陽極防食における交流の影響 (第1報)

30% 硫酸溶液中の SUS 32 鋼およびチタンの不動態化時間ならびに 腐食速度に対する 100 c/s 正弦波交流重畳の影響^{*1}

中内 博二^{*2} 大里 一夫^{*2} 梅野 秀夫^{*2}

Effect of Alternating Current on Anodic Protection (Part I)

The Influence of Increasing Superimposed 100c/s Sinusoidal Alternating Current on the Passivation Time and Corrosion Rate of Stainless Steel and Titanium Immersed in 30% Sulfuric Acid

Hiroji Nakauchi, Kazuo Ôsato and Hideo Togano

An investigation has been made into the influence of an a. c. component in output current of a potentiostat using silicon controlled rectifiers on the corrosion behavior of anodically polarized metals. The anodic behavior of Type 316 stainless steel and commercial pure titanium immersed in N_2 -saturated 30% sulfuric acid solutions at 25°C was studied with d. c. alone and with superimposition of different proportions of 100 c/s sinusoidal a. c. to d. c.

The passivation time measured galvanostatically at various current densities for the polished surface of stainless steel and the etched surface of titanium was not appreciably affected by a. c. superimposition in which the proportion of a. c. did not exceed 150% of each level of the d. c. applied, and the passivation time for these metals at a fixed level of d. c. increased

sharply with increase in percentage of superimposed a. c. at percentages above 1,000%. However, in similar experiments for the polished titanium the a. c. superimposition in percentages up to 2,000% had little influence on the passivation time. The corrosion rate measured potentiostatically in passive state for the polished surface of stainless steel and titanium was not affected by superimposed a. c. in percentages not exceeding 150%.

On the basis of these observations, it is assumed that the potentiostat using the SCR may be tolerated to contain the 100 c/s a. c. component above 150% of d. c. component in its output current owing to the presence of condenser current caused by the impedance at the metal-solution interface.

1. 緒 論

陽極防食法の発展に伴い、経済的な大電流用ポテンシヨスタットとしてシリコン制御整流素子 (SCR) を応用

したものも広く用いられるようになると考えられるが、SCR の特性上その出力電流には著しい交流成分^{*3}が含まれている。この脈流を平滑な直流電流にするためには、きわめて大きなフィルター回路を必要とするので経済的でなく、またポテンシヨスタットの応答速度を著しく低下させる。従って応答速度を極端に下げない程度に平滑回路を簡略にし、ある程度の交流分の混入を許容した直流を出力するのが適当であろう。

このようなポテンシヨスタットを用いて陽極防食を実施する場合には、この重畳した交流分が防食効果に及ぼす影響を考慮する必要がある。活性域における交流腐食に関する研究は多数あるが、不動態域に関連して交流の影響を検討したものは比較的少ない。たとえば $Pt^{1,2)}$, $Pt-Ti^{1)}$ 等では交流の重畳により腐食が増大し、 $Pb^{3)}$ および Pb 合金⁴⁾, $Cd^{4)}$ 等では腐食が抑制され、また中性

*1 昭和 42 年 10 月 25 日第 14 回腐食防食討論会 (箱根) にて発表

*2 工業技術院東京工業試験所第 6 部 (東京都目黒区三田 2 丁目)

*3 通常 SCR は両波で使用されるので主たるリップルの周波数は 100 c/s になる (電源周波数 50 c/s)。

*4 本報ではリップル含有率を $\sqrt{2} E_2 \times 100 / E_{DC} (\%)$ により表わした。ここで E_{DC} は直流電圧、 E_2 は 100 c/s リップル電圧の実効値である。平滑しない SCR の出力のリップル含有率は点弧遅れ角により変化するが、100 c/s リップルについてのみ考えればリップル含有率は 94~283% となる⁷⁾。

本報のように 100 c/s 正弦波交流を直流 (アノード方向) に重畳するときには含有率 100% で電流波はゼロになる瞬間を持ち、SCR のように大きな含有率は再現できない。従って、一方のみの電流を通す SCR とは多少条件が異なり両極性²⁾ (交流の負の半サイクル中で合成電流がカソード電流になる時期がある) の条件下で 150% までの含有率を用いて試験を行なった。

*5 フッ化水素酸 5 容、濃硝酸 20 容、水 75 容の溶液中で室温において 30 秒間処理した。

表 1 供 試 材 料 の 化 学 組 成

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	N ₂	H ₂
SUS 32	0.06	0.20	1.88	0.028	0.007	11.83	17.01	2.60	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11	0.001	0.0052

溶液中のステンレス鋼⁵⁾に対し 100 mA/cm² までの 50 c/s 交流電流は鋼の電位の貴化を妨げないが、10 N 硫酸中においては同電流により不働態化層のできないことがあることが示されている⁶⁾。

本報においては 30% 硫酸溶液中の SUS 32 鋼および純チタンを試験対象とし、これらの不働態化時間ならびに不働態域の定電位に維持されているときの腐食速度に対する交流の影響を調べ、SCR ポテンシオスタットの実用上の問題点を検討した。直流に重畳させる交流には、100 c/s の正弦波を用い、その含有率は最大 150% とした^{*4)}。

2. 実 験

2.1 供試材料

ステンレス鋼材として SUS32 の軟質 2 号線材、チタン材として軟質チタン棒(いずれも 5 mm ϕ)を供試材料とした。これらの化学組成を表 1 に示す。この線材を長さ 130 mm に切断し、その表面をエメリー紙の #4/0 まで研摩し、脱脂洗浄後先端の面積も含めて 5 cm² の露出面を残しテフロンテープを巻いて残余の表面を被覆したものを試験片とした。なおチタンを用いる一部の試験では研摩後酸洗処理^{*5)}したものを被覆して試験片とした。

試験液は特級試薬の硫酸と脱イオン水を石英管で 1 回蒸留した水を用いて調製した 30.0 $\pm$ 0.1 wt% の硫酸溶液で、これを 99.99% の高純度窒素で脱気して使用した。

2.2 実験装置および実験法

2.2.1 不働態化時間の測定

全ガラス製セルに 30% 硫酸溶液を約 150 ml 入れ窒素で十分に脱気した後、試験片を浸漬し、500 V の安定化直流電源(リップル: 1 mV 以下)と高抵抗および交流阻止用チョークコイルよりなる定電流装置を用いて、活性電位にあるこの試験片に所定のアノード電流を与え静止条件において不働態化させた。チョッパー式直流増幅器を前置した電位差記録計(ペン平衡速度: 0.7 秒)を用いてこの間の試験片の電位の経時変化を飽和カロメル電極に照合して測定し、この電位-時間曲線から不働態化時間を求めた。

直流に交流を重畳して不働態化時間を測定するときには、100 c/s の正弦波 CR 発振器の出力を交流増幅器で電力増幅してから抵抗器とコンデンサーを介して白金カソード・試験片間にまず所定の交流を流し、次いで所定の直流電流を与えて不働態化させた。交・直流の電流は

それぞれ専用の電流計で測定した。これらの実験は 25 $\pm$ 0.5°C で行なった。

初期表面状態の規定: 不働態化に先立って活性域における試験片の初期表面状態を規定するため、試験片を窒素で攪拌脱気した硫酸溶液中に浸漬しさらに 1 分間窒素を通じてからガスを止め静止条件にしておき、試験片の電位が研摩した SUS 32 鋼については -290 ~ 300 mV (SCE, 以下同様)、研摩したチタンについては約 -600 mV、酸洗処理したチタンでは約 -770 mV に到達したときに不働態化を開始することにした。通常 SUS 32 鋼では数分間で、チタンでは 11 ~ 14 分でこの電位に到達した。

測定計器の検討: 多量の交流を含んだ直流で不働態化を行なうので、試験片の電位は交流により振動する。この振動する電位を直流用の計器で測定した場合の記録に対する交流の影響を調べた結果を模型的に図 1 に示す。

図 1 測定計器の比較 (SUS 32 鋼, 30% 硫酸溶液)

最初に脱気 30% 硫酸溶液中において活性電位にある SUS 32 鋼に直流の一定電流およびこの直流に 100 c/s の交流を重畳させた電流を印加し鋼を不働態化させ、その電位の経時変化を直流差動増幅器(入力抵抗 10¹⁰ Ω , DC ~ 10 kc 用)と直記式電磁オシログラフ(400 c/s 用)を用いて測定した結果が図 1 a である。図中の実線は直流のみの場合で、図示のように直流の印加により鋼の電位は貴方向に移動し過不働態域においてほぼ安定する。次に活性時の鋼に交流のみを与えるとその時の電位を中心として 100 c/s の振動波形が記録され、次いでこれに直流を重畳して印加すると図示のように振動波形は貴方向に移り始めるが過不働態域で貴方向への移行はやむ。ここ

で交流を切り直流のみとすると過不働態域の振動波形のはば中心に当る電位となり、この電位は前述の直流のみのときの過不働態域の電位と大体一致した。そして直流時の曲線から求めた不働態化時間と交流重畳時の振動波形の中心を通る曲線から求めた不働態化時間とはほぼ一致した。同様の実験を上述の直流用の記録計類で行なった測定結果が図1bに示される。図1b中の実線は直流時の不働態化曲線で、これは上記電磁オシログラフによる測定結果とほぼ同一の経過をとり、またこれから求められた不働態化時間も前記の値とほぼ一致した。次に交流重畳時の結果は図1b中の破線で示されるように、交流の存在により曲線全体が直流時に比してわずかに卑方向に平行移動した位置に記録され、また活性域および過不働態域で低周波(2c/s以下)のビートが認められた*6。この曲線から求めた不働態化時間は直流時および前記電磁オシログラフによる測定結果とほぼ一致するので、以後の実験はこの記録計で行なった。

2.2.2 不働態域における実験

脱気 30% 硫酸溶液中に浸漬した試験片の電位を不働態域の定電位に保持し、その維持電流の時間的变化を測定する装置の概略を図2に示す。ポテンショスタットは

1: ポテンショスタット 2: 直流電位設定回路
3: 100 c/s 正弦波発振器 4: 直流電流記録計
5: 交流用電子式電圧計 6: 電子式電位差計を前置した記録計
A: 試験片 R: 照合電極 C: 白金陰極
a, b: 交流電流測定点

図2 交流重畳下の維持電流測定装置

Philbrick 社のトランジスタアンプ PP 25 AU*7 に簡単な出力回路を付加して ± 10 mA の出力が取り出せるように自作したものである。ドリフトの補償回路は設けなかったが、室温の変化範囲では実験期間中(約 34 時間) ± 0.1 mV の精度で定電位を保持することができた。このポテンショスタットの直流出力に交流成分を重畳して、SCRポテンショスタットに近似した特性を具備させるため、直流設定電位の回路に 100 c/s 正弦波発振器の出力を接続し、ポテンショスタットの設定電位を直流の一定値を中心として振動させ、その結果、出力電流

に 100 c/s の交流成分が重畳するようにした。回路中の a 点または b 点に挿入したトランス*8 で出力電流中の交流分を検出し、交流用電子式電圧計で測定し、その値が適当になるよう発振器の出力を随時手で調節した。なお本実験で用いる程度の大きさの交流が重畳しても出力電流記録計の直流の指示にはほとんど変化は認められなかった。試験片の電位は飽和カロメル電極または 30% 硫酸水銀電極に照合して電子式電位差計を前置した記録計で測定した。

試験片の初期条件は 2・2・1 と同一で所定の活性電位に到達すると直ちに不働態域の定電位に保持した。通電期間中はわずかに窒素を通じて脱気を行なった。なお実験は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保って行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 不働態化時間に及ぼす交流重畳の影響

脱気 30% 硫酸溶液中において、SUS 32 鋼(研摩面)およびチタン(研摩面ならびに酸洗面)に対し $0.1 \sim 8$ mA/cm² の種々の直流電流値で不働態化時間を測定した。次にこれらの直流電流にそれぞれピーク値が直流電流の 50%, 100% および 150% の大きさの交流電流を重畳した電流を用いて同様に不働態化時間を測定し比較した。これらの測定結果を図3に示す。

まず SUS 32 鋼についてみると、直流時において全域にわたって不働態化時間の逆数と電流密度の間に図示の

図3 脱気 30% 硫酸溶液中における SUS 32 鋼およびチタンの不働態化時間に及ぼす 100 c/s 交流重畳の影響 (25°C)

*6 交流の重畳により電位が卑方向に移行したビートが測定されるのは測定器類の変調および復調の位相特性や発振周波数の偏差等によるものと考えられる。

*7 入力抵抗 $10^{10} \Omega$, 利得 4×10^4 , 出力 ± 2 mA

*8 直流抵抗 80Ω , 交流インピーダンス 200Ω (100 c/s)

ように対数的直線関係が得られた。50～150% の交流重畳時においても直流時とほぼ一致する結果が得られた。

チタンについては、図示のように直流時において約 0.8 mA/cm^2 以上の電流密度の領域で、研磨および酸洗のいずれの面においても直線関係が得られた。しかしながらこれ以下の低電流密度側では直線関係からはずれ、電流密度の低下に伴い不働態化時間は急速に大となった。しかもこの曲線は互に交叉し、低電流密度域では酸洗面の方が長い不働態化時間を示すようになった。50～150% の交流重畳時においてはいずれの面についても全域にわたって直流時とほぼ一致する関係が測定された。

なお、低電流域の直流時の測定結果を外挿して求めた最小不働態化電流密度は SUS 32 鋼では 0.06 mA/cm^2 、チタンの研磨面および酸洗面ではそれぞれ 0.12 および 0.23 mA/cm^2 となった。

上述のように、いずれの金属においても 150% までの交流の重畳は不働態化時間を長くし金属の活性溶解量を増大させるような危険性はないものと考えられる。しかしながら Mikhailovskii ら⁶⁾ は交流分極させたステンレス鋼の活性腐食量が交流電流密度に比例して増大する結果を示しているため、重畳する交流の電流密度を上げて最大 2,000% までの含有率の直流 ($I_{DC}=0.8 \text{ mA/cm}^2$) で不働態化時間を測定した結果を図 4 に示す。

図 4 脱気 30% 硫酸溶液中の SUS 32 鋼およびチタンの不働態化時間と 100 c/s 交流含有率の関係 (25°C)

図示のように SUS 32 鋼および酸洗面のチタンにおいては含有率が 1,000% を超えると急速に不働態化時間が長くなったが、チタンの研磨面においては 2,000% までの交流の重畳によっても不働態化時間にはほとんど変化がなかった。

いま液中の金属電極に対し I_{DC} なる直流アノード電流に 100 c/s, 100% の交流を重畳したものを印加すると、

合成電流は $0 \sim 2 I_{DC}$ の間を 100 c/s の周期で振動し、このうち最小不働態化電流密度以上のアノード電流は電極の不働態化に関与する成分を持ち、電位は活性自然電位より貴な領域で振動しながら、不働態化が進行して行くであろう。重畳する交流が 100% を超えると合成電流はカソード方向に流れる時期を交流の負の半サイクル中に持つようになるが、電極の界面インピーダンスによるコンデンサー電流の存在のためファラディックなカソード電流が流れるとは限らない。しかしながら交流電流密度の増加に伴い電流の位相差も減少してくるので⁶⁾、含有率が十分に大きくなるとカソード電流の流れる時間が長くなりファラディックなカソード電流成分が大きくなってきて、最小不働態化電流密度以上のアノード電流の期間中に生成する不働態被膜に対する還元速度も十分大きくなってきて、結果としてこれら金属の不働態化時間が長くなるものと考えられる。チタンの研磨面ではおそらく表面の加工層の影響により酸洗面に比してコンデンサー電流が大きく、交流電流中被膜の生成ならびに還元にも有効な電流成分が著しく小さくなっているため、不働態化は主として直流電流のみに依存し、交流含有率には無関係となるのであろう。

3.2 不働態域における腐食速度に及ぼす交流重畳の影響

不働態域の定電位にあるステンレス鋼またはチタンの維持電流に交流が重畳された場合におけるこれらの金属の腐食速度に対する交流の影響を検討した。まず脱気 30% 硫酸溶液中において活性電位にある SUS 32 鋼 (研磨面) を +400 mV (SCE) の定電位で不働態化し、引き続きこの電位に保持しその維持電流の時間的変化を 34 時間にわたって測定した。次に同様に +400 mV で不働態化後 10 分ごろからポテンショスタットに交流を加えてその際の直流維持電流値の 50～100% または 100～150% の大きさの交流電流を重畳し、維持電流の変化に応じて交流電流値がこの範囲内に収まるように時々調節しながら実験終了までのこの交流を重畳した直流で +400 mV に維持した。

チタン (研磨面) については、+550 mV に設定して直流時および交流重畳時における維持電流の変化を測定した。

これらの測定結果を図 5 に示す。

SUS 32 鋼についてみると、直流時または 50～100% および 100～150% の交流重畳時のいずれの条件下においても維持電流は時間の経過とともに指数的に減少し、図示のように全期間にわたってほぼ直線となるとともに 3 条件下における維持電流の大きさもほぼ一致する結果となり、交流の重畳により維持電流が直流時に比して増大または減少する傾向は認められなかった。

図5 脱気30%硫酸溶液中におけるSUS32鋼およびチタンの維持電流に及ぼす100 c/s交流重畳の影響(25°C)

研磨したチタンにおいては、直流時の維持電流は図示のように2時間前後を境として異なる傾斜を持ちながら対数則に従って減少した。2種類の交流重畳時においても維持電流の大きさおよび減衰の様相には直流時と比較して明らかな差は認められなかった。

これらの実験は脱酸素した硫酸中におけるものであるから、測定された維持電流はその設定電位における不動態被膜の腐食速度とみなすことができるので、両金属の不動態域における腐食速度は150%まで重畳した100c/s交流によって影響を受けることはないものと判断される。このように交流の影響が認められないのは3・1で考察したように100 c/sにおいてはファラデー電流成分がきわめて少ないためと考えられる。なおチタン(研磨面)の溶解電流が初期には大きく減衰も緩かなのはおそらく表面加工層の影響によるもので、その影響が2時間位で小さくなり電流曲線に折点が現われるのであろう。

本報の結果を総合すると不動態化時および不動態保持時の全期間を通じて100 c/s正弦波交流の150%までの重畳は防食効果に影響しないと考えられるから、この結

論をSCRポテンショスタットを使用する実際の陽極防食に適用すると、この装置の出力電流は通常一方向にのみ流れ、従ってカソード電流が流れることはないので、150%以上のリップルの存在を許容しても防食効果には影響を及ぼさないといえよう。

4. 総 括

SCRポテンショスタットの出力電流に含まれる多量のリップル電流が陽極防食効果に及ぼす影響を検討するため、25°Cの脱気30%硫酸溶液中におけるSUS32鋼およびチタンを試験対象とし、これらの不動態化電流および維持電流に最大150%まで100 c/s正弦波交流を重畳して試験した結果、次のような結果ならびに結論を得た。

1) SUS32鋼(研磨面)および酸洗したチタンでは不動態化電流に150%までの交流を重畳しても不動態化時間は変化しないが、1,000%以上の交流の重畳は不動態化時間を急速に増大させる。しかし研磨したチタンでは2,000%までの交流重畳によっても不動態化時間はほとんど影響されない。

2) SUS32鋼および研磨したチタンの不動態維持電流に150%までの交流が重畳してもこれら金属の不動態域における腐食速度には変化が認められない。

3) 150%の100 c/s交流が重畳しても防食効果に影響を与えないのは電極の界面インピーダンスによるコンデンサー電流が大きいと考えられ、従ってカソード電流が流れることのない方式のSCRポテンショスタットにおいては150%以上のリップルの存在を許容して差支えないと考えられる。

(昭和43年3月27日受理)

引 用 文 献

- 1) R. Juchniewicz: *Intern. Congr. Met. Corr.*, 1st, 1961, 368~71
- 2) R. Juchniewicz: *Corr. Sci.*, 6, No. 2, 69~77 (1966)
- 3) J. M. Casta & T. P. Hoar: *Corr. Sci.*, 2, No. 6, 269~74 (1962)
- 4) K. P. Rao, P. V. V. Rao & H. V. K. Udupa: *Electrochim. Acta*, 12, 575~78 (1967)
- 5) M. A. Tolstaya: *Zashch. Metal.*, 2, No. 3, 323~30 (1966); *Prot. Metals*, 2, 272~77 (1966)
- 6) Yu. N. Mikhailovskii, G. G. Lopovok & N. D. Tomashov: *Zh. Prikl. Khim.*, 37, No. 11, 2528~30 (1964); *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, 37, 2491~93 (1964)
- 7) 電子回路ハンドブック編集委員会: “電子回路ハンドブック”, p. 39 (1963) 丸善