酸性河水を使用する水力発電所における腐蝕並びに防蝕の研究 (第6報) 電氣化學的研究 (その3) 陰極的防蝕法

遠藤 彦造* 石原 三郎* 澤田 可 信*

Hikoza Endô, Saburô Ishihara and Yoshinobu Sawada: Studies on the Corrosion at the Hydro-Electric Plants using Acid River Water. (6th Report) Electrochemical Studies (Part 3) Cathodic Protection. The authors studied the cathodic protection of mild steel and gun metal in acid river water. The protection by the use of zinc was almost ineffective and the protection with external E.M.F. required very large protective current density. The effective distance of zinc protector was determined by measuring electrical conductivity and current density in corrosion cell. On the other hand, Laplace's equation for voltaic couple was solved approximately in the simplest case. The solution was in qualitatively good coincident with the experimental results.

(Received July 4, 1951)

I. 緒 言

陰極的防蝕法が水溶液中の金属の電氣化學的腐蝕に對する防蝕法として有効であることはすでによく知られている。本方法において問題となることは保護金属を用いる場合にはその保護能力のおよぶ範囲を、また外部電源より陰極電流を與える場合には消費電力を決定することである。酸性河水を使用する水力発電所において水壓鐵管の防蝕法として本方法を實施した例は青森縣駒込川上松澤發電所であるが同所においては水壓鐵管の上部に“ジンクホール”を 20 m 間隔に設け厚さ 2 cm, 20 cm 角の Zn 板を保護金属として取りつけてある。このような方法でどの程度の防蝕効果があるか實施後なお日が浅く判定出來難いので、流動する酸性河水による金属の腐蝕に對する陰極的防蝕法の効果をしらべるために本研究を行った。

II. 實驗方法

試料は軟鋼 (C 0.1%) および砲金 (Sn 10%, Zn 2%) を用い軟鋼は 850° で 1 hr 加熱後爐中冷却、砲金は鑄造のまゝのものを 3×20×60 mm の矩形板に削り表面はエメリー紙 No. 2 で研磨し測定面は 10 cm² として他はピセン、封蠟またはパラフィンでおうつた。水溶液は水道水 (Cl 5~40 mg/L) に硫酸 (H₂SO₄ 96%) を加えて酸性河水とほぼ同様な組成を有するものをつくつて用いた。pH の測定には pH 試験紙を用いた。溶液の體積は 90 L, 室温で試験した。實驗裝置は Fig. 1 に示すようなものであるが、相對速度を正確に定めることはむづかしいので鐵の自然腐蝕度は流速に比例するものとして自然腐蝕度と回転數との關係を求め、それから流速を求めた。陽極には軟鋼

Fig. 1 Apparatus used for the Measurement of Electrode Potential and the Cathodic Protection.

を用いた。直流電源には蓄電池またはタンガー整流器を用い保護亜鉛は電解亜鉛を鑄造しこれを Fig. 1 に示すように試験片の一端に眞鍮ボルトで取りつけた。

III. 實驗結果および考察

(1) 静水

A. 軟鋼 (a) 直流を用いた場合 (試験時間 120 hrs.)

腐蝕を完全に防止するに必要な最小電流密度 (保護電流密度) は pH が大きい程小さいが pH 6.0~3.0 の範囲では 50~60 mA/dm² 以下である。金属面は黒色になり pH が小さくなると紫色を帯びた。

(b) 保護亜鉛を用いた場合 (試験時間, 30 days) pH 5.5 より大きい場合には亜鉛から 5 cm の範囲において銹

* 東北大學金属材料研究所

(1) 本研究第2報 [本誌, B15 (1951)]

を生じなかつた。pH 5.0 より小さい場合には亜鉛の周辺数 mm を残し他は全面錆を生じた。3% NaCl 水溶液中では 180 days 後にも全然錆を生じなかつた。

B. 砲金 (a) 直流を用いた場合 (試験時間 120 hrs) 実験結果の再現性が小さいが pH 6.0~3.0 の範囲では保護電流密度は大體軟鋼の $\frac{1}{2}$ 以下であつた。

(b) 保護亜鉛を用いた場合 (試験時間 30 days) pH 6.0~3.0 で亜鉛から 5 cm の範囲では腐蝕減量はほとんど零であつた。

(2) 流水

A. 軟鋼 (a) 直流を用いた場合 (試験時間 5 hrs) 実験結果は Fig. 2~5 に示す通りである。pH 5.5 より大

Fig. 2 Cathodic Protection of Mild Steel in H_2SO_4 Solution (pH ~ 5.5)

Fig. 3 Cathodic Protection of Mild Steel in H_2SO_4 Solution (pH 5.0.)

Fig. 4 Cathodic Protection of Mild Steel in H_2SO_4 Solution (pH 4.0.)

Fig. 5 Cathodic Protection of Mild Steel in H_2SO_4 Solution (pH 3.0.)

きい場合は相當に有効であるが pH 5.0 より小さくなれば効果は激減する。また流速と共に急激に減少する。

(b) 保護亜鉛を用いた場合 (試験時間 5 hrs) 効果はほとんど認められない。Zn の周辺部も他の部分と同様に腐蝕された。

B. 砲金 (a) 直流を用いた場合 (試験時間 25 hrs) 砲金の自然腐蝕度は pH による差が小さいので酸性河水の pH の限界と思われる pH 3.0 で実験した。結果を Fig. 6 に示す。砲金では実験の再現性は至つて悪く正確な結果がえられなかつた。

Fig. 6 Cathodic Protection of Gun Metal in H_2SO_4 Solution (pH 3.0.)

(b) 保護亜鉛を用いた場合 (試験時間 25 hrs) 砲金では Zn の効果は軟鋼にくらべて著しく大きい。これは Cu と Zn の単極電位差が Fe と Zn との場合の約 2 倍位大きいからである。また砲金は軟鋼よりも陰極分極が大きいからである⁽²⁾。

(3) 保護亜鉛の有効距離(保護電流密度を維持する範囲)

A. 腐蝕電池による測定 陰極的防蝕法における保護金属としては Zn が最も多く用いられているが實際問題としてはその有効距離を知ることが必要である。Zn の有効距離測定の一方法として腐蝕電池をつくり実験した。実際には水圧鉄管の面積に対して Zn の面積は非常に小さいので腐蝕電池においても陽極面積を陰極面積にくらべて小さくして実験した。すなわち陽極には直径 4 mm 長さ 3 cm の

$$I_x' = \frac{1}{\rho} \left| \frac{dz}{dz} \right| = \frac{1}{\rho} \frac{2\sigma}{|z|}, \quad |z| = |x| \text{ と (3) を代入して}$$

$$I_x = \frac{V}{\pi\rho} \frac{1}{x} \dots\dots\dots (4)$$

次に分極動電力 E が存在する場合を考える。Tafel によれば一般に $E = a \log I_x + b$ (a, b ; 常數, I ; 電流密度) の関係が成立つが, 腐蝕では I が小さく $E = KI_x$ (K ; 比例常數) としてよい。この假定は Zn, 軟鋼および砲金の分極曲線から妥當である⁽²⁾。分極のある場合とない場合では流管の形が變化するがこれを無視すれば任意の流管の抵抗 R_x は $R_x = \frac{V}{I_x'} = \pi\rho x \dots\dots\dots (5)$

定常状態において任意の點 x における電流密度 I_x は ohm の法則から $I_x = \frac{V - KI_x}{\pi\rho x}$, これから x を求めると

$$x = \frac{V - KI_x}{\pi\rho I_x} \dots\dots\dots (6)$$

(6) より $\frac{\partial x}{\partial I_x} \propto \frac{1}{I_x^2}$. I_x を保護電流密度 I_p とすれば I_p は大體自然腐蝕度に相當するから $I_p \propto u^{(4)}$ (u ; 流速) $I_p \propto [H^+]^{(4)}$. 従つて

$$\frac{\partial x}{\partial u} \propto \frac{1}{u^2} \dots\dots (7) \quad \frac{\partial x}{\partial [H^+]} \propto \frac{1}{[H^+]^2} \dots\dots (8)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \rho} \propto \frac{1}{\rho^2} \dots\dots (9) \quad \frac{\partial x}{\partial V} = \frac{1}{\pi\rho I_x} > 0 \dots\dots (10)$$

(7) によれば流速が 10 倍になれば Zn の有効距離は $\frac{1}{1000}$ になる。pH が小さくなれば有効距離は急激に減少する。

pH が 1 小さくなれば有効距離は $\frac{1}{100}$ になる。酸性河水は pH 3.0 で $\rho \approx 1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 海水は $\rho \approx 2 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$ とす

れば Zn の有効距離は (9) から酸性河水では海水の $\frac{1}{100000}$

以下になる。(10) から単極電位差が大きいほど當然のことながら有効距離は大きくなる。以上は pH, 流速, 比抵抗および電位差の影響を各單獨に考えたが pH と比抵抗とは無關係ではない。酸性河水においては Fig. 10 に示したような關係があるがこれは $1/\rho = a + b \log [H^+]$ (a, b は常數で $a \approx 8 \times 10^{-3}$, $b \approx 1.5 \times 10^{-3}$) で表わせる。また $I_p = C [H^+]$, C の値は大體 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 程度である。(6) から

$$\Delta x = \frac{1}{\pi\rho I_p} \Delta V - \left(\frac{V}{\pi I_p} - \frac{K}{\pi} \right) \frac{1}{\rho^2} \Delta \rho - \frac{V}{\pi\rho I_p^2} \Delta I_p.$$

これから $[H^+]$ の變化によつて有効距離がいかんにか變化するかを知ることは困難であるが ΔV を無視すれば $-\frac{1}{\rho^2}$

$$d\rho = \frac{b}{[H^+]} d[H^+], dI_p = c d[H^+] \text{ を代入して變形すれば}$$

$$\Delta x = \frac{b}{\pi c [H^+]^2} \left\{ (V - KI_p) - \frac{V}{b\rho} \right\} \Delta [H^+].$$

従つて $V - KI_p > \frac{V}{b\rho}$ において $>$ の範囲では pH が小さくなるほど有効距離が増大し $<$ の範囲では pH が小さ

くなる程有効距離が減少する。 I_p をとる場合には $V - KI \approx 0$ としてよいから常に $<$ となり pH が小さくなる程有効距離は減少する。 b に比して ρ が非常に大きくなれば $>$ の範囲も現われるはずであるが酸性河水にはかかる場合はない。これらの結果は實驗結果と定性的によく一致する。

陰極的防蝕法は局部電池における陰極部電位が陰極電流による分極によつて陽極部電位に接近してゆき、兩極部の電位が等しくなれば局部電池作用は消滅し腐蝕が進行しなくなることを利用するものである。陰極部分極は主として水素により水素の平衡電位は pH に比例するから、陽極部電位が同一であれば pH が小さいほど Tafel の式からわかるように電流密度 I を大きくしなければ陰極的防蝕法の目的は達せられない。これが酸性溶液では陰極的防蝕法が困難である原因の一つである。さらに酸性河水による鉄および銅の腐蝕は溶解酸素の作用によるものであつて⁽⁴⁾、水素の分極作用は流速と共に激減する。従つて流動する酸性河水に對しては陰極的防蝕法の効果は非常に小さくなる。溶解酸素のみならず酸化能を有する鹽類を含む鉱山水などにおいても同様であろう。復極作用が大きい場合には陰極的防蝕法の効果が小さいことは次の實驗により明瞭に觀察出来る。研磨した鐵板の一端に Zn を接着して pH 4 程度の硫酸中に入れると Zn の周邊 1 cm 位の範圍は鐵は金屬光澤を保っている。この溶液に H_2O_2 を少量加えると金屬光澤部分は外側から急速に消失し初め銹が発生してゆく。これによつて復極反應により Zn の有効距離が減少するのを數分間で目に見ることが出来る。酸性河水においては保護電流密度は自然腐蝕度に相當する電流密度よりはるかに大きい (Fig. 12 参照)。これは自然腐蝕における陽極部分極が大きいことを示すものである。

Fig. 12 Difference between Natural Corrosion Current and Protective Current Density on Cathodic Protection in H_2SO_4 Solutions. 1 m/sec.

終りに本研究について御助言をいただいた森岡進教授および御援助をいただいた東北配電株式会社毒水対策委員会ならびに同委員会主査若林鶴氏、同社發電課戸部省三氏に對して深く感謝の意を表する。