カソード防食されている鋼材の水素吸収^{*1}

P. E. Hudson^{*2}, E. S. Snavely, Jr^{*3}, J. E. Payne^{*4},
L. D. Fiel^{*5} & N. Hackerman^{*6}

概 要

水素の発生および吸収速度を、土壌の状態にシミュレートした環境での薄膜透過法による実験で測定した。この研究の目的はカソード防食された配管が遭遇する種々の条件で鋼が吸収する水素の量を測定することである。調べた条件は pH 3~9 の範囲、酸素の飽和および欠乏、カソード毒の影響、土壌に対する金属の電位に関することである。与えられた電位では、鋼中の水素透過速度は酸素およびヒ素の存在によって減少し、硫化物の存在によって増加する。

緒 言

カソード的に発生した水素がある条件で鋼中に吸収され鋼の脆化の原因になることはよく知られている¹⁾。しかしながらカソード防食を受けている埋設被覆鋼管の場合には、種々の環境が鋼に対して影響する水素の量を鋭く変え、そのために従来の実験室的な手段によっては吸収される水素の量を予知できない。

この研究の目的は、カソード防食された埋設被覆鋼管の環境を実験室的にシミュレートしてこれらの条件で鋼に吸収される水素の量を測定することである。

埋設管について考慮すべき環境の特徴は次のようなものである。

- 1) 外面だけが水素発生に暴露される；したがって吸収された水素は管壁を通じて拡散し、内面から逃げる。
- 2) 埋設管は非導電性の保護被覆層で覆われている；したがってその層に大きな損傷がなければ、ある限定された量の電解液を含む細孔だけが導電性を有するであろう。そして管の外表面積の一部だけが水素発生を受ける。
- 3) 細孔における水素発生および酸素還元は、その局所的な電解液をアルカリ性にするであろう。pH が高くなると水素イオンによる限界電流が減少するために吸収にあずかる水素の量は減少する。

4) 土壌、特に硫酸塩還元性のバクテリアが優勢な所にはなんらかのカソード毒が存在するであろう；しかし水素吸収に対して自然に起こる毒の影響の大きさは未知である。

この研究に用いた実験的な技術は上の条件にできるだけ近くなるように設計した。

実 験

水素透過実験用の装置は図 1 に示すように細工した 2 個のバイレックスの L 形の管で構成されている。これは溶液の予備電解を別の電解液貯蔵セルで行なうことを除いては I. A. Bogotskaya²⁾ が用いたものと基本的に同じである。補助アノードを V 形の側管に配置して、発生する酸素が活性側のセルに入らないようにした。飽和蒸気を含む気流を活性側のセルとアノード側の管に送り、電解液が所定の酸素レベルに維持されることを確実にした。活性側の電解液は 1 M-Na₂SO₄ で、NaOH または H₂SO₄ を添加して pH を所定の値にした。緩衝剤は使用しなかった。実験中に pH を維持するために H₂SO₄ を更に添加する必要があった。

図 1 水素透過実験用 2 室セル

不動態側の電解液は 2 N-NaOH である。鋼薄膜は選択スイッチ付の抵抗器を通じて PbO₂ 電極に接続した。鋼の表面に到達した水素は PbO₂ の電位 (0.825 V, vs. NHE) で酸化される。酸化に要する電流は抵抗に生じる IR 降下として測定しフルスケール 10 mV の記録計を用いて記録した。

鋼薄膜は下記のように改良した 2 個のテフロンガasket の間に置いた。薄い鋼薄膜を用いるときには不動態側のガasket は鋭い峰状にしてセル内部の異物をすべて除去できるように改良した (初めに用いたガasket では鋼表面に隙間をつくるのでこの改良が必要である。pH が約 11 以下では隙間腐食を起こし、みかけ水素流束のバックグランドが高くなる)。

ガasket の外側の鋼も防食すべきで、腐食によって

*1 訳者：西村 健 (富士製鉄株式会社技術開発部)

*2 Tracor Science and Systems Div., Tracor, Inc., Austin, Texas.

*3 Field Research Laboratory, Mobil Oil Corp., Dallas, Texas.

*4 Reichold Chemical Corp., Austin, Texas.

*5 Department of Physics, Colorado State College, Greeley, Colo.

*6 University of Texas, Austin, Texas.

(原文) Absorption of Hydrogen by Cathodically Protected Steel, *Corrosion*, 24, No. 7, 189~196 (1968) July

みかけ水素流束のバックグラウンドが高くなる。30°C (86°F) $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に保ったエアバスを用いた。

鋼薄膜は測定前にベンゼンで注意深く洗浄し #320 炭化珪素研磨紙で研磨した。更に純粋なエタノールで洗浄した。セルに薄膜を装着した後、不働態側に 30°C で NaOH を満たす。この装置では薄膜表面は両室に対して各々 24.5 cm² 露出した。鋼を PbO₂ 電極に接続して電流-時間の記録を行なう。

この記録の積分は、拡散性水素そのものを算出するためには用いられない。この電流の一部は鋼の表面酸化を表わしている。

すべての計算において不働態を保つに要する電流 (通常 0.04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下) について補正を行なった。

PbO₂ 電極は網の表面積の 1/2 のもので、1 M-PbNO₃, 0.33 M-CuNO₃ 溶液中で Ni 網上にアノードックにメッキして調製したものである。

特記する場合を除いて、鋼薄膜は 36 in 径の実験用の鋼管から機械加工したもので次のような成分である：0.25% C, 1.31% Mn, 0.014% P, 0.015% S, 0.29% Si, 0.003% B である。この鋼管は抗張力が最低 100,000 psi (70 kg/mm²) あるように焼入れおよび焼戻しを行なった。機械的性質は次の通り：降伏点 122,000 psi (86 kg/mm²), 抗張力 140,000 psi (97.5 kg/mm²), 伸び 14% (1 in について)。

試験結果

電気化学的なデータ

実験した鋼での水素透過を表わす典型的なデータを図 2 に示す。この図は一定のカソード電流 1.0 mA (0.041

図 2 カソード析出と水素酸化

mA/cm² に対する鋼中の水素透過速度 i_m を時間の関数としてプロットしたものである。薄膜の片側にカソード電流 i_0 を流した時刻 T_0 の後、 i_m の上昇が検出されるまでに 30 分経過する。水素透過速度は上昇し T_0 から 10 時間後に定常状態に達する。時刻 T_2 で i_0 を遮断して、鋼を透過する水素の源を除去すると i_m は図 2 の右側の部分に示すように降下する。

こうして T_2 から T_F までの期間 (すなわち i_0 が遮断された後 i_m が最小の定常値に達するのに要する時間) についての i_m の積分は、定常状態の拡散条件で鋼中に収蔵される活性な水素の量に相当するクーロン量を与える。この積分は図 2 の斜線部の面積 A で表わされる。この例では定常状態での鋼中の水素濃度は 0.02 ppm と算定される。種々の環境での鋼中の定常状態での水素濃度は表 1 に C_s として与えられている。 C_s の観測値は鋼 100 g 中に 1 cc 以下または 1 ppm 以下のオーダーである。このように C_s の値が低いことは、片面が定常の水素析出の状態で得られる最大の水素濃度に対して拡散の経路を制限する効果があることを説明している。

これらの実験のようにカソード的に水素を溶解した円板から切り取った試料に対して水素の分析を行なった。

その結果から活性すなわち拡散性の水素の含有量は表 1 に C_s として示されているものと同じオーダーの大きさであることがわかった。

鋼中の水素の全量は図 2 の斜線部の面積で表わされる積分として算定することもできる。この計算は、最初から水素が鋼中に定常状態の速度 i_s と同じ速度ではいるという仮定に基づいている。もしこの仮定が正しいならば、面積 B は定常状態に達するまでに鋼中に留まった水素量を表わしている。前述のように、面積 A は i_0 を遮断した後で拡散した水素量を表わしている。したがって比 $A/B=R$ はカソード析出中に鋼に保有された水素量に対する i_0 が遮断されてから拡散放出した水素量の割合を示す。

表 1 にみられるように、 R は i_0 が低いときにはほぼ 1 であるがカソード電流が大きいときには 1 より小さい。カソード電流が 12.2 mA/cm² のときの曲線を図 3 に示す。 R の値が低いことはおそらく i_0 遮断後の水素放出が水素発生側からも起こることに起因しているであろう。 R の計算値が 1 より大きいときは発生側での腐

表 1 実験した鋼の電気化学的なデータ*1

発 生 条 件	pH	D^{*2} cm ² /sec × 10 ⁷	C_0^{*3} cm ³ H ₂ /100g	R Q_0/Q_{is}	i_m (最大) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_0 (最終) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	C_s cm ³ H ₂ /100g
$i_0=12.2\text{mA}/\text{cm}^2$ in 1M Na ₂ SO ₄ *4	9.0	1.56	1.97	0.82	1.70	12,200 at $e_{sf}=-1.95\text{V}$	0.19
$i_0=0.0407\text{mA}/\text{cm}^2$ in 1M Na ₂ SO ₄ *4	9.0	3.31	0.095	0.99	0.17	40.7 at $e_{sf}=-1.55\text{V}$	0.02
$e_f=-1.40\text{V}$ in 1M Na ₂ SO ₄ *5	9.0	3.24	0.224	0.66	0.40	1.60	0.02
$e_f=-1.40\text{V}$ in 1M Na ₂ SO ₄ *5	4.0	6.77	0.085	**	0.33	33.4	0.01

*1 測定鋼溶液: 2N-NaOH

*3 $C_0=i_m L/DZF$ により計算 (文献 7 参照)

*5 研磨した鋼

*2 $D=L^2/6T_1$ により計算 (文献 4 参照)

*4 研磨しなかった鋼

*6 R の計算値は 1 より大

図3 カソード析出と水素酸化

食が原因になりうる。

i_g を遮断したときに若干の水素が発生側から逃げるかも知れないので積分 A から鋼の水素含有量を算定することにはいくらかの誤差が伴う。しかしながら積分 A と B の一致および水素分析から、この誤差は溶融法による鋼中の水素分析の誤差のオーダーより確かに小さいことがわかる。 i_g を遮断したときほとんどの水素が測定側へ拡散して行くことの理由はたぶん測定側は常に鋼のこの面の水素濃度がゼロであるような一定の電位に保たれているからであろう。発生側への水素拡散は表面濃度が非常に高いために制限を受ける。

鋼中の水素の拡散係数 D^* も図2に示すようなデータから計算できる。拡散係数は次式で与えられる⁴⁾。

$$D = L^2 / 6 T_i \quad (1)$$

ここで L は薄膜の厚さ、 T_i は i_m が定常値の 63% に達するのに要する時間である。表1に示す結果では、実験に用いた鋼の薄膜について種々の条件下での D の値は $1.56 \sim 6.77 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であることがわかる。

これらの結果から鋼の表面状態や環境中の“毒”の存在は鋼自身のバルクの物理的性質よりも非常に大きな役割を演じていることが結論される。表面状態の違いで種々の研究者が報告³⁻⁶⁾している D の大きな差異をある程度説明できる。鋼の水素透過速度に及ぼす毒の影響については後述べる。

水素濃度が最も大きい所は鋼のカソード表面すなわち水素が発生している表面である。表面濃度は Bockris⁷⁾によって次のように与えられている。

$$C_0 = i_m L / D Z F$$

ここで C_0 : 表面濃度、 Z : 原子価、 F : ファラデー定数、 i_m と D は前と同じ意味である。図2の条件での表面濃度は $0.095 \text{ cc}/100 \text{ g}$ で、それに対して定常状態でのバルクの濃度は $0.02 \text{ cc}/100 \text{ g}$ である。鋼の機械的性質を考慮する場合には表面濃度は最も重要な量である。表1

* これは真の拡散係数ではない。その理由は金属の表面で起こる反応の速度に依存するからである。

に示すように水素の表面濃度はバルクの平均濃度の 5~10 倍である。

鋼中の水素透過速度 (水素量 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$) は観測される電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) に 1.16×10^{-7} を乗ずることで得られる。

今まで述べた実験では、鋼薄膜を拡散した水素は不動態面で印加された電位によって常に酸化された。この方法では測定側の表面濃度をゼロに維持しているがおそらく鋼から水素が放出する速度に影響するであろう。この可能性について酸化電流を与えたときおよび電流を切ったときの鋼中の水素の拡散および流出の速度を測定する一連の実験を行なった。

供試材の発生側を pH 9.0 の Na_2SO_4 溶液中で $e_g = -1.4 \text{ V}$ で定常状態まで水素発生させ、酸化側の電位 e_m は表面で水素を酸化するようにポテンシostatにより Hg/HgSO_4 電極に対し 0.517 V にセットした。発生電流と酸化電流を時間 T の間遮断して水素が鋼を拡散して出るようにした。4 時間までの時間の後で e_m を再び加え測定面で水素を酸化させる。鋼中に残存していた水素は i_m の減衰から計算した。供試材 2 片についての結果を図4に示すが4時間後には約 10% の水素が鋼中に残っているだけということが観察される。これは酸化電位を印加しなくても水素が鋼から容易に出て行くことを意味している。

図4 鋼中の水素残存率 (研摩した鋼)

溶液: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9

吸着水素の表面被覆率は表面の電位の関数であることが Bockris⁸⁾ によって示されている。ゆえに鋼中に拡散するのに有効な水素の量は電位の関数であるべきである。ガルバノスタティックな実験で、定電流で鋼を分極していくと予期した通りに i_m の値が増加することが観測された。 i_m の発生側での電位 (e_g) 依存性を実証するためにポテンシostatで e_g を一定に維持する一連の実験を行なった。この実験に用いた鋼は 0.010 in 厚の AISI 1018 炭素鋼である。図5に示す結果から i_m が調

図 5 0.010 in 厚の AISI 1018 鋼での酸化電圧と酸化電流との関係

べた範囲での e_g に直線的に依存している。

水素透過に及ぼす“毒”の影響

リン、イオウ、ヒ素等の化学種が少量存在しても水素発生反応を分極または“被毒”させることはよく知られている。これらの“毒”は表面における水素原子の再結合を抑制し、それによって基板に透過する水素の有効性を増加する。したがってそれらは水素透過の効果の観測を促進するために環境に添加することがある。たとえばリンは McEwen および Elsa⁹⁾ の実験で鋼の抗張力に及ぼす水素の影響を調べるために使われた。

この研究では鋼の水素透過速度に及ぼす硫化物イオンの影響を調べた。その理由はその現象が一般に土壌中や天然の流体中で起こるからである。ヒ素についても、それが所定の電位を形成するために要するカソード電流が非常に小さいという可能性を示しているために研究した。

硫化物やヒ素の濃度を増すと、図 6 および図 7 で見られるように 1.0 M- Na_2SO_4 の中で鋼に -1.4 V の定電位を維持するに要する電流が減少する。たとえば全硫化物 (Na_2S として) が 1 ppm 存在すると、鋼薄膜を -1.4 V に維持するのに要する電流は $40 \mu\text{A}$ で、それ

図 6 定電位 (-1.4 V) を維持するのに要する電流値に及ぼす硫化物濃度の影響

照合電極: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 溶液: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9, 30°C

図 7 定電位 (-1.4 V) を維持するのに要する電流値に及ぼすヒ素濃度の影響

照合電極: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 溶液: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9, 30°C

図 8 水素透過に及ぼす硫化物濃度の影響

定電位: -1.4 V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極

溶液: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9, 30°C

図 9 水素透過に及ぼすヒ素濃度の影響

定電位: -1.4 V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$

溶液: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9, 30°C

に比し硫化物を添加しない同じ溶液中では $600 \mu\text{A}$ である。ヒ素は更に効果的で、図 7 にみられるようにわずか 10^{-3} ppm のヒ素 (NaAsO_2 として添加) で硫化物 1 ppm の効果に相当する。

-1.4 V における i_g を減少することで硫化物とヒ素が同様な挙動を示すのと対照的に、硫化物は鋼を透過する全水素量を増加し (図 8) ヒ素は全透過水素量を減少させる (図 9)。この差異が生じる理由は、硫化物の添加が発生水素のうち鋼を透過するものの割合をヒ素の場合よりも大幅に増加させるためである。たとえば図 10 および図 11 にみられるように 0.08 ppm の全硫化物量が鋼中に入る水素の割合を 14% まで増すのに対して $5 \times 10^{-4} \text{ ppm}$ のヒ素が 8.0% まで増すのみである (両方の場合 i_g は -1.4 V を維持するために $100 \mu\text{A}$)。

図 10, 11 に注目して興味ある事からは、硫化物、ヒ

素ともに低濃度の場合には i_m/i_g に効果がなく、量を増すと効果が急上昇することである。この結果は、水素原子の表面での再結合に効果を与えるには臨界濃度の硫化物やヒ素が必要であることを示唆している。

硫化物とヒ素の水素透過についての効果を表 2 にまとめている。

図 10 透過水素と発生水素の比に及ぼす硫化物の影響

定電位: -1.4V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極
溶液: $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9, 30°C

図 11 透過水素と発生水素の比に及ぼす硫化物の影響

定電位: -1.4V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極
溶液: $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pH 9, 30°C

表 2

水 素 発 生 条 件	鋼*中の透過水素 (%)
発生側の電流 = $0.0407\text{mA}/\text{cm}^2$	0.4
発生側電位: -1.40V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極	
$[\text{S}^{2-}]^{**} = 3.5 \times 10^{-3}\text{ppm}$	1.6
$[\text{S}^{2-}] = 1.3 \times 10^{-2}\text{ppm}$	2.4
$[\text{S}^{2-}] = 2.75 \times 10^{-2}\text{ppm}$	5.8
$[\text{S}^{2-}] = 3.6 \times 10^{-1}\text{ppm}$	25.6
発生側電位: -1.40V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極	
$[\text{As}] = 0$	2.39
$[\text{As}] = 6.3 \times 10^{-4}\text{ppm}$	2.46
$[\text{As}] = 6.5 \times 10^{-5}\text{ppm}$	2.89
$[\text{As}] = 2.6 \times 10^{-4}\text{ppm}$	6.82
$[\text{As}] = 5.2 \times 10^{-4}\text{ppm}$	8.25

* 降伏点が最低 $100,000\text{psi}$ ($70\text{kg}/\text{mm}^2$) の鋼

** 添加した全硫化物量を S^{2-} と表わす

水素透過に及ぼす酸素の影響

埋設配管のカソード防食において、酸素は管上で発生する水素量を減らせることを助けるとみなされてきた。

電気化学的に考えればそうではない。というのは電極が水素還元電位まで分極された場合水素が発生する；酸素のようなより還元の容易な化学種の存在は所定の程度に分極を起こさせるに要する電流を増すだけである。

しかし酸素には別の効果があるかもしれない。すなわち化学反応によってまたは過酸化水素イオンの生成による電極への被毒によって吸着水素を除去するような効果である。これらの効果の相対的な重要性を調べるために水素の鋼中の透過速度におよぼす酸素の影響を測定した。

図 12 にみられるように酸素の存在は -1.3V に鋼を維持するのに要する電流を予期通り増加させた。種々の pH における i_m への酸素の効果を図 13 に示す。 i_m に

○: 0% O_2 , △: 20% O_2 , □: 60% O_2 , ●: 100% O_2

図 12 種々の酸素レベルにおける pH と水素発生電流の関係

電位: -1.3V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極
溶液: $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ または $+ \text{H}_2\text{SO}_4$

○: 0% O_2 , △: 20% O_2 , □: 60% O_2 , ●: 100% O_2

図 13 種々の酸素レベルにおける pH と水素透過速度の関係

電位: -1.3V , vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極
溶液: $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ または $+ \text{NaOH}$

○: pH=3, △: pH=5, □: pH=7, ●: pH=9

図 14 溶液中の酸素濃度と水素発生電流の関係

電位: $-1.3V$, vs. Hg/Hg_2SO_4 電極

○: pH=3, △: pH=5, □: pH=7, ●: pH=9

図 15 溶液中の酸素濃度と水素透過速度の関係

電位: $-1.3V$, vs. Hg/Hg_2SO_4 電極

対して酸素は大きな影響を及ぼさないが一般に pH が低い場合に i_m が増加し、高い pH で i_m が減少する。実際の環境で最も O_2 濃度が高いのが空気 (O_2 : 20%) であるためにその影響はほとんどないと結論できる。わかりやすくするために図 14 と図 15 に種々の pH について i_h と i_m を酸素濃度の関数として示した。

水素透過に及ぼす“導電性の細孔*”の影響

カソード防食は、しばしば誘電体物質で被覆された物体に対して適用され、その場合には被膜の小さな孔すなわち“ホリデー”を電流が通じる。それらの細孔の中での条件を予知することはむずかしいが拡散が制限されていて、細孔の底で鋼から水素が発生している場合には導電性の液体がよりアルカリ性になるということは確かに言える。前に述べたデータ (図 13 と図 15) から定電位

の鋼表面では環境の pH が高くなると i_m が減少することがわかる。

導電性の細孔内の鋼について i_m の減少する限界を測定するために多孔性の被膜にシミュレートした電極で試験した。この電極は、0.010 in 径の 800 個の孔が貫通している 0.250 in 厚の Kel-F 円板で活性面または不動態面がおおわれている以外は前述のような 24.5 cm^2 の 0.062 in 厚の電極である。Kel-F 円板の孔は合計して 0.405 cm^2 の開孔で、したがって円板は鋼表面の 98.0% を遮蔽する効果がある。

予期した通り、電極を与えられた電位に維持するのに要する i_h は裸の電極を同じ電位に維持するのに要する i_h よりも小さかった。たとえば pH 7.0 の溶液中で被覆した電極を $-1.4V$ に分極するのに初期に要する電流は 0.08 mA で裸電極の場合には 1.9 mA であった。言い換えれば、遮蔽した電極で $-1.4V$ にするのに要する平均電流密度は 0.195 mA/cm^2 で、それに対し裸電極では 0.078 mA/cm^2 であった。遮蔽した電極で電流密度が高いのは Kel-F 円板の下でいくらか電解液の漏洩が起きたことを示している。

それにもかかわらず遮蔽された電極に加えられた全電流が裸電極に加えられた全電流より 96% 少なく、この減少は遮蔽の影響による面積減少が 98% であることに比較して同程度である。

Kel-F 円板は i_h を減らせるには効果的であるが、図 16 に示すように i_m に対しては効果がない。多孔性の Kel-F で被覆された電極について図 16 に与えた i_m の定常値は 0.347 mA/cm^2 で裸電極の場合の 0.278 mA/cm^2 と匹敵する (図 16 のプロットのように)。鋼薄膜を透過する発生ガスのパーセンテージは遮蔽電極の場合には 10.6% で裸電極では 3.6% である。この遮蔽電極を透過する水素量の予期せざる高い値は次のような要因が基因し得る: (1) 加えた電流と遮蔽の下でのぬれた部分での腐食による水素発生, (2) 細孔からはいった水素の薄膜内での拡散路の横拡がり, (3) 薄膜の発生側の遮蔽

図 16 水素流れに及ぼす Kel-F 円板の影響

* 訳者注: Small Holidays の訳

部での表面拡散およびそれに続く鋼中の拡散。

遮蔽電極では発生用の全電流が少なく pH 7.0 の硫酸ソーダ溶液中の鋼の腐食速度は非常に遅いので、要因 (1) に基づいて鋼を透過する水素の量は i_m の高い値を説明するには不十分である。要因 (2) は i_m の増加にいくらか寄与するが種々の発生電流について計算した拡散係数の値のバラツキは、鋼を透過する水素の量を決めるには鋼の表面状態がより重要であることを示している。これらの理由から、著者らの意見は、水素の発生した位置から水素が表面拡散してそれが大きな表面被覆度の原因となり遮蔽電極で観測される i_m の予期せざる高い値に寄与するということである。

被覆した電極についての i_m に対して酸素の効果が無いことも図 16 でわかる。窒素で飽和した溶液中で 22 時間カソード発生後に定常状態の i_m は $0.347 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。その後で活性側の溶液に引き続き各 4.0 時間空気および 60% 酸素-40% 窒素の混合ガスを飽和させたが、これらの処理は図 16 にみられるようにわずかに i_m を減少させただけで、その効果は実験精度範囲内である。最後の状態で発生側の電圧 (e_0) を遮断した後の i_m の減衰を測定した。減衰曲線は Kel-F 円板なしで得たものと同様であった。

討 論 と 結 論

この研究からカソード防食における金属の挙動に関して種々の結果が得られた。カソード分極した電極表面からの水素の拡散はその表面状態に大きく影響される。

式 $D=L^2/6 T_i$ による鋼中の水素の拡散係数の算定は非常に厚い電極の場合に正しく、薄い電極では表面の効果が電極のバルクの性質より支配的である。

片面からのみ水素を発生する鋼中の定常状態での水素の平均濃度は発生しない面からの水素の放出のために非常に小さく、わずかに ppm 以下である。配管については、この状態は管内面で起こる水素発生腐食反応がない場合に常に適合する。

本報の水素濃度はカソード防食で遭遇する高い電位の場合のものである。今まで述べたこの研究で用いた電位はほとんど $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 電極に対して -1.3 V および

-1.4 V で、それぞれ Cu/CuSO_4 電極に対して -1.0 V および -1.1 V である。カソード防食の系は一般には Cu/CuSO_4 電極に対しては -0.85 V 以下の電位を保つように設計される。図 5 にみられるように鋼を透過する水素の量はカソード電位とともに直線的に増加する。

0.02 ppm 以上の濃度の硫化物が存在すると、カソード析出水素のうち鋼に吸収される量が増加する。

電位が水素発生電位までカソードティックである限り酸素の存在は水素の発生および吸収を妨げることはない。酸素は単に、与えられたカソード電位を生じるのに必要な電流を増加させるだけである。

鋼中に拡散する水素にとって有効な面積は、電解液に露出している面積より大きくその理由は水素原子が表面に沿って拡散する能力を持っているからである。

したがって、鋼中に拡散する水素の量は、被覆中の細孔の底のような点源からやって来るということとはできない。

電解質の沖合の pH が高くなると鋼中を拡散する水素の量がわずかに増加する。この研究では緩衝剤を用いなかったためカソード表面の pH は沖合の値より高かった。表面で pH が高くなることは、土壤中に埋設された場合のように拡散が制限される系では更に顕著であろう。

謝 辞

著者らはこの研究を支援して下さい U. S. Steel 社に感謝の意を表したい。

文 献

- 1) M. Smialowski: "Hydrogen in Steel", Chapter 6, Pergamon Press, New York, (1962)
- 2) I. A. Bogatoskaya: *J. Chem. Phys.*, 54, 269 (1957)
- 3) DMIC Report No. 219, Battele Battele Memorial Institute, (1965) June 30
- 4) M. A. V. Devanathan & Z. Stachurski: *J. Electrochem. Soc.*, 111, 619 (1964)
- 5) J. H. Shively, R. F. Heheman & A. R. Troiano: *Corrosion*, 22, 253 (1966)
- 6) P. M. S. Jones, R. Gibson & J. A. Evans: AWRE Report No. 090/65, (1965) Nov.
- 7) J. O'M. Bockris & E. C. Potter: *J. Electrochem. Soc.*, 99, 169 (1952)
- 8) J. O'M. Bockris, J. McBreen & L. Nanis: *ibid.*, 112, 1025 (1965)
- 9) L. J. McEwan & A. R. Elsea: *Corrosion*, 21, 28 (1965)