

# 腐食電流に及ぼす液間電位差の効果

Effect of Liquid Junction Potential on Galvanic Current

増子 昇\*・増田 正孝\*  
Noboru MASUKO and Masataka MASUDA

## 1. まえがき

孔食、隙間腐食などの局部腐食は、バルク相との間に対流や拡散による物質移動が阻害されるような状況下でいわゆる閉塞されたアノード部分において進行する。われわれはこの局部アノードに生成する塩濃度の高い溶液とバルク相との間に発生する液間電位差が局部腐食速度に与える効果について研究を始めているが、銅のイオン濃度差腐食に関して興味ある結果を得たので報告する。

## 2. 液間電位差の効果を考慮した腐食分極図

図1に模式図で示した系で、塩濃度の異なる溶液中での金属の電極電位をそれぞれ  $E_1, E_2$  ( $E_2 > E_1$ ) とする。液間電位差  $\Delta E_j$  は次のように定義する。

$$\Delta E_j = \phi_1^s - \phi_2^s \quad (1)$$

$\phi^s$  は溶液の電位である。二つの電極の端子間の電位差は端子の電位をそれぞれ  $\phi_1^M, \phi_2^M$  とし次式で表される。

$$\phi_2^M - \phi_1^M = E_2 - E_1 - \Delta E_j \quad (2)$$

$\Delta E_j = 0$  であれば図1の電極系の端子間電圧 ( $\phi_1^M - \phi_2^M$ ) は電極電位の差 ( $E_2 - E_1$ ) に等しくなるが、 $\Delta E_j > 0$  では端子間電圧は電極電位の差よりも少なくなり、時には  $E_2 > E_1$  であるにもかかわらず  $\phi_1^M < \phi_2^M$  となる事態が起こりうる。この場合に両方の電極を短絡すれば、電極Iから電極IIへ向けて外部回路を電流が流れる結果として、電極電位は高いにもかかわらず電極IIがアノードとなって腐食するということが起こりうる。

図2はEvansの腐食分極図を示し、開路状態で  $E_1^0, E_2^0$  の電極電位を示す二つの電極が短絡状態ではC点 ( $I_c, E_c$ ) の腐食状態 ( $IR=0$  とした) となることを示している。この二つの電極系に液間電位差  $\Delta E_j$  がある場合にこのEvansの腐食分極図をどのように使えばよいかというのが本報告の主題である。

手近かにある腐食の教科書の中には  $\Delta E_j$  の効果の取扱いを含めてEvansの分極図を説明しているものは見当たらない。結論としては電極Iのアノード分極曲線を  $\Delta E_j$  だけ正の方向に (もし  $\Delta E_j < 0$  ならば  $|\Delta E_j|$  だけ負の

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

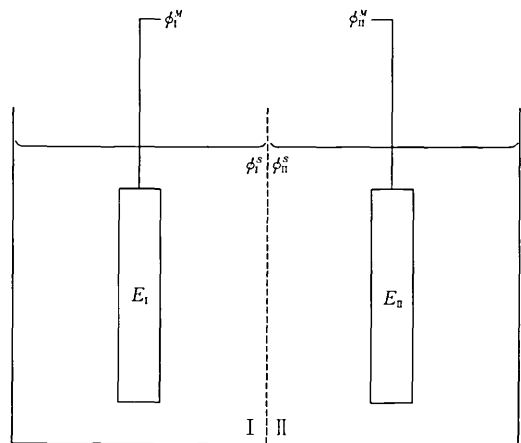


図1 電極系の模式図

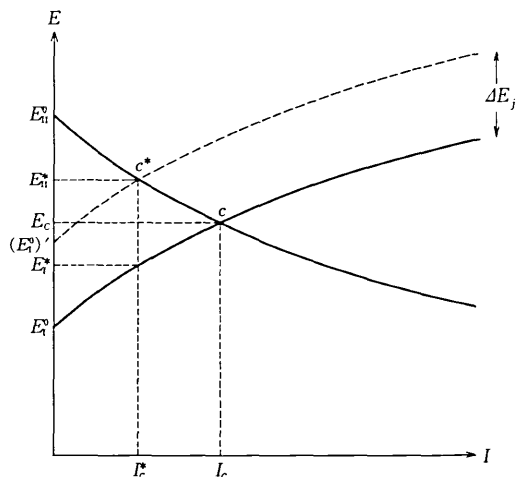


図2  $\Delta E_j > 0, \Delta E_j < (E_2^0 - E_1^0)$  の場合の腐食分極図

方向に) 平行移動させたみかけ分極曲線を引き、電極IIの分極曲線との交点  $C^*$  を求めれば良い。このときの交点の電流値  $I_c^*$  が新しい腐食電流値となる。この交点の電極電位は電極IIの電極電位  $E_c^*$  を意味している。電極

研究速報

I の電極電位  $E_1^*$  は次式で与えられる.

$$\Delta E_j = E_1^* - E_1^* \quad (3)$$

$E_1^*$  と  $E_2^*$  を平行移動させたときの  $(E_1^*)'$  との差が端子間電圧  $\phi_1^* - \phi_2^*$  に相当している. オーム降下なしで両極を短絡させれば,  $(\phi_1^* - \phi_2^*) = 0$ ,  $IR = 0$  であり(3)を得る.

もしも  $\Delta E_j$  が  $(E_1^* - E_2^*)$  よりも大であれば, 図3に示すようにもはや電極 II はカソードになりえないでアノードとなる. 当然このときの分極状態においては  $E_1^* > E_2^*$ ,  $E_1^* < E_2^*$  となる. 点  $C^*$  を定める条件としては(3)をそのまま使える.

もしも  $\Delta E_j < 0$  の場合には図4に示すように最大ガルバニック電流値  $I_c^*$  は,  $\Delta E_j = 0$  を仮定した場合の単純ガ

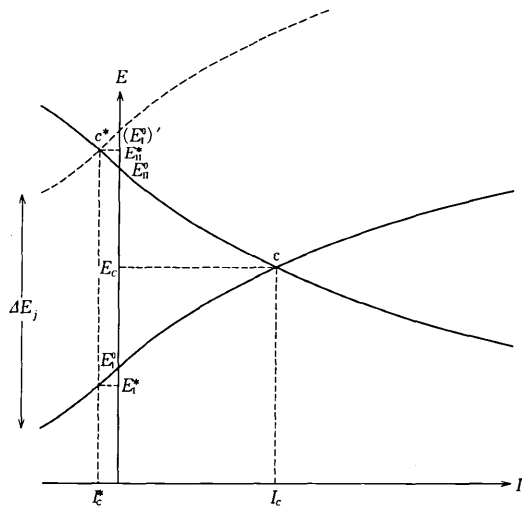


図3  $\Delta E_j > 0$ ,  $\Delta E_j > (E_1^* - E_2^*)$  の場合の腐食分極図

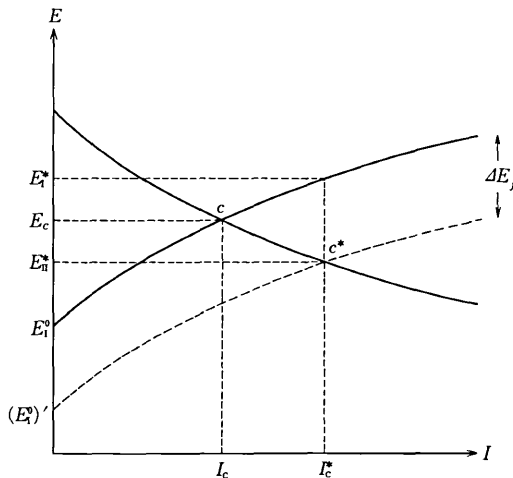


図4  $\Delta E_j < 0$  の場合の腐食分極図

ルバニック電流値  $I_c$  よりも増加する. この場合も代数符号を含めて(3)が成立する.

端子間の外部短絡抵抗を  $R_M$ , 溶液側の短絡抵抗を  $R_s$  とおくと, オーム降下の無視できない場合の条件として次式を得る.

$$\Delta E_j = \hat{E}_1 - \hat{E}_2 - \hat{I} (R_M + R_s) \quad (4)$$

$(R_M + R_s) = 0$  に相当するものが(3)であり,  $\hat{I}$  の絶対値は  $I_c^*$  の絶対値よりも必ず小となる. この意味で  $I_c^*$  を最大ガルバニック電流値と呼ぶことにした.

3. 実験方法

図2, 図3, 図4に示した液間電位差の効果を実証するために, 電極反応が既知の系として銅イオン濃淡電池を用いて実験を行なった.

電極は I, II, 共に  $5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  ( $10\text{ cm}^2$ ) の圧延銅板を用いた. 溶液は  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  としそれぞれの濃度を実験変数として変化させた.

溶液槽 I および II はそれぞれ溶液を  $1.5\text{ L}$  入れて使用する. 両者は  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  の窓で仕切られており, 濾紙 (東洋濾紙 No. 2) を2枚重ねて仕切っている. それぞれ不斉電位を校正した別々の照合電極 (SCE) が, 飽和 KCl 寒天橋によって液絡されている. 溶液と照合電極との間の液間電位差は無視した.

溶液はそれぞれ 2l 調製したのち, 窒素気流下で溶存酸素を除去した. 脱気溶液  $1.5\text{ l}$  を溶液槽に導入したのち約 30 分間以内に一連の実験データを得た. この間のお互いの濃度変化は無視できる程度である.

溶液を導入したのち  $\Delta E_j$  を測定する. 次に各電極の電極電位  $E_1^*$  と  $E_2^*$  とを測定する. 定電流装置によって両方の電極の電極電位の差が  $\Delta E_j$  に等しくなるまで分極を行ない, (3)の成立から最大ガルバニック電流  $I_c^*$  を求める. また両極の電極電位が等しくなるようにするために要する分極電流値を単純ガルバニック電流値  $I_c$  とした. 両端子間を単にゼロ抵抗電流計で短絡させた場合の短絡電流はたとえ  $R_M = 0$  であっても  $R_s$  の分が寄与するために(4)で与えた  $\hat{I}$  が得られる. この  $\hat{I}$  値は実験装置の寸法に依存するが  $I_c^*$  は槽の設計を配慮すれば, 装置寸法には無関係の特性値とすることができる.

4. 実験結果

本報告の主目的である液間電位差の効果が最も顕著に現われる例として, 液間電位差が電極電位の差よりも大となる図3の場合に相当する実験例を表1に示した.

実験1, 2は同一条件でのデータであり, 両者の間の細かい差異については実験方法を含めて検討を加える余地が残されているが, 確かに図4に示したような特異な

表1 電極電位の高い電極がアノードとなった例

実験番号		1	2
I 室の溶液濃度	CuSO <sub>4</sub> [mol/l]	0.01	0.01
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	0	0
電極 I の電極電位	E <sub>I</sub> <sup>0</sup> [mV, SCE]	28	30
II 室の溶液濃度	CuSO <sub>4</sub> [mol/l]	0.05	0.05
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	0.20	0.20
電極 II の電極電位	E <sub>II</sub> <sup>0</sup> [mV, SCE]	37	36
液間電位差	ΔE <sub>j</sub> = φ <sub>I</sub> <sup>0</sup> - φ <sub>II</sub> <sup>0</sup> [mV]	18	13
電極電位の差	E <sub>II</sub> <sup>0</sup> - E <sub>I</sub> <sup>0</sup> [mV]	9	6
電極間電位差	φ <sub>II</sub> <sup>M</sup> - φ <sub>I</sub> <sup>M</sup> [mV]	-9	-7
最大ガルバニック電流値	I <sub>C</sub> <sup>*</sup> [μA]	-400	-390
I <sub>C</sub> <sup>*</sup> のときの電極電位	E <sub>I</sub> <sup>*</sup> [mV, SCE]	25	25
	E <sub>II</sub> <sup>*</sup> [mV, SCE]	43	38
短絡電流値	↑ [μA]	-100	-130
↑のときの電極電位	E <sub>I</sub> <sup>↑</sup> [mV, SCE]	28	30
	E <sub>II</sub> <sup>↑</sup> [mV, SCE]	41	37

現象がおこりうるということの例としては両者よく一致している。

I 室の銅イオン濃度は II 室のそれよりも低いために確かに E<sub>I</sub><sup>0</sup> > E<sub>II</sub><sup>0</sup> が成立している。しかし II 室の中性塩濃度の効果のために ΔE<sub>j</sub> > 0 となり、実測される両電極間の端子間電圧 (φ<sub>II</sub><sup>M</sup> - φ<sub>I</sub><sup>M</sup>) は負となっている。両者を短絡すると電極 II をアノードとするガルバニック電流 ↑ が流れる。(3)を満足する最大ガルバニック電流 I<sub>C</sub><sup>\*</sup>としては -400 [μA] が実測された。これは平均電流密度に換算して -40 [μA/cm<sup>2</sup>] である。電極電位の示す方向と逆に電流が流れるという意味で負号をつけてある。

次に I, II, 両室の銅イオン濃度を 0.01 [mol/l] と一定に保ったまま I 室の中性塩濃度を増加させた場合の例を表 2 に示した。中性塩濃度の増加とともに銅イオンに対する活量係数が低下し、電極 I の電極電位は電極 II と同一のイオン濃度に接しているにもかかわらず低下する。溶液電位はこの場合硫酸ナトリウム濃度が大きであるほど低くなり、ΔE<sub>j</sub> は負となる。表 2 の結果は図 4 の場合に相当し、ΔE<sub>j</sub> は最大ガルバニック電流値 I<sub>C</sub><sup>\*</sup> を高くする方向に作用する。ここで単純ガルバニック電流 I<sub>C</sub> は液間電位差の効果を無視して E<sub>C</sub> = E<sub>I</sub> = E<sub>II</sub> が成立する図 4 の C 点に相当する電流値を意味している。

表 3 には銅塩濃度にも差のある場合の例を示した。実験 6 はどちらにも中性塩を含まない場合であり、液間電位差にもほとんど差がなく、I<sub>C</sub> と I<sub>C</sub><sup>\*</sup> はほぼ等しい。通常腐

表2 銅塩濃度に差がない場合の例

実験番号		3	4	5
I 室の溶液濃度	CuSO <sub>4</sub> [mol/l]	0.01	0.01	0.01
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	0.01	0.05	0.10
電極 I の電極電位	E <sub>I</sub> <sup>0</sup> [mV, SCE]	25	19	17
II 室の溶液濃度	CuSO <sub>4</sub> [mol/l]	0.01	0.01	0.01
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	0.005	0.005	0.005
電極 II の電極電位	E <sub>II</sub> <sup>0</sup> [mV, SCE]	28	27	29
液間電位差	ΔE <sub>j</sub> = φ <sub>I</sub> <sup>0</sup> - φ <sub>II</sub> <sup>0</sup> [mV]	-1	-7	-10
電極電位の差	E <sub>II</sub> <sup>0</sup> - E <sub>I</sub> <sup>0</sup> [mV]	3	8	12
電極間電位差	φ <sub>I</sub> <sup>M</sup> - φ <sub>II</sub> <sup>M</sup> [mV]	4	15	22
最大ガルバニック電流値	I <sub>C</sub> <sup>*</sup> [μA]	150	600	710
単純ガルバニック電流値	I <sub>C</sub> [μA]	120	470	480

表3 銅塩濃度に差がある場合の例

実験番号		6	7	8
I 室の溶液濃度	CuSO <sub>4</sub> [mol/l]	0.01	0.01	0.01
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	0	0.12	0
電極 I の電極電位	E <sub>I</sub> <sup>0</sup> [mV, SCE]	32	16	32
II 室の溶液濃度	CuSO <sub>4</sub> [mol/l]	0.10	0.10	0.10
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	0	0	0.10
電極 II の電極電位	E <sub>II</sub> <sup>0</sup> [mV, SCE]	55	54	48
液間電位差	ΔE <sub>j</sub> = φ <sub>I</sub> <sup>0</sup> - φ <sub>II</sub> <sup>0</sup> [mV]	0.3	-8	10
電極電位の差	E <sub>II</sub> <sup>0</sup> - E <sub>I</sub> <sup>0</sup> [mV]	23	38	16
電極間電位差	φ <sub>I</sub> <sup>M</sup> - φ <sub>II</sub> <sup>M</sup> [mV]	23	46	6
最大ガルバニック電流値	I <sub>C</sub> <sup>*</sup> [μA]	440	2200	480
単純ガルバニック電流値	I <sub>C</sub> [μA]	450	1780	800

食の教科書に説明されているイオン濃淡腐食はこのような実験 6 の場合に相当している。

電極電位の低い側 (溶液 I) に中性塩を加えた実験 7 では活量係数の低下による電極電位の降下が著しく、単純ガルバニック電流値に対して 1330 μA (1780 - 450) の増加をもたらす。またこの場合は ΔE<sub>j</sub> < 0 であり図 4 に示したように最大ガルバニック電流値を増加させる。

電極電位の高い側 (溶液 II) に中性塩を加えた実験 8 では活量係数の低下に基づく E<sub>I</sub><sup>0</sup> の低下がみられるが E<sub>I</sub><sup>0</sup> > E<sub>II</sub><sup>0</sup> は保たれている。この場合単純ガルバニック電

## 研究速報

流値は  $350 \mu A (= 800 - 450)$  の増加となっており、硫酸ナトリウムがカソード分極抵抗をも減少させていることが推察される。

実験8では  $\Delta E_p > 0$  であり図2に示したように  $I_c^* < I_c$  であることが予測されるが実験値においても最大ガルバニック電流値が単純ガルバニック電流値より低い値を示した。

## 5. あとがき

われわれは局部腐食機構の研究の一環として塩濃度差に基づくガルバニック電流の発生、維持に興味をもつて研究を始めた。特に塩濃度差を原因とする液間電位差が腐食速度にどのような影響を及ぼすかという点に関しては文献が見当たらないため、本報告の図2、図3、図4に示すような取扱いを考案した。

銅イオン濃淡電池を実際に作成することによって、これらの理論的に予測されたすべての場合を実験的に確か

ることができた。単に液間電位差のみでなく、活量係数の変化、分極抵抗の変化なども大きな影響をもつことが示された。液間電位差の効果を含めて銅合金の淡水腐食における局部腐食の機構を知る上で重要な示唆を得ることができた。

ステンレス鋼の隙間腐食や孔食に関連のある濃厚塩化物溶液と低濃度食塩溶液の間にも数十mVの液間電位差が存在するようであり、この電位差が現実の腐食挙動に何らかの影響を示すものであるか否かは今後の興味ある研究課題である。またイオン選択性のあるさび膜や塗膜の下でおこる局部腐食に対して、ここで示した液間電位差がどのような役割を果すかという点についても研究例は見当たらない。これまでの教科書的知識では不充分であった局部腐食の溶液化学に基づく解明に関して一つの端緒を得ることができた。

(1978年7月31日受理)

