局 部 電 池 電 流 と 電 位

訳 者 諸 住 高*

Cell Currents and Potentials

Robert Pope **

Corrosion Vol. 11, No. 4, 189~194 (1955) April

電気技術者、ことに通信技術者は複雑な長い電気回路を抵抗、インダクタンスおよび電気容量の並列または直列結合からなる、同一特性の比較的単純な等価回路に還元する慣習がある。この等価回路の特性を調べると実際の回路で起り得る諸効果が明らかになる。この報文はこの方法を腐蝕電池に応用しようとするものである。分極現象は非線型に変化するため、分極電位を表現するには等価回路中に可変電圧として記入すべきであることがわかった。

本論文に述べる研究は電気技術者に電池作用 (cell action) を説明しようというもくろみで始めたもので、主として電気技術者の観念から説明する。

局部電池電流 (cell current) と腐蝕抑制に要する最小電流密度に関する特性を示すために、等価回路の他に分極線図を用いる。分極線図 (polarization diagram) は R. M. Burns¹⁾ をはじめ引用文献欄に示すような人々によってすでに用いられている。

分極に関する単純な概念

ここでは電気化学者の間で問題となっている分極あるいは電流分布に関する議論までは立ち入らない。分極については次のような単純な考え方をしておく。すなわち、分極とは単に電極から電解質溶液へ、またはその逆の方向に電気が移動するときの電極電位の変化と考えておくことにする。電極電位はその電極と、抵抗効果が入らぬようにごく近接した場所に置いた半電池との間の電位差で表現する。電極表面における抵抗効果は電解質抵抗の一部として考える。混乱を少なくするために半電池の静止電位^{*3} (static potential) は全く同じとし、また十分電気的に負で電極がこれに対し常に正となるようにする。電極表面は電流により被膜を形成せず、電流を零にすればいつもものの静止電位に戻るものと仮定する。電解質を通してのイオン伝導は抵抗体における電子伝導と同様の抵抗効果を持つと考える。

電気防蝕作用を説明するには電流重畳理論を応用する。すなわち、回路のすべての部分の正味の電流は各種

電源よりの電流の総和である。例えば、電解液を介してアノードからカソードへ 100 mA の電流が流れる場合があるとすると。これに防蝕電流を流すとき、その分布は電池電流に無関係なものと考えることができる。防蝕電流の中アノードへ 75 mA、カソードへ 40 mA 流れると仮定すれば、アノードの正味の電流は 25 mA (100 mA の電流から 75 mA の防蝕電流を差引く)、カソードの正味の電流は 140 mA (100 mA の電池電流に防蝕電流 40 mA を加える) となる。こうするにはもちろん電流の方向をきめておく必要があるが、この研究ではこの方向を電流が導電体もしくは抵抗体中をより正の電位からより負の電位の方へと流れるようにとる。これは電子の流れの方向とは逆向きである。

アノードを静止電位に復帰させること

1 個宛のアノード、カソードからなる単一電池においては、電気防蝕により腐蝕を抑制するに必要な最低条件はカソードをアノードの開路電位、すなわち、静止電位にまで分極しなければならぬということである。この法則は電池回路中の (導電体および電解液の両部分における) 電気抵抗が無視しうる場合にのみ成立する。この場合には、アノード近傍はカソード近傍と全く等しい電位になる。また、この法則が成立するには電池回路内に何ら重畳電圧が加えられていないことが必要である。この法則の適用にはこのような制限があるのでこの研究ではこれを用いないで、もっとはっきりした一般的な法則を用いることにする。すなわち、腐蝕をとめるにはアノードの電位をその静止電位まで復帰させなければならないということである。

表式や図に使用するために一連の略号をきめたが、これを第 1 表に示す。

第 1 表 略 号

- E—電極電位 (電極表面に近接した半電池に照合する)。
- e—分極電位
- V—その他の電位、例えばバッテリーの電位 (BV)、抵抗による電位降下 (RV) など。
- I—電流
- R—抵抗

* 北海道大学工学部

** 旧 Bell Telephone Laboratories

*3 訳者註 電流 0 の状態にある電極の電位。

A—アノード

C—カソード

S—犠牲電極

O—静止条件(電流0)

Q—定常条件

P—防蝕, 例えば防蝕電流(PI)

MP—最低防蝕条件

況 例

CE—カソード電位

QCE—定常条件にあるカソード電位

MPAI—最低防蝕条件におけるアノード電流(0に等しい)。

MPI—最低防蝕電流, MPSI も同じ。

分 極 曲 線

電極と電解液との間に電気の授受が行われる場合、通常その接触部分に分極電位が生ずる。これは電流を妨げる方向に作用するので所謂“逆起電力”の形にある。本研究で関心のある範囲をはずれる点に到るまで分極電位は電流密度(または一定の大きさの電極については電流)の変化にともなって変る。電流密度が増す程分極電位は増大する。しかし、この関係は直線的ではない。分極は電流を妨げるように作用するから正の方の電極(カソード)はより負の電位へ、また負の方の電極(アノード)はより正の電位となる。ある一定の電流密度では普通カソードの方に分極の方がアノードの方に分極よりも大きい。

分極と電流密度との関係は分極曲線として知られる曲線で示すことができる。第1図は単純な電池のアノード

およびカソードの分極曲線を示す。アノード分極の影響をはっきりさせるために、普通よりはアノード分極を大きめに書いてある。

単一ガルヴァニー電池

討議に入る前に第1図に示すような単一ガルヴァニー電池の電流および電位について概説する。図の上段は電池とその防蝕回路の配置図である。中段はその等価回路を示す。電池回路中の固定電位は電極の静止電位をあらわしそれぞれ違う値を持っている。それに直列に接続する可変電位は分極電位に概当する。電位計は電極の作働電位、すなわち静止電位と分極電位との代数和を示す。

分極線図のカソード電位曲線(CE)およびアノード電位曲線(AE)は、電流の増大にともないカソード電位はより負、アノード電位はより正となる様子を示している。このアノードとカソードとを結ぶと電池電流は AE と CE との交点に落着くであろう。これは定常条件^{*4}と呼ばれ、この条件の電位および電流には最初にQという文字をつける。分極線図と等価回路とから

$$QCE = QAE$$

$$\text{また } QCI = QAI$$

となることがわかる。

アノードの腐蝕をとめるには電気防蝕回路を通して防蝕電流(PI)を供給する。その一部はアノード、残りはカソードへ流れる。この防蝕電流は正味のアノード電流を減らし、AE 曲線に沿ってアノードの電位を静止電位の方へ復帰せしめる。また、正味のカソード電流を増し、このためカソード電位は交点を越えてさらに負になる。この電池回路には抵抗がないから、常に次の関係が成立していなければならない。

$$CE = AE$$

腐蝕をとめるにはアノード電流が0となるまで防蝕電流を増さなければならない。

$$\text{この時, } AI = 0$$

$$AE = OAE = MPCE$$

最低防蝕条件では防蝕電流の中アノードへ流れる電流は QAI に等しく、防蝕電流と電池電流とは方向が逆であるから電池電流を完全に中和する。カソードへ流れる分は MPSI - QCI に等しい。これは電池電流と同じ向きであるから加え合せると、

$$MPCI = MPSI - QCI + QCI = MPSI$$

となる。換言すれば最低防蝕条件では正味のカソード電流は防蝕電流に等しい。

以上を総括すると抵抗をもたない単純なガルヴァニー

第1図 単純な局部電流

*4 訳者註 原報では equilibrium condition, 「平衡条件」と訳すと電気化学という平衡状態、すなわちある単一電極反応の正逆両方向の絶対反応速度が等しい状態、とまぎらわしいので「定常条件」とする。以下も同様。

電池の最低防蝕条件は次のようになる。

1. アノードおよびカソードの電位はアノード静止電位に等しい。
2. アノードの分極は0となる。
3. カソードの分極は電池の開路電位差に等しく符号が逆になる。
4. 正味のアノード電流は0に等しい。
5. 正味のカソード電流は全電気防蝕電流に等しい。

電極の広さによる差異

単一電池に対する分極線図はアノードとカソードとが同じ広さの時の条件をあらわすものと考えることができる。多くの実際の腐蝕電池においてはアノード面積はカソード面積よりも著しく小さく、そのために腐蝕は非常に小さいアノード面に集中し表面に孔蝕を生ずる。実際には分極は電流密度の函数であるから、面積がふえても電流が変らなければ電流密度が小さくなり分極はへる。

両極が等面積の単一電池と比較するために、類似の電池で全表面積の75%がカソード25%がアノードであるものを考えてみる。この電池では、電池電流密度はアノードの方がカソードの3倍となっている。両電池の全電極面積、すなわち(カソード面積+アノード面積)が同一であるならば、同一の電池電流に対してアノード面積の小さい方がアノード電流密度が大きく、従ってアノード分極は大となる。また、カソード面積が大となる程カソード電流密度および分極は小さい。もっと正確に言えば、アノード電流密度は2倍となりカソードの電流密度は

第2図 大きさの異った電極の影響

50-50は同大の電極を示す。25-75は25%陽極面と75%陰極面を示す

2/3となる。第2図で両条件における分極線図を比較する。これから、腐蝕を抑制するにはアノード面積が小さい場合の方が大きい場合よりも余計に防蝕電流が要するという意外な結論が出てくる。実際は防蝕電流の所要量はむしろカソードの大きさに関係があり、カソードが大きい程アノードの開路電位まで分極するには大きな電流を必要とする。アノード分極曲線が水平であるか、またはカソード面積80%のものと90%のものとを比較する場合であれば、最低電流密度のふえ方はあまり大きな

い。先の二つの比較例で電池の定常電流はほとんど差はない。それ故、アノード面積が小さくなる程、定常条件における電流密度が大となり孔蝕作用も著しくなる。

アノード支配の影響

前述のように、通常同一電流密度におけるカソード分極はアノード分極に比べて大きい。この状態では主としてカソード分極が電池電流、したがって腐蝕速度を支配することになりカソード支配にあると称せられる。ある条件では腐蝕電池のアノード分極の方が大きくなりアノード支配となる場合も起り得る。幸い、実際の腐蝕においてはこのようなことはめったに起らない。

第3図 陰極支配と陽極支配の電池の比較

第3図に相異なる2条件の分極線図について最低防蝕電流に対するアノード支配の影響を示す。両電池の開路電位差は同一だが、互にアノードとカソードの分極曲線を入換えてある。前出の線図と同じ分極曲線をそのまま使うと図が長くなり紙面におさまりきれないので、図が大きくなり過ぎないように分極曲線を仮に直線にした。この図からの重要な結論はアノード支配の条件では腐蝕を抑えるに必要な防蝕電流が極端に大きくなることである。このような場合には電気防蝕はあまり適当でない。

Pearson の折点法 (null method)

最近 J. M. Pearson はアノードとカソードの分極度の差異にもとづいて、電気防蝕に必要な最低電流を決定する方法を進展させた。ここでこの方法の背景となっている理論について調べることは興味深いことであろう。それにはアノード分極曲線を前出の線図よりも平らなものとして考える必要がある。前述の場合は種々の電池特性の諸影響をわかりやすくするためアノード曲線を誇張して書いてあるので、ここでより平らな曲線を用いることは妥当である。

第4図は平らなアノード曲線を持つ通常の分極線図を

第 4 図

示す。その下に防蝕電流と電極電位との関係を点綴している。両電極は等電位にあるためグラフは1本しかない。防蝕電流0の電極電位は分極線図に示すように定常電位になる。小さい防蝕電流ではアノードの復極のため電極電位はほとんど変化しない。最低防蝕電流ではアノードの開路電位にある。防蝕電流がそれ以上になると、アノードはカソードとなり、アノード曲線よりは急な傾斜のカソード分極曲線に沿って下る。その結果電流電圧曲線の傾斜が変化し、一定の防蝕電流の微小変化に対し電極電位はより大きく変化する。この例では傾斜の変化が非常に明確である。これはこの理論上の単純な電池に抵抗がないということに帰せられる。実際試験においては抵抗の影響を消去しなければならないが、これには高級な装置と進歩した技術とを必要とする。それでも電極電位曲線の「折点」は最低防蝕電流の決定に有用である。

第 5 図 附加電位を持つ同種電極の電池

外部電位を附加した場合の同種電極対

第5図は外部電圧(BV)を附加した同種電極からなる電池を示す。元来の静止電位は相等しいが、バッテリー電位(BV)の印加のため一方の電極電位が他方の電極よりも高められている。電位が高められた方の電極、すなわちより正の電極はアノードになる。このことはガルヴァニー電池の場合のより正の電極の方がカソードとなるのとは相反するように考えられる。この見掛け上の混乱を除くにはもっと基本的な法則に立ち戻らねばならない。電流が流れてない電極は静止電位を保つ。もし電極電位を静止電位以上に高め、より正にするとその電極はアノードになり、逆に低めて静止電位より負にすると電極はカソードになる。このような電極電位の変化はポテンシャルの異なる他の構成体と結ぶことにより可能になる。ある電極の電位はより正の電極と結ぶか、あるいはバッテリーの正極に結ぶ(一方の同種電極を負極に結ぶ)ことによって高められる(より正になる)。それ故、いずれの場合にも静止電位よりも高められた電極がアノードとなることは明白である。

印加電位をカソード回路、アノード回路またはその両者に附属するという三つの場合を考え得るが、ここではカソード回路に附属するものと考えておこう。そうすると単なるカソードのかわりにカソード+バッテリーとなり、第5図下段の分極線図を画きうる。

比較のためバッテリー電圧(BV)を第1図の単純な電池の開路電圧に等しいようにとってある。両線図を比較するとこの2条件の類似性がわかる。唯一の差異はカソード曲線が(カソード+バッテリー)曲線となる点である。

異種電極に電圧を印加した電池では、バッテリー電圧を両電極の中の一方に附属すると考えてその性状を解析できる。また、極性がきちんとしていさえすればどの電極を選ぼうと差はない。電極+バッテリーが他の電極より正となれば前者はカソード回路となり、電極+バッテリーが他電極より負となればアノード回路となる。バッテリーが違った状態を表示したとしてもこの法則は成立する。

電池回路における抵抗

実際の場合アノードとカソードにおいて若干の電気抵抗があるからその影響が重要になる。第6図は抵抗を持つ電池を示している。カソード抵抗はカソード電位を抵抗電圧(IR 電圧降下)だけ低下する作用があり、アノードの抵抗はその抵抗電圧だけアノード電位を上昇させる。それ故、分極線図上に新しい2曲線 CE-CRV, AE+ARV がひかれる。定常電流はこれらの新しい曲線の交点でできる。抵抗がある時は、ないと考えた場合よりも定常電流が少くなる。電池電流がへるため分極は小となり分極電圧の減少分が抵抗電圧となる。

防蝕電流に対する抵抗の影響は、抵抗がアノード部カ

第 6 図 抵抗を持つ局部電池

第 7 図 陽極抵抗および陰極抵抗の影響

ソード部のいずれにあるかによって違って来る。この効果を解析するには、まずこの全抵抗がアノード部にある場合と全抵抗がカソード部にある場合と二通り考えることができる。これらを第7図に示す。

全抵抗がアノードにある時は、最低防蝕電流はアノードが抵抗をもたないと考えの場合と全く同一である。最低防蝕電流ではアノードの正味の電流が消失するから、

抵抗を通過する際に IR 電圧降下を生ずるような電流は存在しない。しかしこのアノードは防蝕電流の分布に影響をあたえる。抵抗のない電池の場合よりは余計にカソード側へ流れる。その分だけカソードを余計に分極し定常条件におけるアノード抵抗電圧に打勝つようになる。

抵抗がカソードにある場合も防蝕電流の分布は影響をうけるが、この場合はカソードへの電流は減少する。そのため電池中に抵抗がない場合に比較すると少ない防蝕電流でアノード電流は 0 となる。防蝕電流が少ない程カソードの分極は小となる。しかし抵抗による電圧降下は分極に相加わる効果があるから、カソードをアノードの静止電位まで分極する必要はない。両者の定常電流は相等しいから最低防蝕電流の中アノードへ流入する分はアノードに抵抗がある時と同じになる。

以上を総括すると、抵抗は電池回路の如何なる部分に

第 8 図 鉛電池の分極試験

第 9 図 実験室的測定の結果附加電位を持つ鉛電極

あるにせよ定常電流, すなわち腐蝕速度を減少する。アノード部の抵抗は防蝕に必要な最低電流を減少させないが, カソード部はこれを減少する。電極の導体部分の抵抗の抵抗は電解液中の抵抗と同効果があることは興味深い。

実験室的測定

以上の理論的考察から導かれる結論を検証するため, 次の実験室的試験を行った。寸法約 2in^2 の鉛電極2個, 鉛—塩化鉛半電池と第8図の回路を用いた。両電極間に約 0.26V をかけ, 電気防蝕回路の両分岐部分の導体部の抵抗を等しくするために, この電圧を結線部を境にして2分する。防蝕電流を流す前に $10,000\Omega$ の可変抵抗で電池電流を調節する。このように電池電流を調節できるようにすると定常電流より小さい電池電流に対する分極曲線を求めることができる。可変抵抗を全部抜き, CELL と書いたスイッチを閉じると定常電流がえられる。アノード電流が逆転するまで防蝕電流を少しずつふやしながら流す。測定結果を第9図に示す。アノード電流が0となる時のアノード電位はもとの静止電位と 5mV 違うに過ぎなかった。試験槽の大きさが十分でないで抵

抗電圧の測定をアノード, カソードに分けて測定出来ないで, 全抵抗電圧はカソードに影響するものとして示してある。

文 献

- 1) *R.M. Burns*: The Corrosion on Metals. I. Mechanism of Corrosion Processes. The Bell System Technical Journal, 15, 20~38 (1936) Jan.
- U. R. Evans*, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 2nd Edition p. 348, 1948, Longmans, Green & Co.
- R. H. Brown & R. B. C. Mears*: Cathodic Protection, The Electrochemical Society. Peprint 81—19, 1942.
- W. A. Wesley & R. H. Brown*: Fundamental Behavior of Galvanic Couples. Corrosion Handbook, H. H. Uhlig, Editor, 1948.
- J. M. Pearson*: Null Methods Applied to Corrosion Measurements. Trans. Electrochem. Soc. 81, 485 (1942).

24頁よりつづく

の抵抗要素 R_{Kcp} が問題とならなくなる。抵抗要素 R_{ef} が R_{Kcp} に対して大きくなり, かつ所要防蝕電流 I_p が小さいと構造物の測定電位は基準電極の位置によってほとんど変らない。

5. 土壌や水の比抵抗が増すに従い補助陽極の位置が所要防蝕電流 I_p に大きな影響を持ってくる。第2表を参照されたい。局部陽極の近傍に補助陽極を置くことは実際は陰極側の抵抗要素に R_{Kcp} の抵抗効果の一部を加えたことになる。

6. 腐蝕電流に対する所要防蝕電流の比は環境の比抵抗が増大すると共に大きくなる。本実験で高比抵抗液中における比 I_p/i_a は 32 で, 低比抵抗液中においては 3 であった。

7. 高比抵抗液中の裸出金属では陰極還元反応に顕著な変化を伴わずに完全防蝕が達成されるので, DC 帰零電位—外部電流曲線の屈曲は実際の所要防蝕電流と一致し難い。高比抵抗液中の陰分極は大部分が IR 降下型で, 従って陰極還元反応に変化を生ずる前に防蝕が達成されるのであろう。

8. 低比抵抗液中では IR 降下型の分極は余り重要でなく, 従って電位—電流曲線の屈曲が有意義となる。

9. ミルスケールの電位は銅よりしばしば陰極的なことがある。

10. 高比抵抗液中において電流が遮断された時に測定される防蝕電位 E'_a は防蝕電流による IR 降下の影響を含まないから所要防蝕電流より過大な電流を必要とする。

11. 防蝕基準の測定における基準電極の正しい位置を決定するに当たって問題となる空間的因子についてはさらに研究すべき余地があるものと思われる。

参考文献

- 1) *W. J. Schwerdtfeger & O. N. McDorman*: J. Res. NBS, 47, No. 2, 104—12 (1951)
- 2) *J. M. Pearson*: Trans. Electrochem. Soc., 81, 317—40 (1942)
- 3) *H. D. Holler*: J. Res. NBS, 45, 5, 373—80 (1950); 47 1, 1—6 (1951)
- 4) *R. H. Brown & G. C. English*: Cathodic Protection - A Symposium. NACE, p. 7—11 (1949)
- 5) *R. H. Brown & R. B. Mears*: Trans. Electrochem. Soc., 81, 455—83 (1942)
- 6) *R. B. Mears*: Trans. Electrochem. Soc. 95, 1—10 (1949)
- 7) *M. C. Miller*: Proc. 1st Annual Meeting, NACE, p. 151—165 (1944)
- 8) *Andre Bethune*: Corrosion, 9, 336—43 (1953)
- 9) *H. H. Uhlig*: Corrosion Handbook Glossary. (1948).