局部電池電位の測定による腐蝕試験

訳 者 伊 藤 伍 郎*

Corrosion Testing by Measurement of Local Cell Potentials

James K. Rice

Corrosion, Vol. 10, No. 1, 25~29 (1954) January

電解質の稀薄溶液中での金属の腐蝕は、その表面にある無数の局部電池の作用によっておこるのが常である。金属がその単位面積から溶液中へとけこんでゆく量の合計は、その面積中にあるそれぞれの局部電池から溶液中へとけこむ量を合せたものに等しい。局部電池作用の状態は色々であり、またそれは溶液の特性と同時にその電位の複雑な函数である。そしてまたその局部電池電位は金属の表面の各点の化学成分、結晶構造および応力等の函数である。

これらの局部電池電位や局部電池の電流のためのオーム電位の測定は、最近までは特別な場合にのみ実行可能であった。この測定をはじめて企てた頃に生じた困難な点は、試験せんとする金属で作った廻転電極と固定した探針電極とを組合せて用いることにより克服された。この装置と技術について詳しく述べた 2~3 の論文が McAndrews, Colner, Francis 1,2) および著者 3,4) により提出されている。

原 理

この方法の原理は試験片の表面が、固定した探針電極に対して循環経路を通して速かに動くことである。そこで第1図に電氣的な比喻で示したように探針はA—Aの

第1図 電解質中で腐蝕しつつある金属になぞらえた電気回路

道の抵抗に沿って滑動する接点の作用をする。この道の電位は各点でちがっているので、探針と試片の表面との間の相対運動のための小さな交流電圧が試片と基準電極とよくなる電池の大きな直流電圧に印加されて生ずる。探針の動く道を循環させる、すなわちこの場合には探針を試片の周囲に沿ってまわすことにより、電位も循環的

に変化する。循環的な電位はオシロスコープを用いて求められ、陰極線管の面に定常図形となってあらわれる。図形の縦軸 (y軸) は探針の動いた道 (x軸) に沿っての試片と基準電極とよくなる電池の電位をあらわす。この測定に用いた装置を第2,3 およびに4図に示す (第2図および第3図略す、訳者)。

第4図 廻転電極組立図

装 置

試片は直径 0.25 in, 長さ 3 in の丸棒で、毎分 1100 回の一定速さでまわる軸につけてある。各試片の中ほどおよびはしはポリエチレン塗料をぬり、水際や端部の影響がないようにした。試片を試験せんとする液に浸けて、長さにして約 1 in の表面が液に触れるようにし、他の部分は上述の如くに覆ったのである。探針極は 8 mm の O D ガラス管から毛細管に引伸ばし、その部分は KCl と寒天の液がつめてある。細くしない部分には KCl の飽和液を入れて水銀—甘汞電極としてある。探針極全体はマイクロメーターで支え、試験片の面から所要の正確な距離においたり、試片の縦軸に平行に動かしたりできるようになっている。こうやって試片の全面はそれから所要の距離にある探針極により走査できる。溶液の容器はガラス製で容量 500 ml であり、底から流入し最上部近くから溢流するように作ってある。試片、探針および水槽はすべて磁氣的に遮閉されて、測定回路の感应起電力の影響がないようにしてある。

探針電極は直流増巾器の入力側につなぐが、その導線はシールド端子をもった同心シールド線である。試片は廻転心棒に電氣的によく接触するようにしっかりと取附けられている。廻転心棒は磁氣的遮閉に水銀溜めの接触

* 科学研究所

によってつながれている。遮閉された可変直流電源がシールドと直流増巾器の接地された入力端子につながれている。この直流電源は、試片と探針極とよりなる電池の直流電圧を打消し、それによって比較的小さな交流成分を歪なしに増巾できるようにするためのものである。これは以前に用いた方法、すなわち直流電位の正確な値を交流成分の測定と同時に進行直流ブロッキング・キャパシター法よりもすぐれた方法である。

直流増巾器の出力は陰極線管の垂直偏向板に入れる。この管の水平偏向板は直流掃引電圧発生器を組合せ、その振動数は試験片の廻転と同期させる。この同期は光電装置と適当な増巾器とによる。光源とガス入りの小型光電管を廻転軸の近くにとりつけ、軸につけた円板の短冊孔がその一回転ごとに光を光電管にあて、かくして掃引電圧発生器に時間を測る脈動をあたえる。

装置の全部を完全に磁氣的に遮閉することの必要を強調することがきわめて大切である。何故ならば回路の抵抗が大きく、増巾率の大きいことが必要であるからである。適当に遮閉することに失敗すると信号と雑音との比を小さくし、測定した図形に 60 サイクルの雑音が重なってくる。

廻転電極の装置とは別に試験液関係の装置がある。液は小さなポンプによって溜めと電極装置の中の水槽との間を常に循環している。水槽から溢れた液はこまかい空気泡を含む流れのある混気筒中で空気とふれ、それから溜めへもどる。溜めは攪拌され、定温に保持されている。この部分は、試験する環境によってどんな形のものをえらぼうとも勝手である。

試験液の比伝導度が 100,000 m mho 又はそれ以上のように大きい時には、液が裸線と同様に誘導起電力に感應するから全装置を遮閉することが必ず必要であることは注意しなければならぬ。また高抵抗の第二の基準電極が廻転する試片の代りに用いられ、試片がこの装置の電気系統から隔離されているような時には液の伝導度が 100 m mho 以上になると上述と同じ注意が必要になる。

測定法

試片の脱脂、酸洗その他は普通の方法によった。試験液と基準電極は求める温度で平衡状態にあるようにした。

すべての電気装置は測定を始める前に 1 時間働かせてその後の変化を防いだ。

用意した試片を廻転軸にとりつけ液に浸ける。探針極を試片の面から必要な距離に動かす。インヒビターの試験の時の距離は 0.010 in を用いた。記録は試片を浸けてから 1 分以内に始めた。求めた図形は光学的記録装置で方眼紙に記録した。

探針極は記録する度に約 0.5 in ずつ試片の面からは

なして、表面の近くの流れが長時間乱され、そのために普通の状態で表面におこるいかなる反応も乱されることがないようにした。

廻転極についての初期の試験では、図形の最大増巾率をうるために試片の縦軸に沿ったある位置をえらび、その試片についてのその後の図形はすべてその位置でやった。これから述べようとするインヒビターについての試験は記録した各図形に対してそれぞれ最大増巾率をえらんで行った。

図形の解釈

上に述べたように図形は、探針を試片の表面に沿って動かすと試片と基準極とよりなる電池の電位がどう変わるかを示すものである。ある円周に沿っての記録された電位差は局部的な陽極部と陰極部との電位差と、局部腐蝕電流によるオーム電位とより生じたものである。腐蝕電流は局部電池の電位と電流の流れ道の抵抗との複雑な函数であるから、記録された図形と局部腐蝕率とは比較的な基礎によってのみ一致しうる。

現在までの報告によると、このような制約は同じ比伝導度において、また表面から同じ距離での図形をくらべる時のものである。

後述の比較試験の図形を解釈するためには図形の最少電位の点を通して引いた横軸と図形との間の面積をパラメーターとした。これは結果として、表面に平行で廻転軸に垂直な探針の通路の平面内にある電流のベクトルの積分である。

局部陽極および陰極部分は常に変わりつつあり、はじめは一つが、次には他が優勢になっているということは既に述べた。

このために探針を全円周について位置させて最大面積の図形を生ずるにすることが必要になる。報告の面積の単位は任意に mm^2 をとった。

結果の考察

一つの試片の縦軸の同じ場所で、それから種々の距離において得られた代表的図形の様子を第 5 図に示す。この図形は局部陽極陰極が完全に定常状態にある時に 10 分間隔で一時間に記録したものである。各々の図形の最低点を通る横軸の電位の大きさを示してある。おのおのの図形の初めから終りまでの X 軸に沿っての距離が一つの完全な円周をなすから、X 軸は $0 \sim 360^\circ$ に分割される。第 6 図は廻転平面内の一つの半径に沿っての電位を示す。これらの電位は第 5 図に示した図形から得られた。各曲線は上昇傾向を示していることは注意を要する。そしてこれはこの図形で示されたこの場所の陽極と陰極との間に電気の流れがあるのと同時にこの試片の面上のどこかこの場所の近くのより強い陽極からここ全面へ相当な電流が流れこんでいることを示している。

第 5 図

第 6 図 一つの半径に沿っての電位

第 7 図 等電位線

温度 46°C, 伝導度 265 m mho,
pH 6.2

第 7 図は廻転平面内での電位の等しい点を結んだものである。これは半径方向の電位を示す第 6 図から作った。試験片の肉眼観察によると、第 7 図の 260° の場所のように甚だしく陰極的な所には析出物がないことがわかる。図形の記録が充分速くできれば、試片の表面から所要の距離における等電位図を書くことができよう。

第 8 図、第 9 図および第 10 図は図形の面積と時間との関係である。図形は試片の表面から一定の距離で、図形の最大面積を得る円周に沿ってやったものである。これは異なる pH 値におけるインヒビターの濃度の影響を示して

第 8 図

第 9 図

第 10 図

いる。

試片を観察すると、 200mm^2 以下の図形面積は非常に低い腐蝕率に相当することがわかった。インヒビターのない液中での試片の図形面積は 1500mm^2 でこれは高い腐蝕率に相当する。

図形面積と時間との曲線ははじめの 3~4 時間では 50mm^2 以内の差で再現しうるのが普通である。正確さはインヒビターの種類によって相当変るらしい。記録した円周に沿っての電池の平均の電位と、試片全体の電位との差、例えばその円周が他の部分にくらべて特に陰極的(又は陽極的)であるような場合にこれを考えに入れるのを怠ると、結果の正確さが比較的悪くなることが想像される。弱い陽極部は陽極的インヒビターによって強い陽極部より前に受働態化することが図形から推測される。そこで他の部分より強く陰極的である表面の部分について得られた図形面積は、強く陽極的な部分から得られた図形面積よりも、陽極的インヒビターによって時間と共に急激に減るであろう。もしこのことが正しければ、これは試験の比較に第二の制約となる。

総 括

これまでの方法によって、優勢な陰極部のなかにも陽極の存すること、またその逆の場合もあることをたしかめた。また局部電池で陽極から陰極に(またその逆方向にも)電位の連続的变化のあることをたしかめた。試片全体の電位の変化は局部陽極と陰極との数の比が変ることによっても変ることがわかった。表面に非常に高抵抗な被膜の存在すること、およびその抵抗の大きさは溶液の比抵抗の変化が電位に及ぼす影響をしらべることより求められそうなことを知った。

そこで上述した廻転電極法は、稀薄電解質中の試片表面の局部電池作用をしらべる方法として非常に実用的である。現在の状況では得られた数字を直接に重量減少あるいはそれと似た数字と関係づけることは莫大な計量をしなければできない。このような制約があるが、この結果はインヒビターの作用、いろいろの液の作用および表面状態等について外の方法で得られた結果と比較しうるし、またもっと多くの知識をあたえるものでもある。しかしこの方法の最も致命的な制約の一つは静止状態の腐蝕過程をしらべることのできないことである。

文 献

- 1) J.B. McAndrew, W.H. Colner & H.I. Francis, New way to Detect and Locate Corrosion, Chem. Eng., 59, No. 2, 305 (1952) Feb.
- 2) J.B. McAndrew, W.H. Colner & H.I. Francis, Rotogenerative Detection of Corrosive Currents, National Advisory Committee for Aeronautics, Technical Note 2523, Nov., 1951.
- 3) J.K. Rice, A Rev. of Testing Techniques in Cooling Towers, Paper presented at 13th Annual Water Conference, Engineering Soc. of Western Penn., Oct. 21,

1952.

- 4) J.K. Rice, The Rotating Electrode as a Method of Measurement of Local Cell Action Potentials in Corrosion Testing. Paper presented to the Houston Section, NACE, Houston, Dec. 9, 1952.

討 論

R. S. Y. Yoseph, Chief, Sanitary Engineering, Strategic Air Command, Offutt Air Force Base, Omaha, Neb. : の質問

廻転電極法による測定におよぼす迷走電流の影響の問題は本著者により極めて上手に扱われている。この問題は私が MIT の水力学研究室で空気攪拌タンク内の溶解酸素の測定に水銀滴下電極と廻転白金極を用いた装置を研究していた時にも研究題目になった。(MIT Tech. Rep. 3, Public Health Project No. R. G. 863, 1951, 論文題目“混気操作中における水中酸素濃度の連続測定”。著者, A. T. Ippen, R. S. Y. Yoseph, B. N. Posthill)。装置ができて、実験用混気タンクも完成してから、はっきりした理由もないのに変な測定値が出た。一組のサンプルについての記録計の補正は充分やったのであるから、これは疑問であった。

迷走電流の影響をしらべた結果、装置および記録計を完全に遮閉することにより容易に良い値が得られることがわかった。そこで混気装置をゴムの台にのせ他の装置から電気的に絶縁することが必要になった。またすべての電気的の出力部に電圧安定装置を用いた。私の意見としては、ポーログラフ法による酸素記録計が実用になるかどうかは迷走電流の影響を消せるか否かにかかっていると考える。溶解酸素の測定が最も重要であるようなある種の混気操作にとってはこのことは毎り難い骨折となろう。

H. A. Cataldi, Chicago, Ill. : の質問

著者は電氣的遮閉のむずかしさを強調し過ぎて、これと同様な測定を試みんとする人々の鋭気を挫くようなことになりはしまいか。われわれは粒界および溶接の影響をしらべるのにこの方法を用いた。電解質はガラス製のビーカーに入れた。注意すべきことは信号の入る導線を遮閉し、装置の色々な部分を接地することだけであつた。これと著者の場合との差がどこにあるのか私は疑問に思う。幸にもわれわれは迷走電流の少ない所にいたのであるかもしれない。

J. K. Rice : の答

誘導起電力による困難は電解質の伝導度がますます減ずる。液の伝導度が数マイクロモの程度であると、液の容器および導線の遮閉を嚴重にする必要がある。しかし液の伝導度が数千マイクロモだと導線はよく遮閉する必要があるが、液の容器はそれほどでなくともよい。