

長期観測に向けた電蝕方式による自己浮上装置の開発 ——耐蝕金属の強制電蝕試験結果から——

渡邊智毅*・金沢敏彦**

Electric Corrosion Test for Weight Releaser Aiming to Long Time Pop-up Type Ocean-bottom Observation

Tomoki WATANABE* and Toshihiko KANAZAWA**

Abstract

Aiming to long time pop-up type ocean-bottom observation, we developed a weight releaser by electric corrosion of metal. During the corrosion test of a titanium and an inconel alloy 600, we investigated their electro-chemical property and determined the specifications of batteries for it. Over 3 V, the electric corrosion of inconel began with several milli Ampere, whereas the voltage of titanium electric corrosion was over 12 V, and stable chemical process over 20 V. Considering leaking current in use of the inconel, we determined to use titanium for the releasing system.

Key words : Pop-up type Ocean Bottom Seismometer, electrical corrosion, titanium, 600 alloy

はじめに

海底地震観測では、自己浮上式の観測装置による高密度多点観測が一般的である。我々の用いている自己浮上式の海底地震計では、錘の切り離しに強制電蝕方式を採用し（金沢，1986），高い回収率を誇ってきた。これは観測終了後に、海底地震計本体と錘を結合しているステンレス薄板を強制電蝕させることによって錘を切り離し、海底地震計を自己浮上させる方式である。

従来型の海底地震計は1~2カ月の短期間の観測が多いが、「海半球ネットワーク」計画では1年以上の長期観測を目的としている。長期観測の場合、観測機器と錘を切り離す機構が、これまでの短期間の観測に比べより長い間海水に浸されることになり、海底での腐蝕環境が問題になる。1997年3月から1カ月間、伊豆半島東方沖の群発地震活動の調査のために従来型の海底地震計を4台設置した。このうちの1台で、回収後のチェックの結果、耐圧ガラス球固縛用のステンレス・バンドが腐蝕によって切れていること

が発見された。このような事例は、これまでもたびたびあり、ステンレス材を切り放し機構に用いることは、長期観測において不安が残る。したがって、より腐蝕に強い材質を用いたいと考えた。自己浮上式海底地震計は電源を電池で構成するため、切り離し装置の開発では、長期間の耐蝕性に優れた材質を用いる必要がある。それと同時に、低電圧・低電力で容易に電蝕できる金属材料を探し、それに見合った電池構成を考えなければならない。

このようなことを受けて、我々は長期観測用の切り離し装置の開発を行ったので報告する。

実験概要

二枚の金属板を海水中に浸し、適当な電位差を金属板間に与えてやると電蝕反応が始まる。このとき、陽極から強制電蝕によって生じた金属板の酸化物が、負極からは水素が発生する。十分な時間が経つと、陽極の金属板が電蝕によって腐蝕され、やがてすべて酸化されてしまう。この原理を使い、海底地震計の切り離し装置に利用している（金沢，1986）。

今回、実験に選んだ金属について述べる。海水腐食にはチタンや、ニッケル合金が強いとされている。とくに、チタンは海水中に浸されると、表面に酸化膜を作って化学的に安定な状態となり、不動態を形成して、海水腐食に強い

1997年10月6日受付，1997年10月28日受理。

* 海半球観測研究センター，** 地震地殻変動観測センター，（東京大学地震研究所）。

* Ocean Hemisphere Research Center, Earthquake Research Institute, ** Earthquake Observation Center, (Earthquake Research Institute, University of Tokyo).

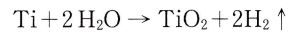
性質を示す（例えば、岡田，1992）。

そこで、今回の実験では、チタンとニッケル合金である 600 合金（Inconel 600 alloy，大同インコアロイ（株），1997）を用いることにした。試料の厚さはチタンが 0.4 mm（JIS 1 級），0.6 mm（JIS 2 級）であり，600 合金は 0.53 mm，0.787 mm である。チタンの JIS 等級はチタンの純度を表している。その不純物は，製造過程で除去できなかった酸素である。現在用いているステンレス SUS 304 の切り離し装置では，12 V の電位差で 15 分程度で切り離されている。そこで目標としては，15 分程度で切り離せることとした。

実験は，図 1 に示すように行なった。海水中に耐蝕金属（試料）を浸して，両側の金属板に電圧をかけて，電圧・電流値，および切り離しに要する時間を測定するという，単純な方法で行った。防蝕に関する文献はあっても，強制電蝕に関する資料は見つからなかったために，まずデータを取ることを目的としたためである。

実験の始めの方では試作品で行なった。金属試料を 24 mm × 36 mm に切り，従来切り離し装置で用いている FRP 材で支持させる。このとき，金属表面を必要以上に露出させないために，金属試料と FRP 材をシリコンゴム（信越化学（株），KE 45）で接着した。FRP 材と金属資料を接着した後，必要な金属の露出部分（スリット）を作る。陽極としての金属のスリット間隔を決めるのが難しく，間隔はまちまちになってしまった。試作でのスリット間隔は最大で 2 mm 程度であった。陽極としては海水中で，～2 mm × 24 mm が露出することになる。スリットを出した後，圧延時に金属表面に付着する油などの不純物を取り除くため，陽極にヤスリがけを施した。

実験で期待される化学反応は，チタンを用いた場合，陽極のチタンが二酸化チタンになるという反応であり，化学式で



と表される。この反応により，陽極から二酸化チタン（ TiO_2 ，ルチル）の白い粉が沈殿し，陰極からは水素が発生する。したがって，おもな化学反応はチタンの酸化反応である。しかし，チタンの酸化物はいくつかあって，酸化物の表面色は TiO が黄色， Ti_2O_3 が青色， TiO_2 が白灰色である（「金属チタンとその応用」編集委員会，1983）。腐蝕のメカニズムを理解するには，金属材料の分極特性を理解する必要がある。ステンレス鋼は，中性溶液で理想分極特性をとる。これに対してチタンの場合，分極測定を行うと，アノード方向に対しては酸化皮膜に電気伝導性がないため，理想分極特性が数十～数百 V にまで達することが知られている（岡田，1992）。このような金属はバルブ金属と呼ばれている。このとき，印可されたアノード電位（切り離し装置で，金属板間に与える電池電圧に相当する）に比例した厚さの酸化膜が成長する。このことから，ある電圧の範囲では，酸化膜が自重で落下することもない。また酸化膜に電気伝導性がないために，バルク金属として振る舞うけれども，ある電圧を越えたときに酸化膜がはげ落ちるような現象が生じて，酸化が進行していくことになる。したがって，チタンを切り離し装置として用いる場合，どの位の電圧で腐蝕が始まるのかを押さえておく必要がある。これは 600 合金の場合にも当てはまる。

実験においては，試料は海水中に吊すのみとした。そして実際の観測機器の回収時のような，観測機器の余剰浮力やバネによる張力はかけないことにした。これは，試作資料の接着に用いたシリコンゴムの接着力が弱いので，試料に余分な力が加わらないようにするためである。海底地震計で使うときには，FRP 材と金属板をエポキシ系接着剤で接着する。これは後半の実験で用いた。エポキシ系接着剤を用いて作ったものの方が，スリット間隔の管理についてよりきちんとしている。本稿では，シリコンゴムで接着した試料を試作品，エポキシで接着した試料を実用品と呼ぶことにする。

電源には，はじめは 20 V，1 A の安定化電源を用い，後で電池を用いた。この安定化電源は，実験を進めていくうちに容量が足りないことが分かったので，60 V，10 A の安定化電源（高砂電気）も用いた。

安定化電源を用いて試した方法は 2 つある。

実験 1) 定電圧電源を用いて，流れる電流と切り離しに要する時間を測定した（予備実験）。

実験 2) 試料の電気化学的な性質を調べるために，電圧に対する電流値の変化を測定した（電圧昇降試験）。

実験 3) これらの結果を踏まえて，組電池の設計を行い，最終的に組電池による切り離し試験を行って性能を確認した。

なお，実験には，天然海水（34‰），人工海水の素（アク

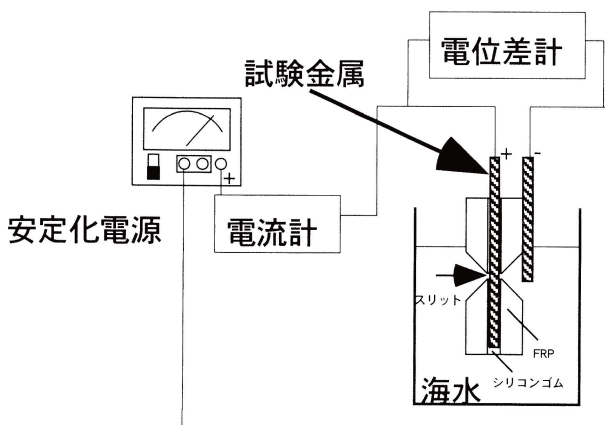


図 1. 実験の説明図。試験金属を海水に浸し，安定化電源を用いて，流れる電流と，電圧を測定する。

アザルツ, 日成産業(株)) (28%), および市販の塩 (伯方の塩) で作った約 30% の人工海水を使用した。

結 果

予備実験

チタン, 600 合金の電蝕反応がどのようなものであるかを見るために, 18 V の一定電圧で切り離してみた。図 2 に, 切り離しのできた実験についてのみ, その結果を示した。チタンでは, 切り離しに要する時間は 11 分ないし 25 分であり, 電流値は 0.3 ないし 1.4 A であった。この図に出ていない実験は 2 例あって, 一つは, 1 時間ほど通電したにもかかわらず, 金属表面に変化が全く見られなかったケース, もう一つは, 金属表面が青くなり, 腐蝕が進行しなかったケース (図 3, 4) である。さきに述べたように, 化学反応はチタンの酸化反応であるが, このケースにおける酸化反応で陽極表面にできた青い物質は Ti_2O_3 と推察される。前述のとおり, チタンは海水中で, 表面に酸化膜を作って化学的に安定な状態となり, 不動態を形成する。それにより, 海水腐食に強い性質を示すので, この実験からは, 反応は不安定なようである。

一方, 600 合金のほうは, 比較的安定して電蝕反応が進んでいた。0.53 mm では約 7 分, 0.787 mm では約 14 分で切り離された。電流値は 1.5 ないし 2.6 A でチタンに比べると高い値を示す。

電気化学的性質

試料の電気化学的性質を調べるために, チタンおよび 600 合金の電圧昇降試験を行った。試作品について, ヤスリ掛けをして, 金属表面から圧延時の油などを取り除いた。しかし, ヤスリ掛けでは不十分であったかも知れないので, チタンについては 20 ないし 30 V の電圧をある一定の時間かけて金属表面のクリーニングをした後, 電圧の昇降を行った。図 5 に示すのはチタンの試験結果である。電流が多く流れるほど, 化学反応がより進むことを意味している。20 V のところに幅広く電流値が分布しているのは, 通電後のクリーニングのためである。

チタンの電蝕反応は, 12 V 付近から始まり, 電圧が高くなるにつれ, 次第に電流値に幅のある分布となり, 18 V 付近から, その幅が狭くなっていく。この電流値の幅は, 化学反応速度の揺らぎを表すものと考えられる。20 V で 1.3 A, 24 V 付近では 1.6 A 程度である。20 V をこえると電流値のばらつきは小さくなるように見える。したがって, チタンの強制電蝕反応を安定して行うには, 少なくとも 20 V 以上の電位差が極板間に必要である。

図 5 には, 実用品の電圧昇降試験も併せて示したが, 試作試料の電気化学的性質と調和的である。

一方, 600 合金の電圧昇降試験結果を図 6 に示した。チタンと異なる点は, 低い電圧でも電蝕反応が進むというこ

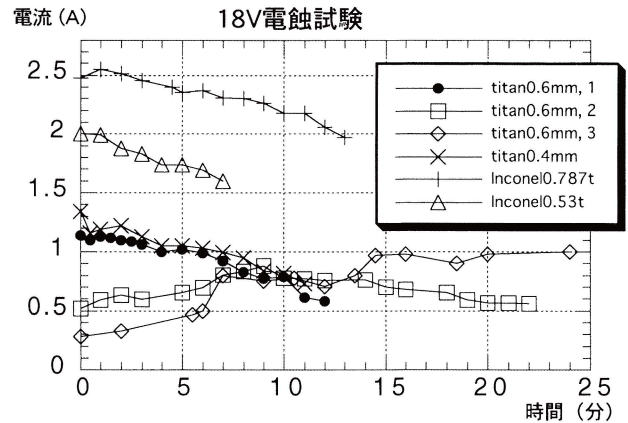


図 2. 18 V でのチタン・600 合金の電蝕試験の結果。図中の Inconel は 600 合金を表す。試作品で, 切り離すことのできた実験についてのみ示した。チタン材は, ~1.5 A しか取れないのに対して, 600 合金は 1.5~2.5 A 流れた。同じ組電池を用いた場合, 600 合金の方がより容量の大きいものを必要とする。

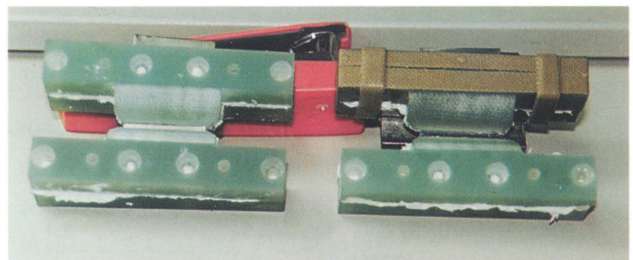


図 3. 予備試験で陽極表面に Ti_2O_3 が生じた実験試料 (右) と未試験の実験資料 (左)

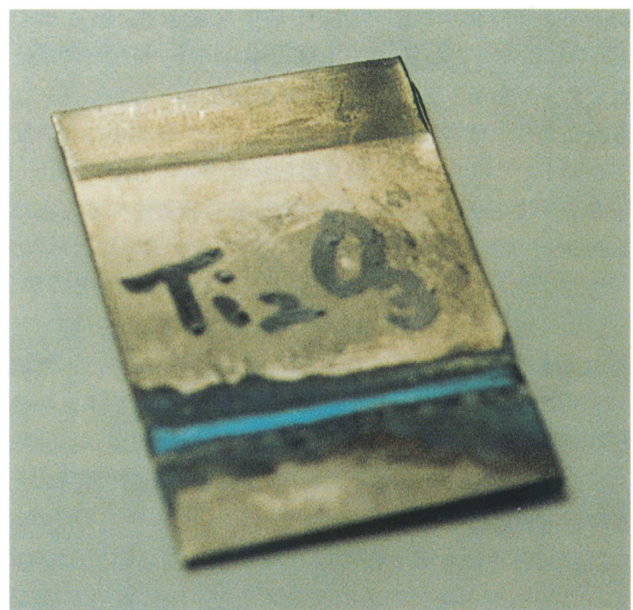


図 4. Ti_2O_3 の生じた試料の金属表面。写真 1 の FRP 材を取り除いたときの様子。スリットの部分が青くなっている。

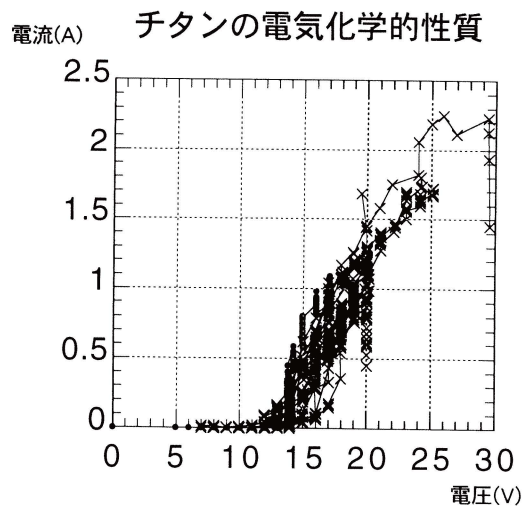


図 5. チタンの電気化学的性質. 化学反応は, 12V 以上で起こり, 20V を越えると, 電流値の幅が小さくなっていく.

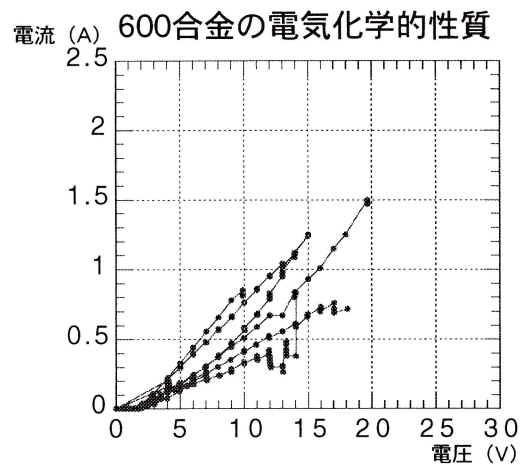


図 6. 600 合金の電気化学的性質. 化学反応は, 3V 付近から始まる.

表 1. 実験で使用した電池の一覧表. インターニクス(株) (1997) および松下電気産業(株) (1997) より.

会社名、型番	公称電圧/ 開放電圧 (V)	公称 容量 (mAh)	定格平均 負荷電圧 (V)	定格 容量 (Ah)	定格放 電電流 (mA)	最大連続 放電電流 (A)	標準連続 負荷 (A)	質量 (g)	安全ヒューズ (A)
Panasonic BR-2/3A	3	1200	-	-	-	-	2.5	13.5	なし
Electrochem BCX72DD (3B76)	3.9	-	3.4	30	350	3	-	216	4
Electrochem CSC93C (3B30)	3.9	-	3.3	7	175	1	-	52	4

とである。3V 程度の電位差でも化学反応が進んでしまうようである。化学反応の始まる時の電流値は、数 mA であった。このことから、600 合金の場合には、極板間の電位差が低くても切り離し装置としては使える。しかしリーク電流により、化学反応が進む恐れがある。観測中に化学反応が進んでしまえば、切り離し装置としては使えない。このようなことから、チタンの切り離し装置を作ることにした。

電池試験

次に、電池による試作試料の電蝕試験を通して、必要な電池構成を考えた。前述のように、海底地震計では、電源を電池に依存しなければならないからである。チタンの強制電蝕による切り離し装置では、電蝕に高い電圧が必要であり、化学反応に伴う電子の移動も多い。ゆえに容量の大きな電池が必要である。これまでの実験結果から、チタンの自作試料を切り離すには、20V より高い電圧が必要で、24V 程度が適当であろうと考えた。開放電圧で 24V 程度の電池構成を考え、実験してみることにした。用いた電池のスペックを表 1 に示した。

最初に試したのは Panasonic のリチウム電池 BR-2/3 A である。これを 8 本直列にして試験を行った結果を、図 7 に示した。開放電圧が 24V であるが、この電池構成では通電時の電圧が 17V 程度しか上昇せず、切り離すのにも 20 分程度かかった。これでは切り離しに要する時間が目標とする時間より長い。

次に実験したのは、電池は Electrochem Industry の CSC93C である。表 1 によると開放電圧は 3.9V で、6 本直列で約 24V になる。また、定格容量も 7Ah であり、大電流が流せそうである。定格放電電流が 175mA、最大放電電流が 1A であるが、安全ヒューズが 4A になっていることから、数 A の放電が期待できそうである。結果を図 8 に示した。通電開始後、22V 程度あった電圧が 8 分後には約 19V 程度まで落ちてしまっている。電流値をみると、最大でも 0.8A しかとれていない。切り離しに要した時間は 40 分であった。この電池構成では当然の結果と思われる。しかしながら、安全ヒューズが 4A に設定されていることから、数 A の放電が期待されるので、電圧降下を押さえ、大電流を引き出すために、6 本直列を 8 本直列にして同様

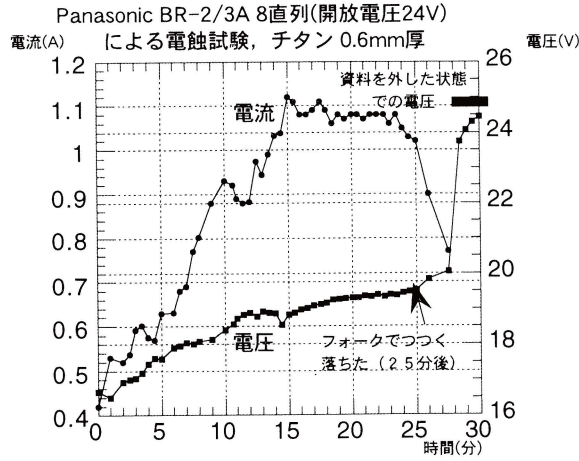


図 7. Panasonic BR-2/3A, 8直列の電池構成による試作品の電蝕試験結果. 切り離しに要した時間は25分で、電流が1Aに達するのに15分かかった. 電圧は約5V落ちている.

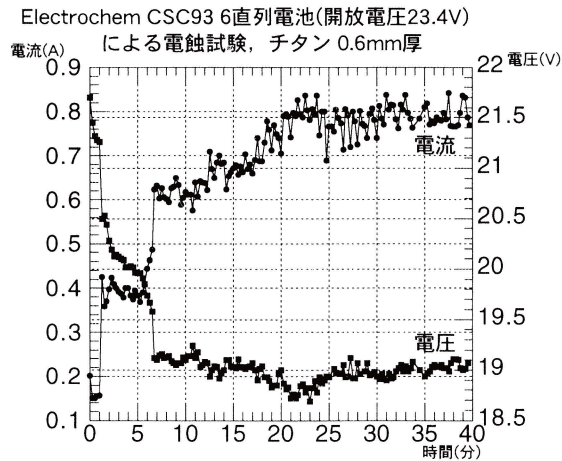


図 8. Electrochem, CSC93C, 6直列の電池構成による試作品の電蝕試験結果. この実験では、電流が1Aを越えることはできなかった. 4V程度の電圧降下が生じて、切り離すのに40分かかった.

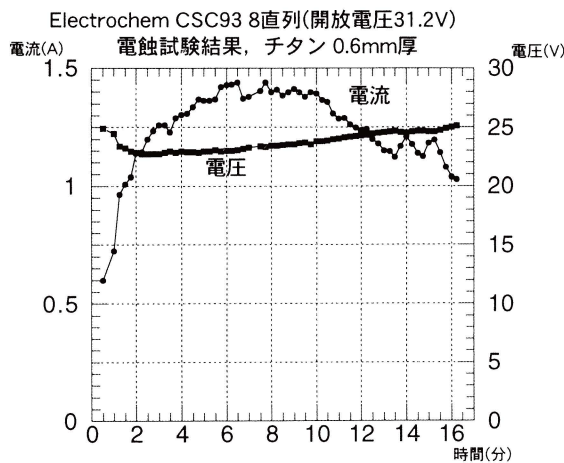


図 9. Electrochem, CSC93C, 8直列の電池構成による試作品の電蝕試験結果. 電流値は約2分で、1Aを越えることができた. 電圧降下自体は6V程度になったが、切り離しには16分程度要した.

の実験を行った. この電池構成では、開放電圧で31.2Vであるが、通電時に24V程度取り出すことを目的にした. 図9に結果を示す. 通電後の電圧は25~23V程度で、電流も1.3A程度を維持している. 切り離しに要した時間は15分であり、予想している性能を得ることができそうである. この3回の試験から、電圧としては20V以上必要で、これより低いと、化学反応が進まない可能性があることが分かった.

実用品で、テストした結果を見てみる. 先に使った Electrochem CSC93C を8直列で試験してみることにした. 海底は2°Cと低温であるので、これと同じ条件をつくってやり、試験した結果を図10に示す. この実験は、水を入れて凍らせたペットボトルと、ショートしないように組電池をビニール袋に包んだものを、レジヤ用のクーラーボックスに入れて1時間放置した. その後、通電試験を行ったものである. 温度測定のために、発泡スチロールのふたに、温度計を差し込んだ. 同じ電池の2回目の仕様であったが、3分30秒で切り離すことができ、繰り返し(少なくとも2回)使える可能性を示している.

リチウム電池の候補には、CSC93Cのほかにもう一つ上がっていたので、電池の低温試験を行なって、サンプルの切り離し試験を行った. この電池は、Electrochem IndustryのBCX72DDである. 表1から、この電池は大電流をとれる仕様になっている. その為に、この電池を6本直列にしてCSC93Cの試験同様に、クーラーボックスにいれ、試験を行った. その結果を図11に示した. 切り離し自体は、3分30秒位でできることが分かったが、組電池の重さを考えると、BCX72DDはCSC93Cの4倍であるために、今回はCSC93Cの8本直列を用いることにした. 今回開発した切り離し装置は、97年の東太平洋海膨での長期海底観測で実装される予定になっている.

ま と め

長期海底地震観測に向けた切り離し装置の開発を行った. チタンおよびニッケル合金である600合金の強制電蝕試験を行って、その電気化学的性質を調べ、チタンの切り離し装置を作った. 600合金は10数Vの電圧で切り離すことが今回分かったが、その反面、数Vの電圧で反応が進むことが電圧昇降試験で分かったことから、実際に観測に用いた際に、リーク電流の影響が捨てきれなかった. ステンレスに比べると、チタンは20V以上で安定な反応を示し、高い電圧が必要である. このことから、電池を海底測器の切り放し装置の電源として用いる場合には、重量に関する工夫が必要である.

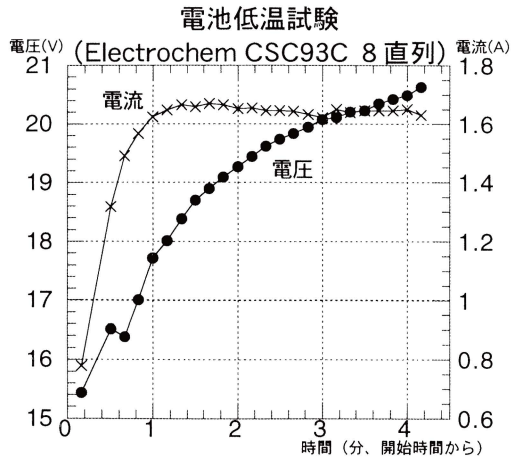


図 10. Electrochem CSC93C, 8直列の電池構成 (低温試験) による実用品の電蝕試験結果. 組電池を, 水を入れて凍らせたペットボトルと一緒にクーラボックスに入れて, 1時間放置したあと, 通電試験を行った.

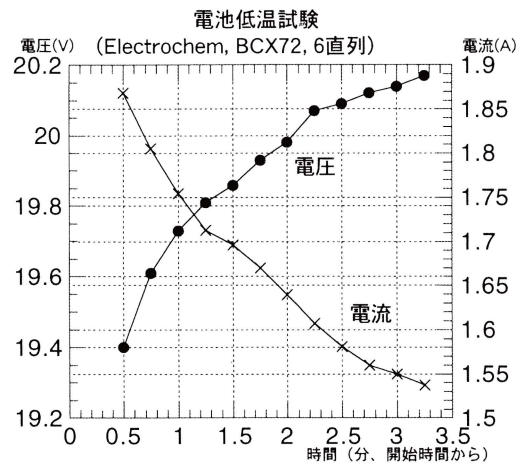


図 11. Electrochem BCX72 DD, 6直列の電池構成 (低温試験) による実用品の電蝕試験結果. 図 10 同様, クーラボックスに入れて 1時間放置した後, 通電試験を行った.

文 献

- 大同インコアロイ(株), 1997, Inconel alloy 600 データシート.
 インターニクス株式会社, 1997, エレクトロケムリチウムバッテリーカタログ.
 金沢敏彦, 1986, 7成分記録・低消費電力の超音波切離式海底地

- 震計, 秋季地震学会予稿集, 2, 240.
 「金属チタンとその応用」編集委員会編, 1983, 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社, 319pp.
 松下電器株式会社, 1997, Panasonic リチウム電池カタログ.
 岡田雅年(編), 1992, 金属材料の化学, 日刊工業新聞社, 275pp.