界面の不均一性によるものであると考えられている。腐蝕現象はこのように金属面の局所的な電位差の存在により局部電池を形成し、電流が流れることにより生ずるものであるが、腐蝕速度はこの電位差の大きさのほかに、もう一つの因子として、この腐蝕電流の流れを阻止するものすなわち分極を考慮しなければならない。したがって金属の腐蝕について詳細を知るためにはまず局部的アノードおよびカソードのおのおのにつき、その開路電位および分極特性を知る必要がある。最近このような意図で腐蝕金属の分極特性の測定が多く行われるようになり、その測定方法についてはいくつかの報告がある。たとえばパルスポーラライザー法⁽¹⁾⁽²⁾あるいはインタラプター法⁽³⁾などがあり、また入力抵抗のかなり大きいポテンシオメータを実験回路に挿入して電極電位を測定する方法が用いられ、局部アノードおよびカソードを分離しうる場合⁽⁴⁾⁽⁵⁾あるいは分離し得ない場合^{(6)~(11)}について多くの報告がある。著者らはポーラログラフ装置を用いた方法を考案し、さらに入力インピーダンスの非常に高い直流増幅器を用いて分極曲線をXYレコーダに記録させるごとき、迅速、かつ簡単な方法を案出したのでこれについて報告する。

2. 腐蝕の局部電池作用の概念⁽⁶⁾

溶液中の金属の腐蝕現象の本質が局部電池の構成に基づく電気化学的過程であつて、局部電池において金属原子が電子を失つてイオンとなる場所を“アノード”とい

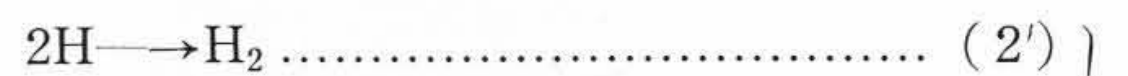


第1図 局部電池のモデル的説明図

い、その電子を受けとる場所を“カソード”といつている。そしてそれぞれの場所で起る反応をアノード反応、カソード反応といつている。ここで鉄の腐蝕反応を例にとれば、局部アノードでは鉄の溶解反応



局部カソードでは水素イオンの放電反応



あるいは $2\text{H} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots (2'')$

が起つており、(1)(2)の組合せ反応として腐蝕が進行する。このアノード反応およびカソード反応の分極特性をそれぞれシエマティックに図示して第1図のようにAOBおよびCOD曲線で表わすものとする。ここにAおよびCはそれぞれ局部アノードおよびカソード反応の平衡電位に相当する。二つの曲線の交点Oは自然電極電位Pおよび自然腐蝕電流*i*₀を表わし、この点で(1)の反応に相当する鉄の溶解電流と(2)の反応に相当するH⁺の放電電流が等しくなつている。したがって自然電極電位Pにおける*i*_{Fe}または*i*_Hのいずれかを実測すればO点を求めることができる。たとえばこのためには腐蝕されて出てくるFeの量を測定して*i*_{Fe}を求

* 日立製作所中央研究所 理博

** 日立製作所中央研究所

めることができるが、電気化学的には補助電極を用いて外部より試片に陽極電流を通じて L まで陽分極すれば、自然腐蝕時におけるバランスは破れて $i_{Fe} > i_H$ となり、この電流の差 ($i_L = i_{Fe} - i_H$) を外部陽極電流 i_L として、メータで観測することができ、したがって溶解電流を実測すればアノード分極曲線 AB 上の M 点が定まり、これから i_L を引けば CD 上の N 点が得られる。順次、同様な操作を繰り返すことにより OB , OC を求めることができ、同様に試片に陰極電流を通じ、 S まで陰分極した場合には $i_H > i_{Fe}$ となり、その差引きが外部陰極電流 i_s に相当することになるから ($i_s = i_H - i_{Fe}$) 実測した溶解電流より、 AB 上の U 点が定まり、これに i_s を加えると CD 上の T 点が得られる。このようにして AO , OD が求められ局部電池分極曲線が得られる。

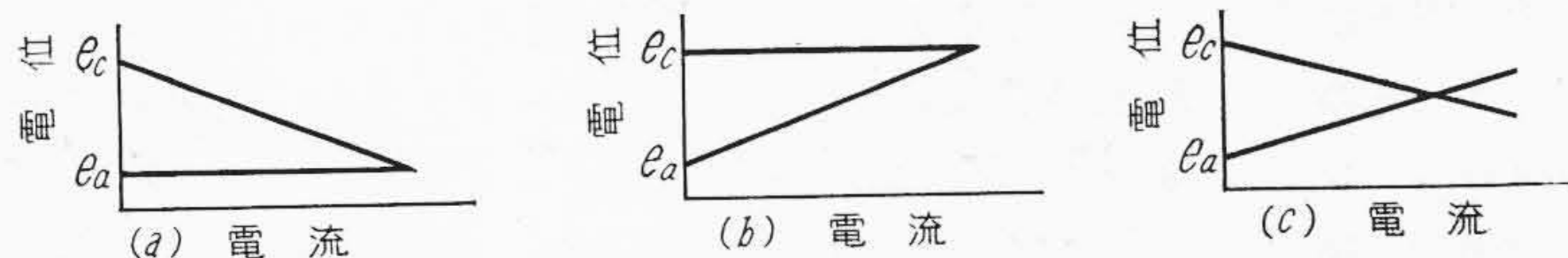
試片を局部アノードの平衡電位 A に等しくなるまで陰分極してやれば、 i_{Fe} は零となり、この時の陰極電流がいわゆる防蝕電流 i_p である。

3. 腐蝕反応速度

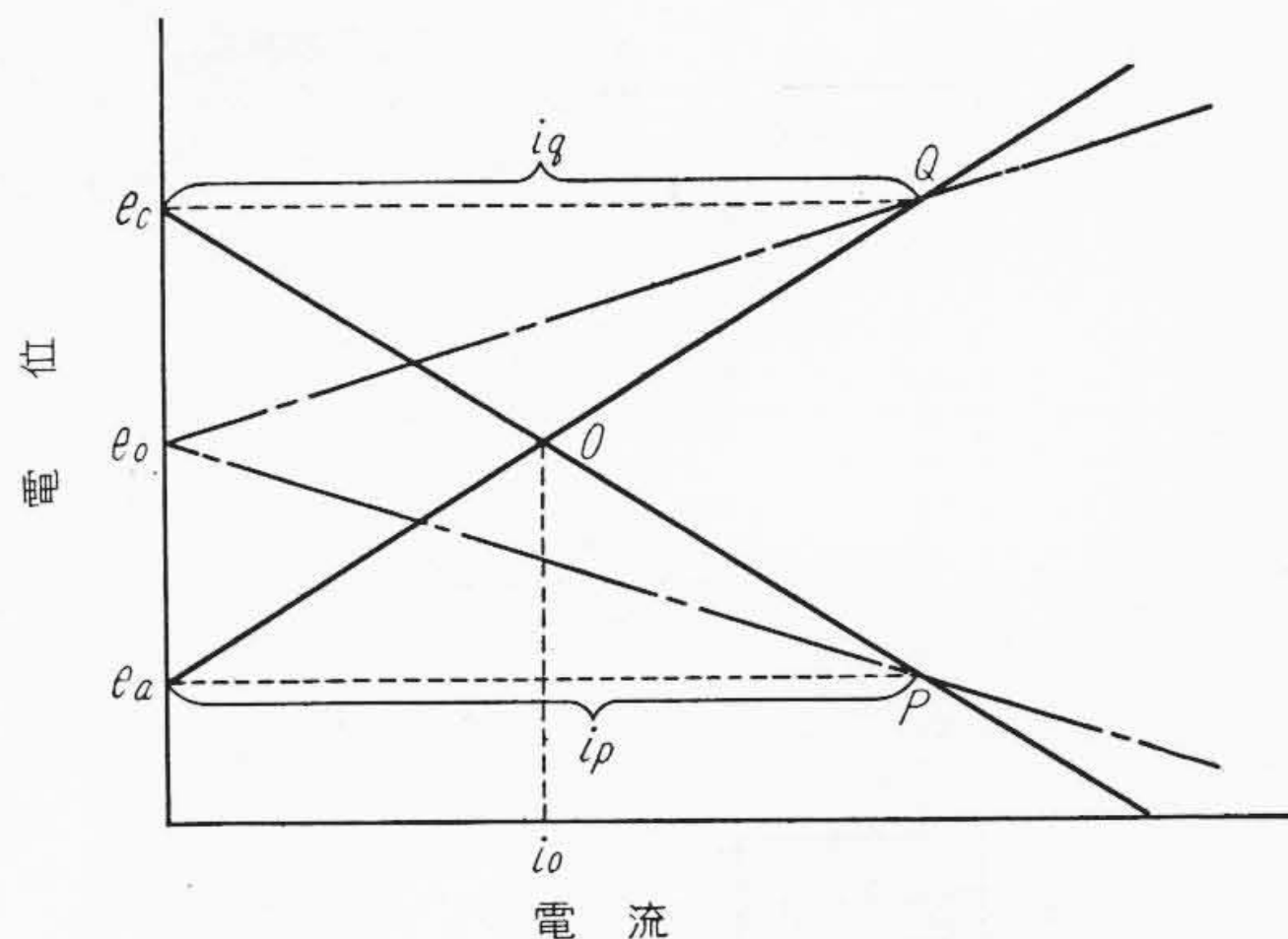
腐蝕反応の機構を明らかにするという事は“アノード反応”が全体の速さを律しているのか、“カソード反応”が律しているかを明らかにすることで、いわゆる律速段階にある反応抵抗を見出すことである。その大きさは電気化学反応においてはある電流を流すのに平衡電位からどれだけの「ずれ」すなわち「分極」を生ずるかということによって表わすことができる。これは Evans 氏⁽¹²⁾らにより次のような図式的表現が行われている。(第2図参照)

すなわち局部電池のアノード平衡電位を e_a , カソード平衡電位を e_c とすれば、(a) のようにカソードの反応が反応速度を支配している場合これを“カソードコントロール”といい、(b) のようにアノードの反応が律速的な場合は“アノードコントロール”, (c) のように両反応ともに分極を生ずる場合は“ミックスドコントロール”という。一般に電気化学反応において分極を生ずる原因としては、通常次の三つの場合があげられる。

- (1) 活性化分極……金属表面における化学反応自体に遅滞を生ずるような原因のある場合
- (2) 濃度分極……反応物または反応生成物の補給、排除に遅滞を生ずる場合
- (3) 抵抗分極……溶液側または金属面上に抵抗被膜の生成する場合である。



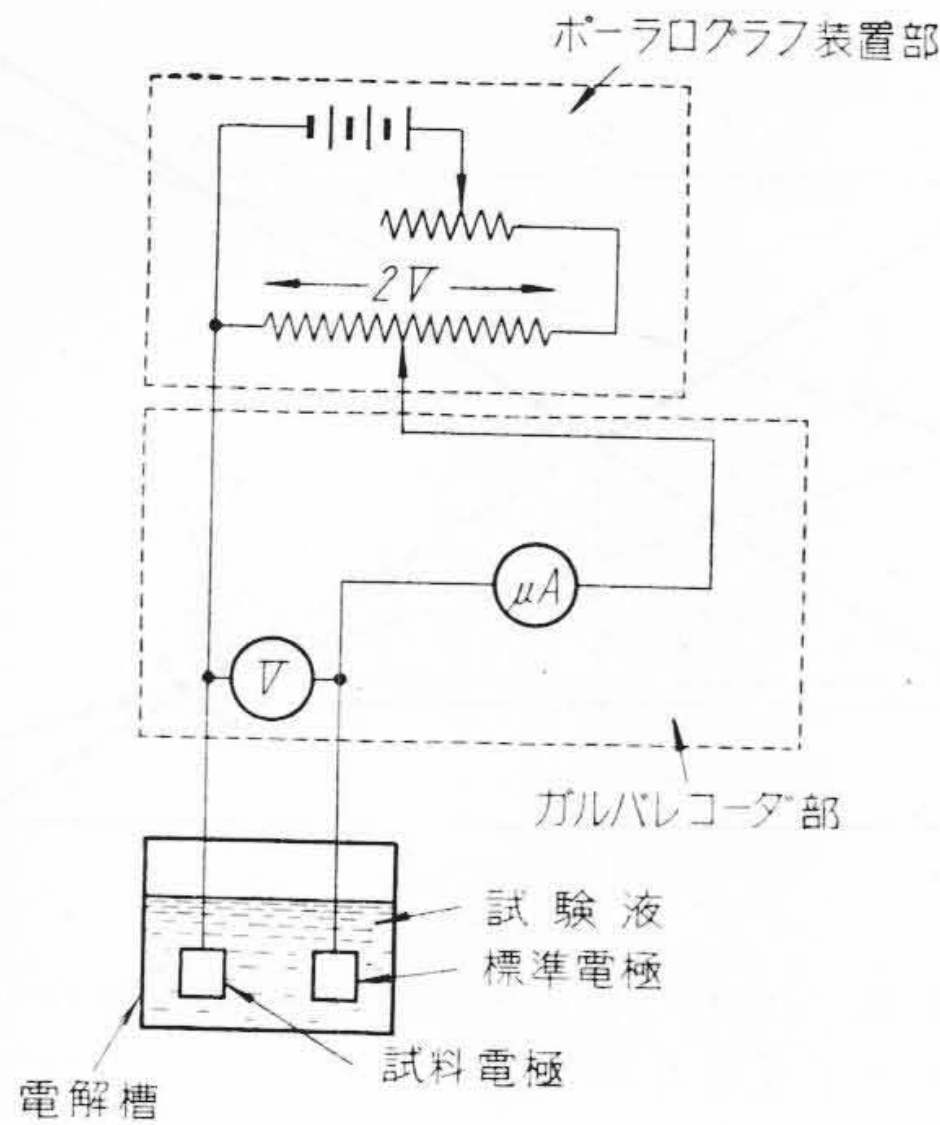
第2図 律速段階説明図



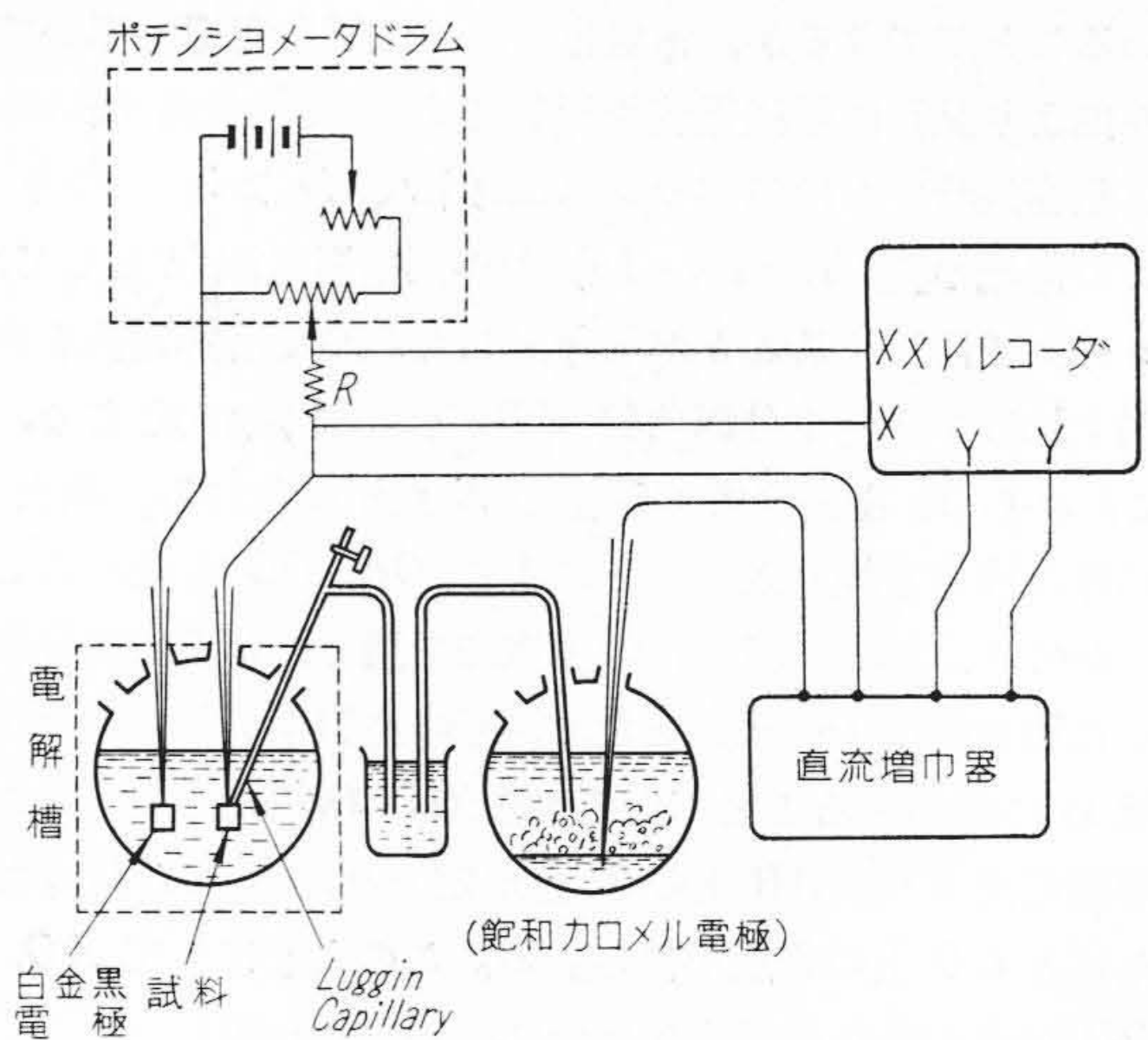
第3図 アノード分極, カソード分極のシエマティックな関係図

分極を生ずる場合にはこれら三つの要素が多少とも入ってくるけれども、いずれかの分極が支配的である場合が多い。鉄の溶解の時を例にとつて考えれば、その律速過程は環境条件によつて一定でないが、一般に酸素が存在する場合は“カソードコントロール”で、溶液が強酸性の場合は前に示した $2H \rightarrow H_2$ の反応が律速的であるが、微酸性、中性、アルカリ性になると、 $2H + \frac{1}{2}O \rightarrow H_2O$ の反応が律速的である。この場合反応自体が非常に速いから酸素の電極面への拡散が律速的になり、濃度分極が支配的である。酸性域のある P_H の領域では上の両反応の速さが競り合うような状態も起り得る。しかし、一般には局部アノード、局部カソードが分離してなく、同一金属面上に共存しているわけであるが、このような場合には第3図に示すように曲線上に電位の屈折点 P, Q 点ができる。この屈折点がそれぞれ局部アノード、局部カソードの開路電位 e_a, e_c に相当するものと解釈し、 P, Q 点における電流値をそれぞれ i_p, i_q とすれば、図式的に腐蝕電流 $i_0 = \frac{i_p \cdot i_q}{i_p + i_q}$ なる関係が求められるから、自然電極電位における電流値を実測しなくとも i_0 を計算によつて、求めることができる。曲線上の P, Q 点において折点があられる理由については多くの人によつて色々に説明されているが、Brown, Mears 氏⁽⁶⁾らは P, Q 点でカソードおよびアノード面積が急激に増大するものと考えており、Mc Dorman 氏⁽⁷⁾は“アノード”“カソード”共存試片をそれぞれ陰または陽に分極してゆく際に e_c または e_a なる電位まで分極されて始めて局部カソードまたはアノードそれぞれ単独の場合の分極曲線と一致してくることによつて折点が生ずるものとしている。

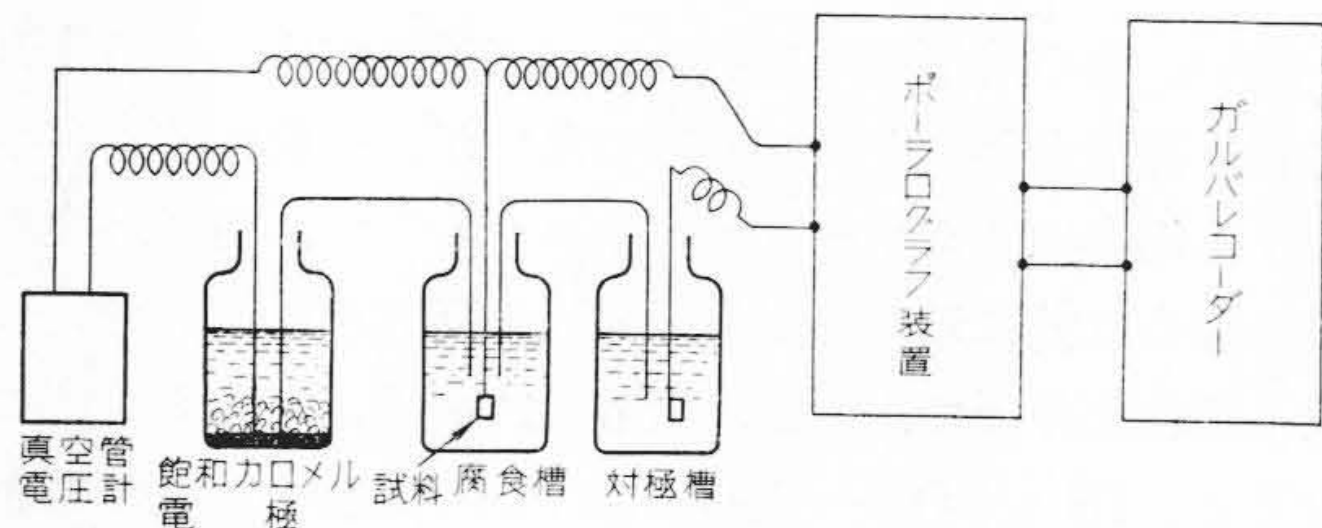
以上のようなシエマティックな関係図が試料の分極電位を測定することにより上記説明のように求めうるわけで、それよりその腐蝕性を論ずることができる。



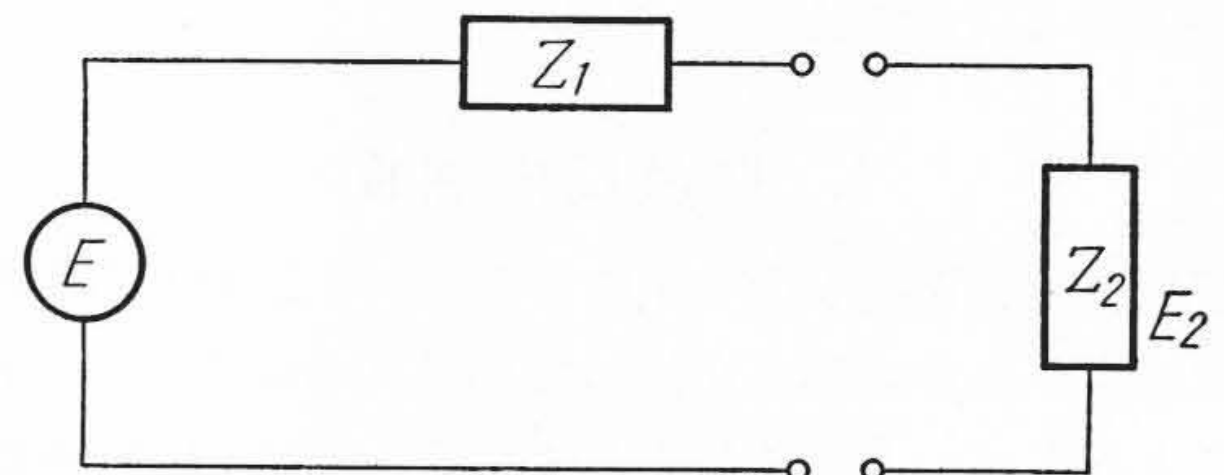
第4図 ポーログラフ的測定原理図



第6図 XYレコーダによる測定装置および回路



第5図 ポーログラフ的測定回路図



第7図 起電力測定の等価回路

4. 分極電位測定

著者らは次のような測定方法を考案した。

4.1 ポーログラフ的測定

本測定の原理は第4図に示すようにまずポーログラムの電圧ドラムの両端電位差が正確に2Vになるよう標準電池とガルバレコーダで調整し、測定金属を一つの極とし、他方の極には白金黒水素電極を用いてその間の電位差をまずコンペンセイトするよう、ポーログラフ装置の陽陰加電圧装置によつて電圧ドラムの端子電位を変える。すなわちアノード分極の測定の場合は、試料をわずかに陰極にした状態にしてカソード分極のわずかとアノード分極を通常のように測定するようにし、カソード分極測定の場合はこの逆でアノード分極のわずかとカソード分極を測定できるようにし、これと同時に試料電極を基準電極“飽和カロメル電極”に照合し、その間の電位差を測定できるようにしたものである。ただしこの場合ガルバレコーダは感度の関係から 10Ω の抵抗の電位降下による電圧計的使用によつて電流値の測定を行つた。その感度は記録紙1mm幅当り $2\mu A$ または $4\mu A$ (ガルバレコーダの電圧計感度は1mm幅当りそれぞれ $0.002 \times 10\text{mV}$ および $0.004 \times 10\text{mV}$) である。第5図に測定配線図

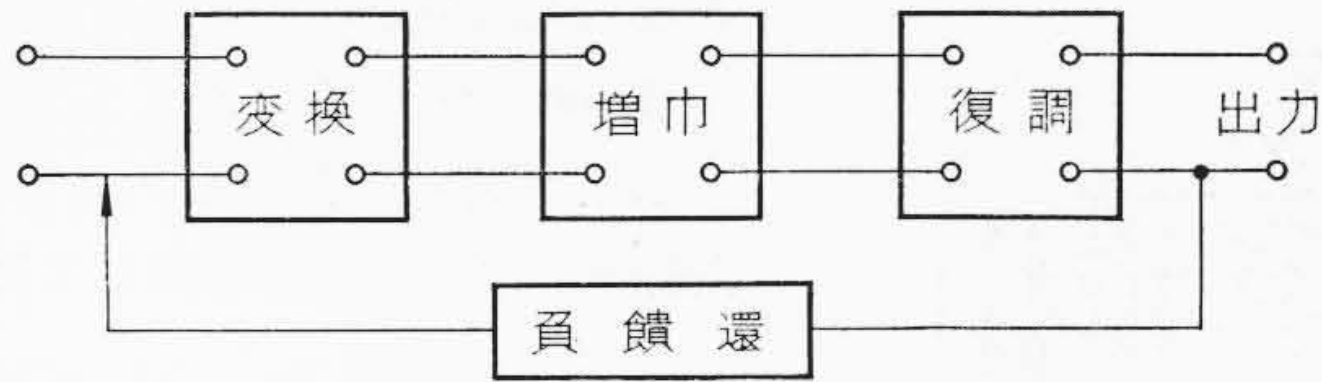
を示す。

しかしこの方法はガルバレコーダのほかに真空管電圧計を用いて電極電位を測定することになり、比較的複雑になるのでさらに測定を簡単に迅速に行うためXYレコーダ法を考案し使用した。

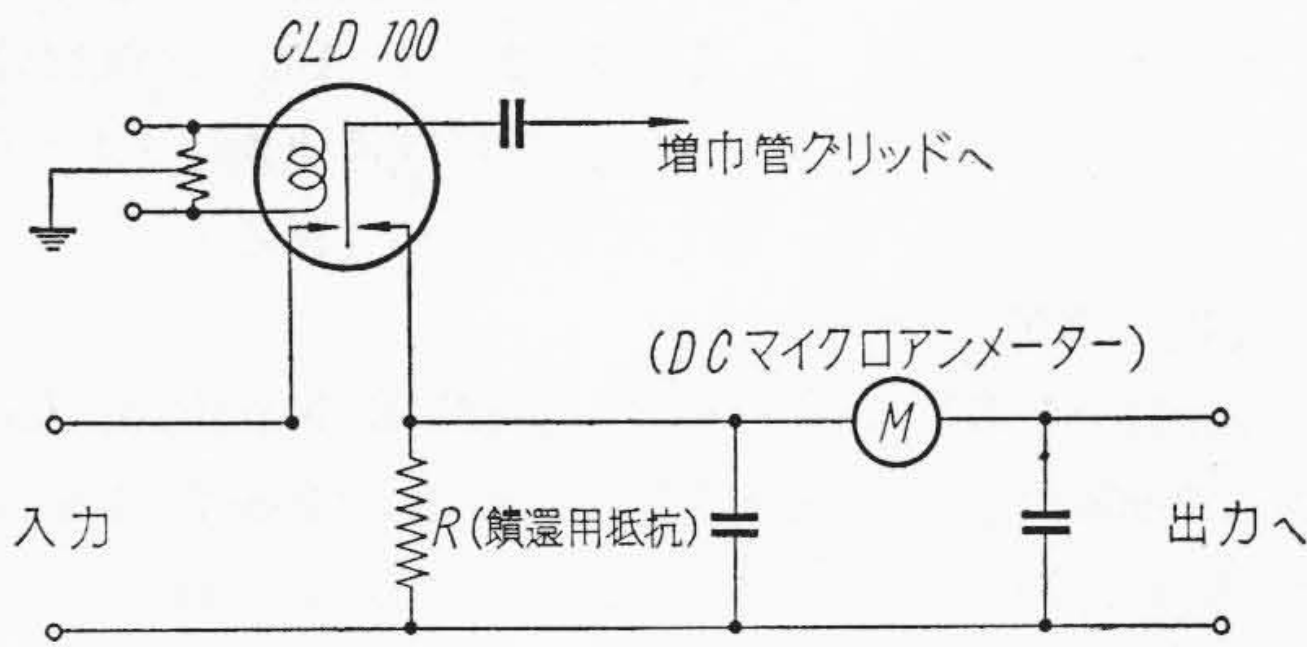
4.2 XYレコーダによる測定

測定回路は第6図に示すとおり、測定しようとする金属を一つの極に、対極には白金黒電極に H_2 または O_2 を常に食わせているものを使用して一対のCellとし、ポテンシオメータドラムにより両極間に徐々に電圧を加え、同時に飽和カロメル電極を基準にした試料電極のアノードおよびカソード分極電位を直流増幅器を用いてXYレコーダに記録測定を行うものである。しかし、ここで測定器を動作するためには何らかの電気的入力が必要であるので測定器の入力側からみた入力インピーダンスが考えられる。すなわち電極電位測定の等価回路を図示すれば第7図のようになる。図中、ⓐは基準電極—被測定電極間の電位差を起電力として示したもので、 Z_1 は内部抵抗を一般にインピーダンスとして表わしたもので、 Z_2 は測定器の入力インピーダンスである。

この場合、使用する基準電極に電流が流れると、それ自体分極を起し、電極電位測定に影響を及ぼすので測定



第 8 図 変換型直流増幅器のブロックダイアグラム

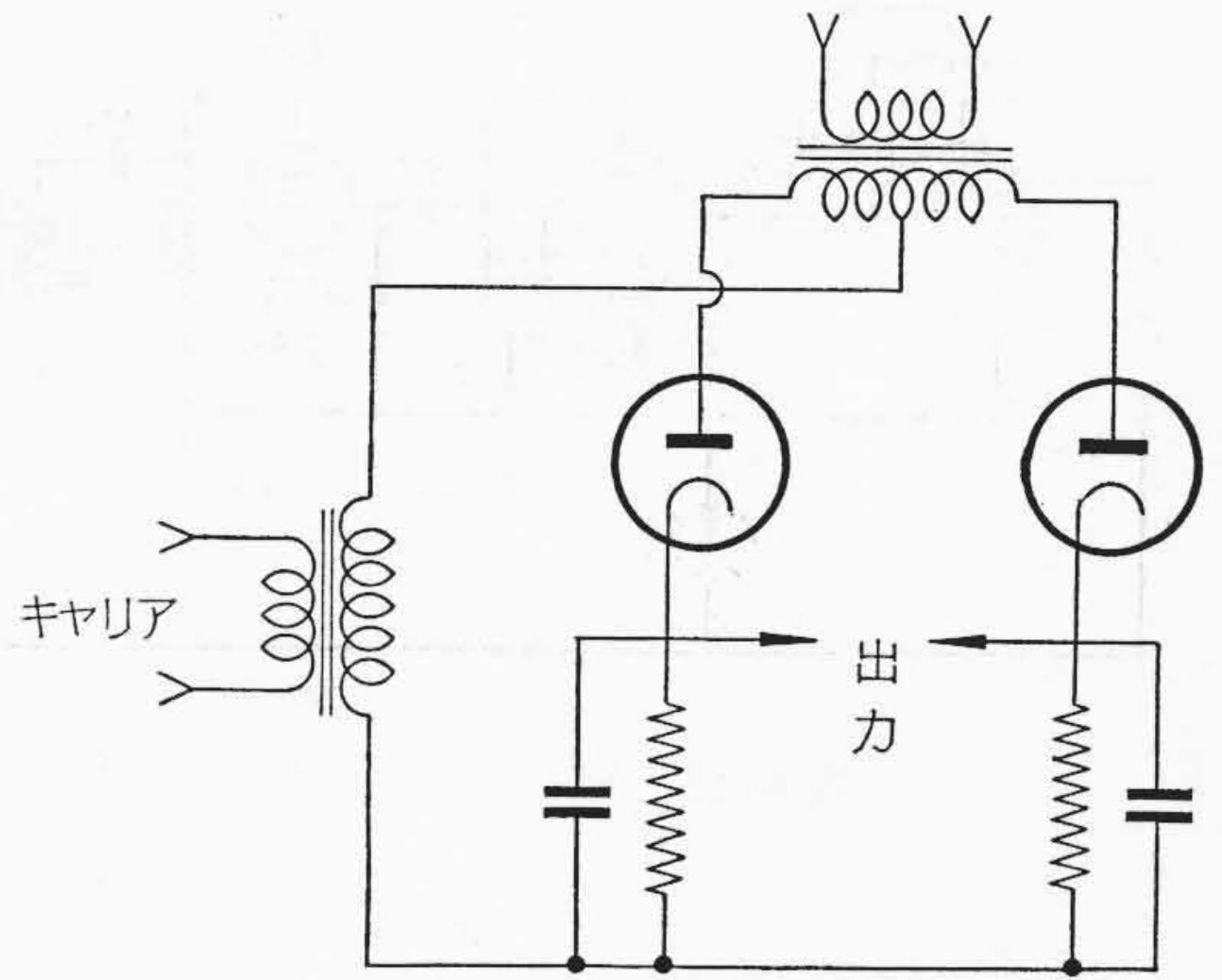


第 9 図 変 換 部

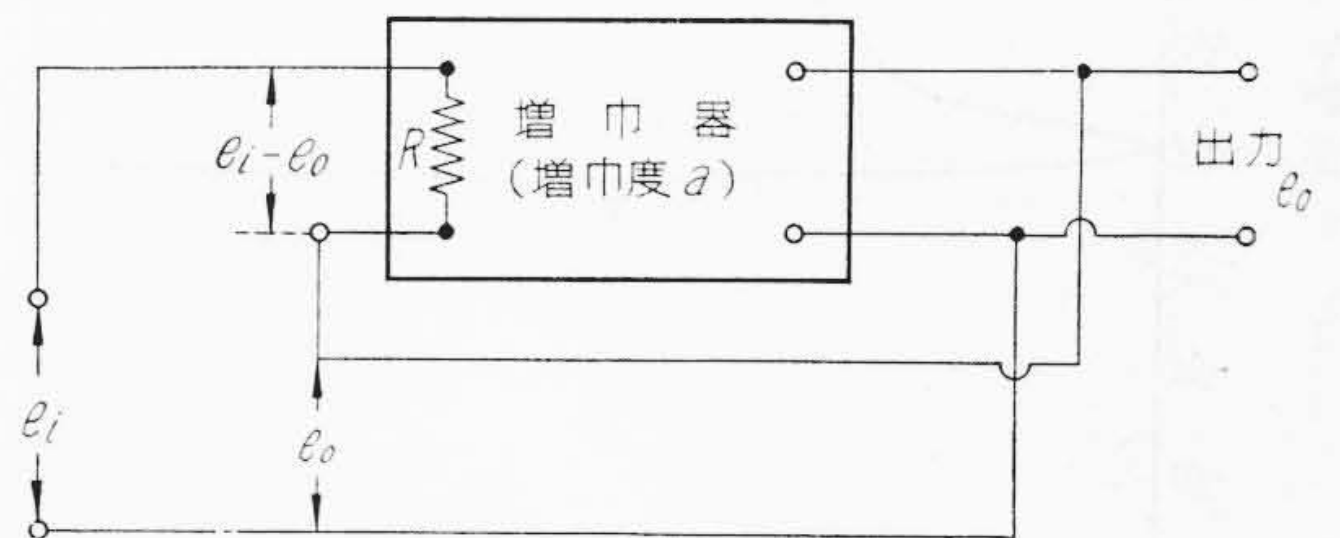
器の入力インピーダンスは大きな問題となってくる。また甘汞電極への許容電流は一般に $10^{-8}A$ 以下とされている。そこで次のような直流増幅器を試作し使用した。

(1) 直流増幅器 (交流変換型)

電極反応の測定には上述のように入力抵抗が高く、長時間安定で、しかも指示が正確であることが必要で、これには真空管回路を使用するのが簡単であるが、増幅を直流増幅回路で行わせるとドリフトを生じ指示が不正確となつて、しばしば零点調節を必要として長期の記録が不正確になり、電極反応のように $0.1V$ あるいはそれ以下を測定する場合には大きく影響してくる。したがってドリフトを生じないような方式を採用する必要がある。ここに、試作使用した電圧計は測定せんとする直流電圧の交流変換を行い、これを増幅し直流に再変換して測定する方式によりこれらの欠点を補つたものである。なおこの時、多くの変換方式があるが、できるだけ高い入力抵抗を有し、ドリフトの小さいものとして DC-AC コンバータ (チョッパー) 方式を採用した。これの入力抵抗



第 11 図 平衡型復調回路 (半波)



第 12 図 饋 還 回 路

は $500k\Omega$ でドリフトは $0.1\mu V/min$ 以下にすることができる。実際に使用したものはこれに対して負饋還を利用したもので、そのブロックダイアグラムを示すと第 8 図のようである。

なお実際に使用した回路の個々について述べれば次のとおりである。

(a) 変換部

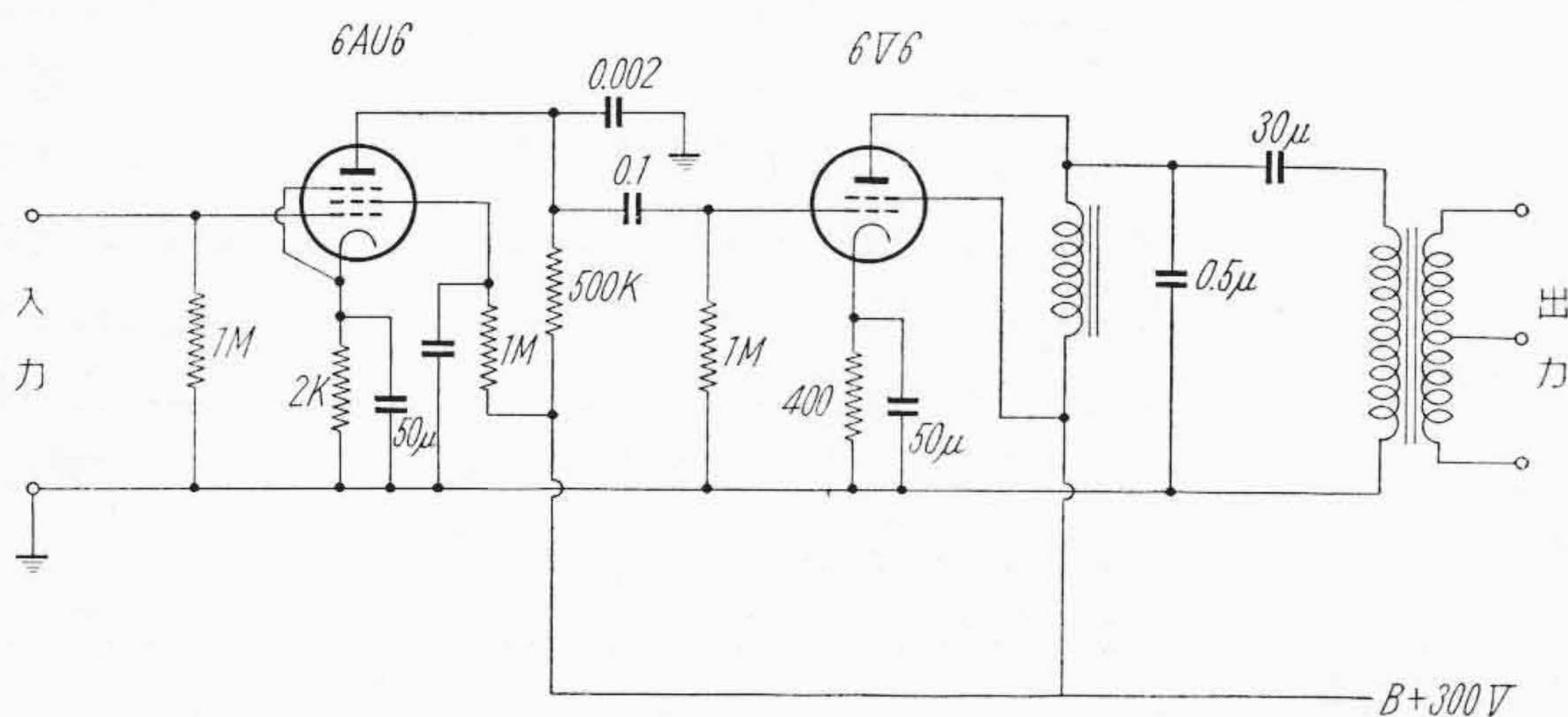
入力抵抗を高くするため、負饋還を有効に利用できる回路として第 9 図のような回路を用いた。キャリア周波数は $300\sim 400\text{CPS}$ の方がよいが入手困難のため $50\sim 60\text{CPS}$ を使用した。

(b) 交流増幅回路

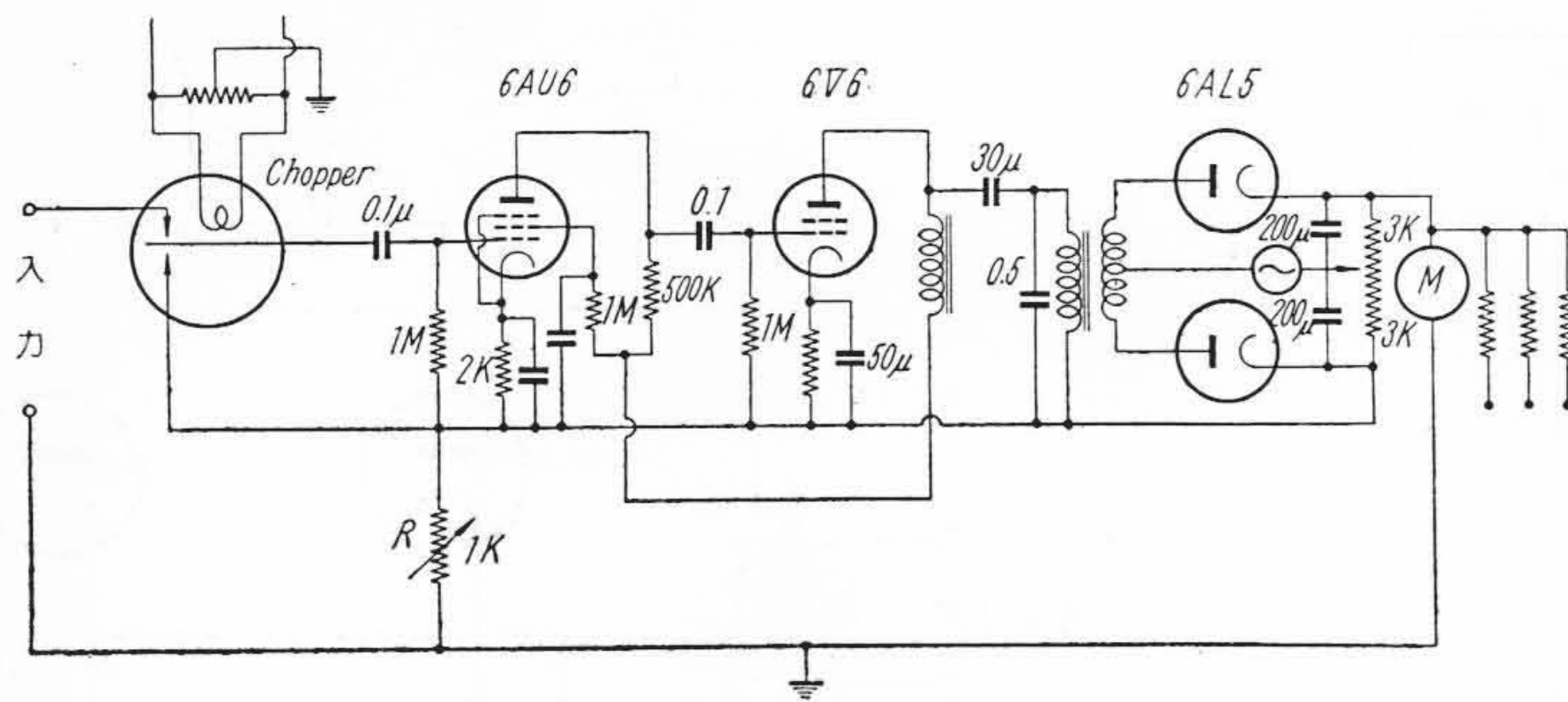
使用した交流増幅回路はごく一般的な第 10 図のようなものである。

(c) 復調回路

復調回路には不平衡型と平衡型があり、不平衡型は、キャリア、レベルの変動が出力に直接に現われるので好ましくなく、平衡型には半波と全波があり、全波の方はやや複雑なので半波の第 11 図のような回路を用いた。



第 10 図 交 流 増 幅 部



第13図 変換直流増幅器回路

となつて饋還しない時の入力抵抗の(1+a)倍となる。

以上を集めて第13図のような、配線図の直流増幅器を組立て使用した。

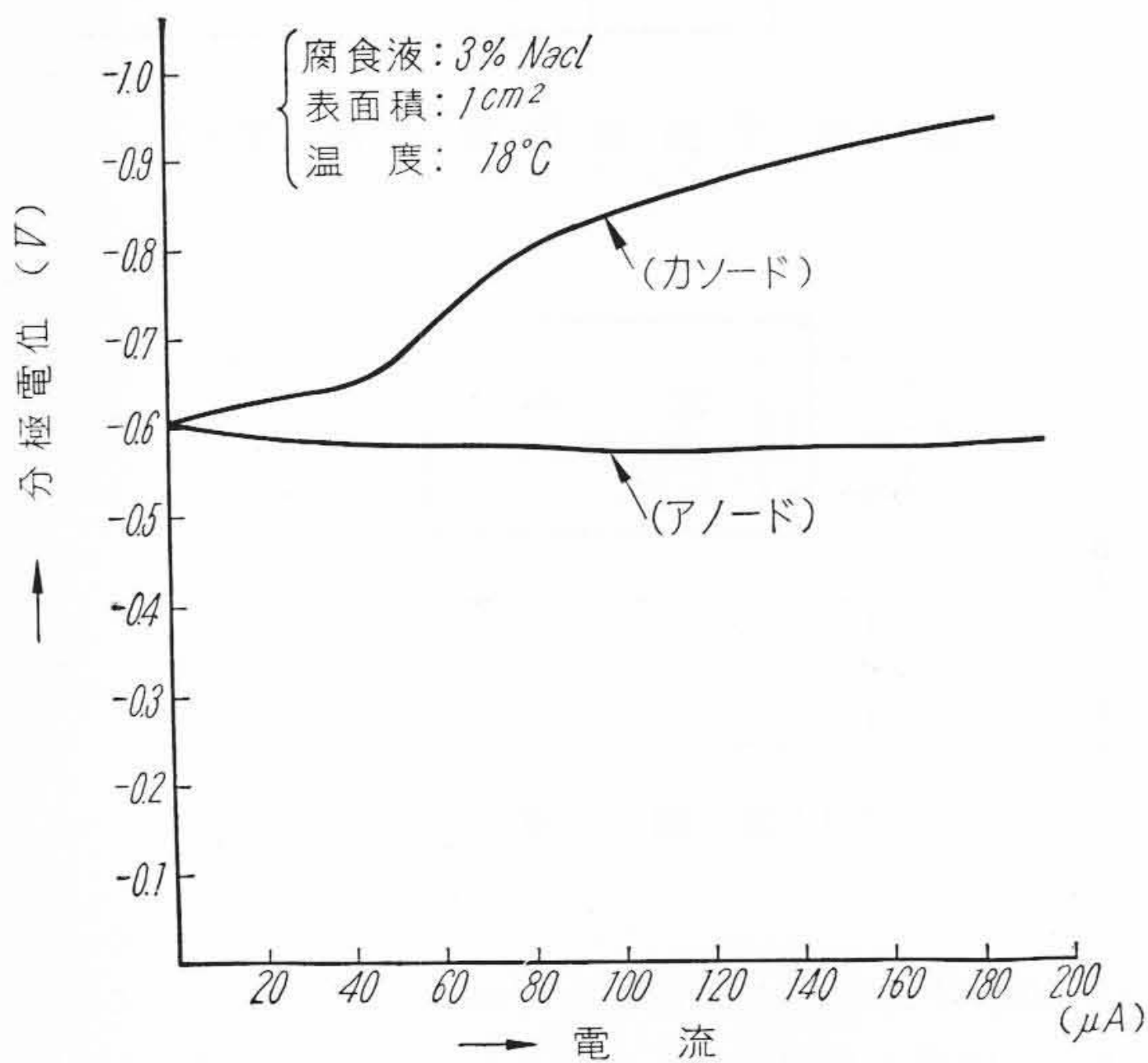
したがつてこの場合饋還なき場合の出力直流電圧と入力電圧，すなわちこの増幅度を100とすると， $1M\Omega \times 2 \times (1+100) \approx 200M\Omega$ となり，電極電位測定用として適当とみることができる。

(2) XY レコーダ

使用したXYレコーダは Leeds & Northrup Co. No. 69950 Speedsmax XY Recorder (10mV-10mV) で零点調節および増幅器指示電位による電位軸の感度調節を行つて使用した。

5. 測定例

以上の装置を用いて種々金属について，その分極曲線を求め検討を行い，好ましい結果が得られることを知つた。たとえば3% NaCl 中における軟鋼について例示すると，その分極曲線は第14図のとおりである。図より腐蝕電流を計算した結果 $i_0 = 24.2\mu A$ なる値が得られた。この図から，その律速段階はカソードコントロールであることがわかる。なお銅-軟鋼複合電極について同様腐蝕電流値を測定した結果，メータを外挿して測定した値とよく一致していた。



第14図 軟鋼分極曲線

(d) 饋還回路

使用した回路は第12図に示すような電流負饋還回路で次のような関係を満たすようにしてある。すなわち増幅器の饋還端子における増幅度をa，出力対入力之比すなわち増幅器全体の利得をgとし，入力端子電圧，出力端子電圧をそれぞれ e_i, e_0 とすれば，

$$(e_i - e_0) \times a = e_0, \quad a e_i = (1 + a) e_0$$

$$g = \frac{e_0}{e_i} = \frac{a}{1 + a}$$

でaを十分大きくとれば，

$$\frac{a}{1 + a} \approx 1 \text{ となり, } e_0 \approx e_i$$

すなわち e_i の電圧がそのまま出力側で指示されることになる。この場合直流における等価入力抵抗 R' は饋還しない場合の入力抵抗を R とすると

$$\frac{e_i - e_0}{R} = \frac{e_i}{R'}$$

$$R' = \frac{e_i}{e_i - e_0} R = \frac{1}{1 - \frac{e_0}{e_i}} R = \frac{1}{1 - \frac{a}{1 + a}} R = (1 + a) R$$

6. 結 言

水溶液中での金属の腐蝕現象は局部電池の作用による電気化学反応で，いわゆるアノード反応，カソード反応によつて腐蝕の進行を来すもので，その腐蝕性にアノード反応が律速的である場合，カソード反応が律速的である場合，あるいは両反応ともに速さを律している場合など，その環境により影響されるが，それらは金属の分極電位の測定により判断することができる。しかし分極電位の測定には色々困難な問題があり，基準電極の問題，測定器の入力インピーダンスの問題など，大きな影響をもたらすので，これらの点を考慮し，入力インピーダンスの高い，交流変換型直流増幅器を試作，使用し，その指示電位をXYレコーダに記録させ，種々測定せんとする金属の分極曲線を求めて，簡単，かつ迅速に，その腐蝕性を検討しうる測定装置をつくつた。なお直流増幅器は西谷邦雄氏の試作(未発表)によるものである。

終りにのぞみ終始御鞭撻をたまわつた日立製作所中央研究所菊田所長，南波部長に深謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) J. H. Mc Donald, A. Marsh: Corrosion 5, 254 (1949)
- (2) 石山豊次: 電気試験所研究報告 第534号
- (3) A. Hickling: Trans Farady Soc., 33, 1540 (1937)
- (4) U. R. Evans, T. P. Hoar: Proc. Roy Soc., (London) A. 137, 343 (1932)
- (5) R. H. Brown, R. B. Mears: Trans. Electrochem. Soc., 74, 495 (1938)
- (6) R. H. Broun, R. B. Mears: J. Electrochem. Soc., 97, 75 (1950)
- (7) W. J. Schwerdtfeger, O. N. Mc Dorman: J. Electrochem. Soc., 99, 407 (1952)
- (8) K. F. Bonhoeffer: Z. Elektrochem., 55, 151 (1951)
- (9) U. R. Evans, Simard: Trans. Faraday Soc., 46, 175 (1950)
- (10) 久松敬弘: 日本金属学会誌 17, 149 (1953)
- (11) 岡本剛, 久保田宏, 永山政一: 防蝕技術資料 1, 44 (1952)
- (12) U. R. Evans: J. Franklin Inst., 208, 45 (1929)



新 案 の 紹 介



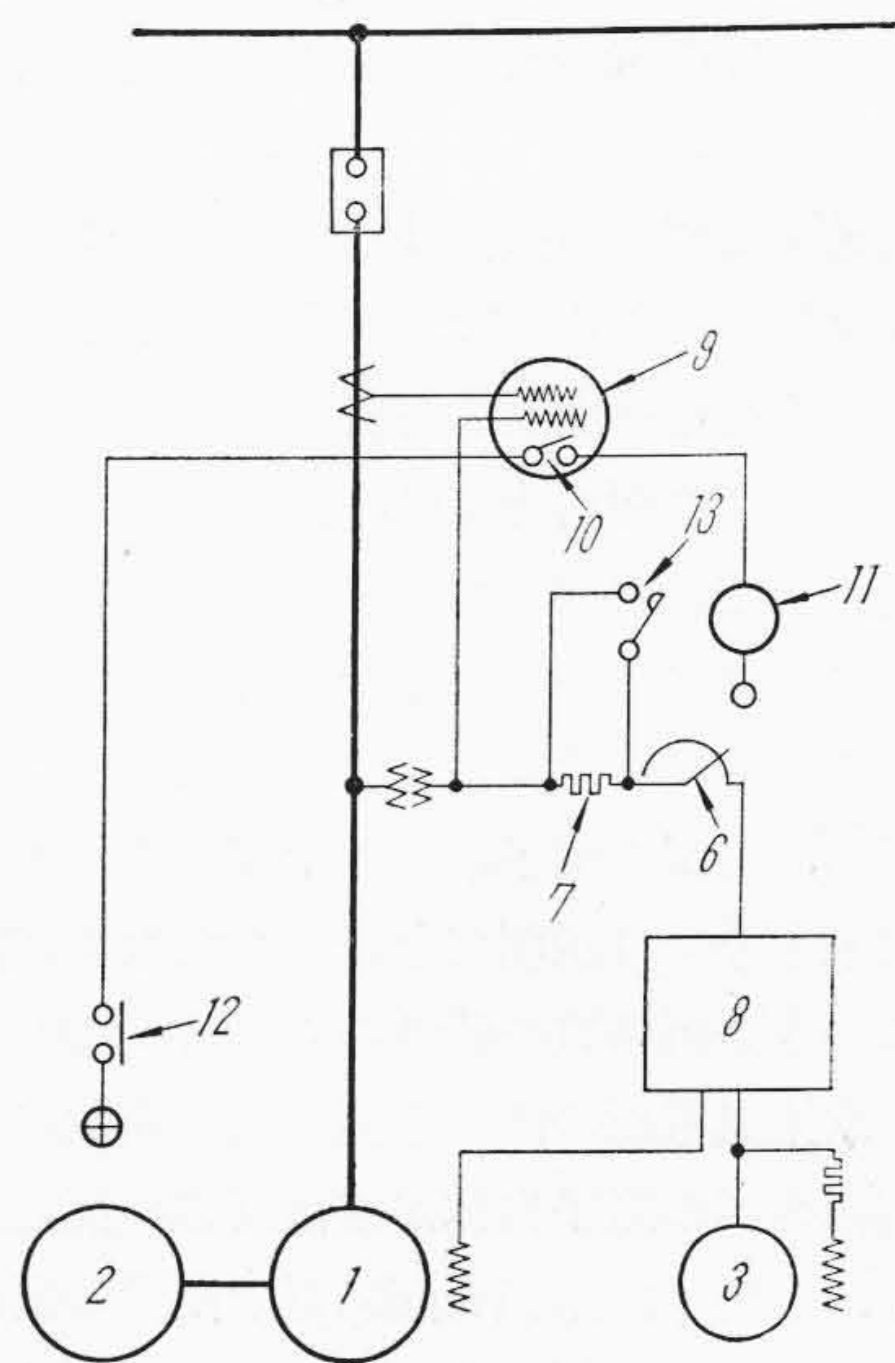
実用新案第 477306 号

岡 田 浩

発 電 機 過 電 圧 抑 制 装 置

この考案は水車または蒸気タービン駆動交流発電機の負荷の急減に伴う発電機端子電圧の過上昇を安全値以内に抑制し絶縁に与える危害をさげんとするものである。そしてその特長は、従来一般のこの種の対策としては電圧継電器によつて過電圧状態を検出してから電圧低減手段を発動させるのであつたが、この考案では低電力（または低電流）継電器によつて電圧上昇の前徴を把握し、発電機電圧が過上昇する以前にその抑制手段を講ずる点にある。しかしこのようにすれば一方発電機の起動時無益に電圧の上昇をおくらせる弊害を伴うのであるが、この対策としては上記の低電力継電器の接点に対して原動機入力量調整装置の調整度に応じて開閉する入力限定接点を直列に接続したものである。いまたたとえば上記低電力継電器 8 を発電機定格出力の 10% 以下で接点 9 を閉じ、それをこせば速やかに開くところのいわゆる低電力時接点閉路式高速度動作継電器となし、またたとえば水車の入力量が全負荷相当量からこれに近い適当量（たとえば 60%）以上に相当するような入力量調整装置の開度にあるとき水車導水弁用リミットスイッチとしての接点 12 が閉路するようにしておけば起動時にもなんら渋滞をきたすことがない。

(宮 崎)



日 立 評 論 別 冊 No. 26 自 動 制 御 特 集 号

- ◎近 似 非 線 形 最 適 制 御
- ◎自 動 制 御 系 の 図 式 に よ る 安 定 判 別 法
- ◎Bode 線 図 に よ る 近 似 解 析 法
- ◎自 動 制 御 用 素 子 と し て の 磁 気 的 計 数 器
- ◎動 力 用 原 子 炉 の 自 動 制 御 系 に 関 す る 考 察
- ◎計 測 に お け る 自 動 制 御 の 応 用
- ◎電 力 系 統 に お け る 周 波 数 の 自 動 制 御
- ◎調 速 機 の 速 度 制 御
- ◎同 期 機 の 自 動 励 磁 調 整

- ◎火 力 発 電 所 に お け る 自 動 制 御 の 問 題 点
- ◎強 磁 場 発 生 装 置 用 水 銀 整 流 器 の 精 密 定 電 流 制 御
- ◎線 材 圧 延 装 置 用 静 止 レ オ ナ ー ド 自 動 制 御
- ◎堅 坑 巻 上 機 の 低 周 波 制 御
- ◎ポ ン プ の 自 動 制 御
- ◎輪 転 機 に お け る 自 動 制 御 の 二, 三 に つ い て
- ◎小 型 サ ー ボ 動 特 性 試 験 装 置
- ◎プ ロ セ ス 制 御 の 二, 三 の 例
- ◎最 近 の 工 業 調 節 計 に つ い て

発 行 所 日 立 評 論 社 東 京 都 千 代 田 区 丸 ノ 内 1 丁 目 4 番 地 振 替 口 座 東 京 71824 番
 取 次 店 株 式 会 社 オ ー ム 社 書 店 東 京 都 千 代 田 区 神 田 錦 町 3 丁 目 1 番 地 振 替 口 座 東 京 20018 番