

(昭和 60 年 11 月 日本造船学会秋季講演会において講演)

電気防食下における電位分布の数値解析

(その 1 2 次元有限要素法の適用)

正員 永井 欣一* 正員 岩田 光正*

Numerical Analysis of Potential Distribution in
Electrolyte under Cathodic Protection

(Part 1 Application of Two-dimensional Finite Element Method)

by Kinichi Nagai, *Member* Mitsumasa Iwata, *Member*

Summary

The cathodic protection is an effective anticorrosion technique for offshore structures below the water line. Therefore, it is important that the potential distributions around structures are made clear in process of structural design. In conventional methods for numerical analysis, iterative technique had been applied to determination of potential distributions in corrosion cells⁴⁾.

In this report, a more convenient numerical method to analyse the potential distribution under the cathodic protection is proposed for the purpose of a rational anticorrosion plan. In this method, the potential distribution can be obtained by the application of FEM once for all, on the assumption that polarisation characteristics of electrodes in electrolyte are linear.

Although polarisation characteristics in a real cell are nonlinear, the present method can be applied to such a real cell by means of linearisation of polarisation characteristics in each domain of potential. The potential distribution of the galvanic cell, in which mild steel in 3% NaCl solution was protected with sacrificial anode of zinc, was analysed by the present method and was measured also. The numerical solution of the potential distribution was in good agreement with measured values.

1 緒 言

構造物の損傷は力学的要因だけでなく、環境的要因にも支配される。特に海洋構造物では、海水による腐食だけでなく両要因が重畳した腐食疲労も重要な課題となっているので¹⁾、防食対策は肉厚の衰耗のみならず腐食疲労強度改善の観点からも検討される必要がある。入渠が困難な海洋構造物の没水部に対する防食には、塗装が採用できないので、陰極防食と呼ばれる電気防食法が多く用いられている。

陰極防食には、補助電極から防食電流を供給する外部電源法と犠牲陽極による流電陽極法があるが、これらの電極の囲わりの電流および電位の分布は一様でなく、また海水の温度、流速、成分等、海域の状態によって変化する²⁾にもかかわらず、電極の合理的な配置を検討した研究³⁾はきわめて少ない。鋼構造物における電極の配置

は、その表面の電位が鉄のイオン化反応に対する平衡電位以下となるように決められるべきであるが、構造物周辺の電位分布を予知することが困難であるために、構造物表面の平均電流密度が基準値以上となるように電極の配置が決められている²⁾。このような電極の配置では、形状の複雑な構造物の場合、その隅々にまで防食電流が十分行き渡り表面の電位が防食に必要な平衡電位以下になっているという保障はなく、逆に過防食となって鋼材の水素ぜい化を生じる恐れさえもある。したがって設計段階で、陰極防食を施した場合の構造物周辺における電位分布を解析し、合理的な電極の配置を検討することができれば、犠牲陽極や供給電力の節約ばかりでなく、応力集中部の過防食を避けることも可能となる。さらに、腐食疲労亀裂は構造部材の交差した溶接部に多発しており、また溶接部は母材と異なる腐食特性を有しているので、このような箇所における電位分布が実測に依らないで把握できれば、防食のみならず腐食疲労対策の上から

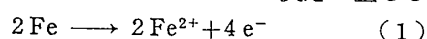
* 広島大学工学部

も有益である。

陰極防食法が適用された海水中の鋼構造物表面における電位分布は、構造物を取囲む海水内の電場を解析することによって求められる。この電場は、他のポテンシャル場と同様にラプラスの方程式で表現できるが、任意の形状に対して解析解を得ることは容易でないので、有限要素法^{4),5)}などの数値計算法によって解かれている。しかしながら、陰極防食下の電場における境界条件は後述するように単純ではなく、妥当な解を得るために数十回の反復計算を行う必要があり、また解が収束する必然性もなく計算にはかなりの工夫を要するものと推察される。そこで本研究では、電極に接する境界上の電流密度と電圧の関係すなわち分極特性が直線となる場合について、1回の有限要素法計算によって電位分布の解を得る方法を提案し、非線形分極特性をもつ実際の問題に対しても分極特性を近似する直線で境界条件を与えることによって、この方法が適用可能であることを示す。

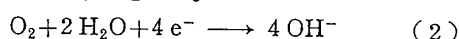
2 鋼材の腐食反応と防食

Fig. 1 に示すように、酸素を含む電解液中に鋼材が置かれたとき、鋼材表面では次のアノード反応が生じる。



この電子 e^- の放出が行われる電極がアノードと呼ばれている。電解液中に溶存酸素が含まれないとき鉄電極は自己平衡の状態にあり、鉄のイオン化すなわち酸化とイオンの鉄への還元が平衡している。このときの鉄電極の電位を平衡電位と呼び、ここでは ϕ_e^{Fe} で表わす。飽和甘汞照合電極を基準にとると ϕ_e^{Fe} は -722mV (vs. S. C. E.) となる。

溶存酸素を含む電解液中では、電子を消費する次式のカソード反応も同時に起こる。



酸素が Fig. 1 に示すように鋼材に付着し鉄電極に短絡された状態にあると、酸素の平衡電位 $\phi_e^{\text{O}_2}$ は ϕ_e^{Fe} より高いので、鉄電極がアノード、酸素電極がカソードとなる腐食電池を形成し、鉄の腐食が進行する。すなわち

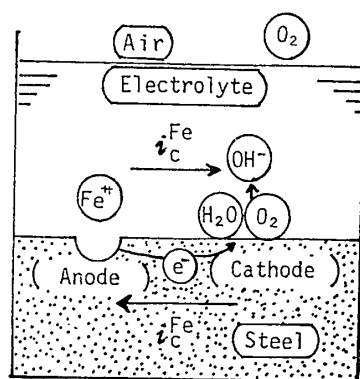


Fig. 1 Corrosion cell

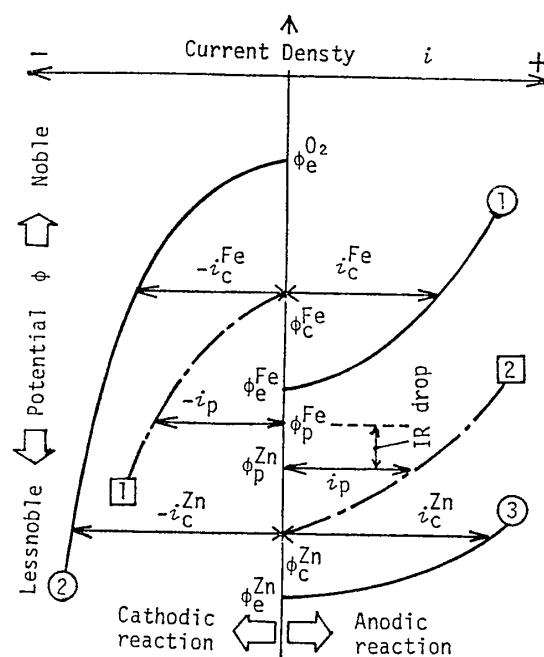


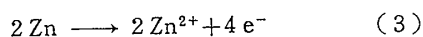
Fig. 2 Schematic polarisation characteristics of iron and zinc

(1) 式のアノード反応と(2)式のカソード反応が進行し、アノードでは(1)式に示すように鉄のイオン化すなわち鉄の溶出と電子の生成が起こると同時に、この電子が鋼材中を流れてカソードに達し、(2)式のカソード反応によって消費される。その結果、Fig. 1 に示すごとく鋼材内部ではカソードからアノードへ、電解液中ではアノードからカソードへ向けて、反応速度に比例した電流密度の腐食電流が流れる。この電流の存在は鉄電極および酸素電極がもはや平衡状態にないことを意味しており、したがって両電極の電位は、それぞれの平衡電位 ϕ_e^{Fe} , $\phi_e^{\text{O}_2}$ から Fig. 2 に模式的に示すごとく電流密度に応じて曲線①, ②のように変化する。すなわち、アノードにおいては Fe^{2+} の電解液中への移行が電子のカソードへの移行より遅れるために、+の電荷が過剰となり、電流の増加に伴って鉄電極の電位が上昇するが、カソードでは過剰の電子が酸素電極の電位を下げる。これが分極と呼ばれる現象である。アノードにおける陽イオンおよびカソードにおける電子の過剰が起こる原因としては、両電極の反応が進行するためには活性化エネルギーが必要なこと、各電極境界層の Fe^{2+} と OH^- の濃度が増し、逆に腐食に必要な O_2 の濃度が減少することなどが挙げられる。この境界層が反応の進行に対する抵抗体となり、反応速度すなわち電流密度の増加に伴ってその抵抗が急激に増加する結果、Fig. 2 に示すように電位が急変する。このときの電流密度 i と電位 ϕ の関係は理論的には指数関数で表わされる。両電極間の電子の授受は釣合わねばならないので、両電極の表面積が等しいとすれば電流密度が等しくなる電位 ϕ_e^{Fe} で鉄の腐食が

進行することとなる。このときの電流密度 i_c^{Fe} が腐食電流密度であり、 ϕ_c^{Fe} が自然腐食電位である。また、Fig. 2 の①および②の曲線は分極特性と呼ばれている。なお、本研究では電解液を電場として解析することになるので、電場からみてアノードから電場へ流れる電流を正に、電場からカソードへ流れる電流を負にとることとする。

溶存酸素を含む電解液中において、電位 ϕ_c^{Fe} で腐食状態にある鋼材に (1) 式のアノード反応を妨げる方向の電流を外部から供給すると、鋼材はカソード側に分極し、その電位と電流密度は Fig. 2 に示す一点鎖線③に添って変化する。この曲線は外部分極特性と呼ばれている。外部からの電流を増し、電流密度が増加して鋼材の電位が鉄の平衡電位 ϕ_e^{Fe} 以下になると、(1) 式のアノード反応は進行せず、鉄イオンの溶出すなわち腐食は停止し、防食の状態となる。これが陰極防食の原理である。防食に必要な電流を外部の電源から補助電極を通じて供給する方式が外部電源法であり、鉄よりもイオン化傾向の大きい亜鉛、アルミニウム、マグネシウム等の犠牲陽極を電源とする場合が流電陽極法である。

犠牲陽極として亜鉛を用いた場合、亜鉛表面においても鉄-酸素系電池と同様の亜鉛-酸素系腐食電池が構成され、次式のアノード反応が進行する。



亜鉛電極は Fig. 2 の実線③に添って分極し、自然腐食電位 ϕ_c^{Zn} において腐食電流 i_c^{Zn} を生じ亜鉛の腐食が進行する。この亜鉛-酸素系腐食電池に上式のアノード反応を促進する方向の電流を外部から供給したとき、外部分極特性は Fig. 2 の一点鎖線④のようになる。そこで亜鉛と鋼材の電極間を短絡すると、 ϕ_c^{Zn} は ϕ_c^{Fe} よりも低いので、鋼材電極は(2)式のカソード反応を生じ、亜鉛のアノード電極で生じた電子を消費する。すなわち、電解液中をアノードからカソードに向けて防食電流が流れる。このとき、両電極は Fig. 2 の一点鎖線で示した外部分極特性に従って分極する。両電極の電位は電子の授受が釣り合う値まで変化するが、両電極間の距離が大きくその間の電気抵抗が無視できない場合には、そこにおける電位降下 (IR 降下) のために、防食電流密度 i_p における両電極の電位は一致せず、鋼材電極が ϕ_p^{Fe} 、亜鉛電極が ϕ_p^{Zn} となる。

上述の ϕ_p^{Fe} が (1) 式に示した反応の平衡電位 ϕ_e^{Fe} よりも低下したとき鋼材電極は防食状態になる。しかしながら、鋼材および亜鉛電極間の距離が増大すると、電流の径路が長くなり IR 降下が大となるために防食電流密度 i_p が減少し、鋼材電極の分極が小さくなるために ϕ_p^{Fe} が ϕ_e^{Fe} 以下に降下せず、鋼材の完全防食が期待できなくなる。鋼材電極に比べて表面積の小さい亜鉛電

極を対置した電池では、鋼材電極上の各点と亜鉛電極との距離が種々異なるために、鋼材電極表面の電流密度および電位は一様に分布しないことになる。このことは、陰極防食において鋼材表面の平均電流密度が防食電流密度になるように犠牲陽極の配置を決定した場合、鋼材電極表面に過防食となる箇所と平衡電位以下に分極しない箇所を生じることを意味している。したがって、陰極防食における補助電極や犠牲陽極は、鋼構造物表面の平均電流密度を基準として配置されるべきではなく、その電位分布を把握しつつ、鋼材電極全体の電位がその平衡電位 ϕ_e^{Fe} 以下となるようにそれらの配置が決められる必要がある。

3 有限要素法による電位分布の解析

電解液中のアノードとカソードがつくる電場において荷電粒子の移動が電気泳動によって生じているとき、電解液内の電位 $\phi(x, y)$ の分布は、他の場合のポテンシャル場と同様にラプラスの方程式によって支配されており、電解液の比抵抗を ρ とすると次式で表わされる。

$$\frac{1}{\rho} \Delta^2 \phi = 0 \quad (4)$$

一般の境界値問題では次の境界条件が与えられる。

$$\text{基本境界条件: } \phi(x_0, y_0) = \Phi_0 \quad (5)$$

および

$$\text{自然境界条件: } \frac{1}{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial n} + i_n = 0 \quad (6)$$

ここに、 i_n は電極境界における法線方向の電流密度であるが、この i_n は電極境界で Fig. 2 に示した分極を生じるので、定数ではなく次式に分極特性で与えられる必要があり、

$$i_n = f(\phi) \quad (7)$$

ϕ が決らない限り i_n は未知である。またこの問題では、電場の特定の点 (x_0, y_0) における電位すなわち (5) 式の Φ_0 も未知であるが、これに替わる条件として、カソードとアノードから電場に入出入りする電流の総和が零となることを表わす次式を加えることができる。

$$\int_S i_n dS = 0 \quad (8)$$

ここに、 S は電極境界である。

Waber ら⁶⁾は、長方形の電池においてアノードとカソードの分極特性が勾配の等しい直線となる場合の電位分布を解析的に求めている。しかしながら、分極特性は Fig. 2 に示したごとく非線形である上に電場が任意の形状を有する場合には、解析解を得ることは極めて困難である。Helle ら^{4), 7)}は、(4)~(6) 式に有限要素法を適用して電位分布の数値解を得る方法を示した。すなわち電極表面上の節点に適当な電位を仮定し、(7) 式および (8) 式を満足する i_n と Φ_0 を定めたのち、有限要

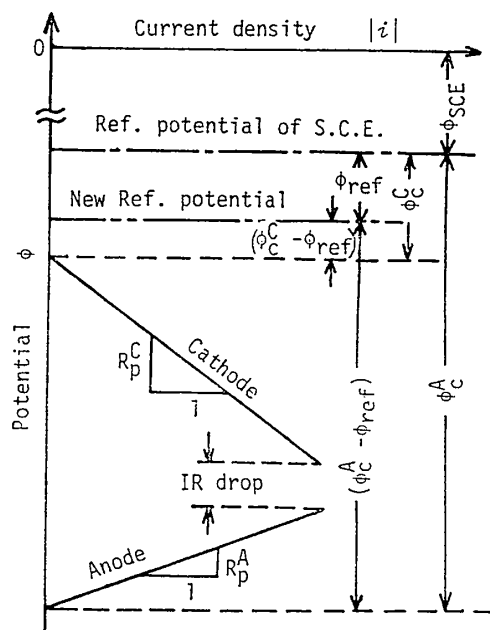


Fig. 3 Evans diagram by means of linearised polarisation characteristics

素法によって改めて ϕ を計算し、得られた ϕ が予め仮定した電位と一致するまで有限要素法計算を反復するものである。したがって、この方法では正解に到達するのに30～40回の反復計算を行わねばならないだけでなく、解を収束させるための工夫が必要である。

そこで本研究では、外部分極特性を Fig. 3 に示すごとく直線と仮定し、一回の計算で解が得られるように有限要素法の定式化を行った。Fig. 2 あるいは Fig. 3 に示した分極特性の電位は、その絶対的な値は不明で、基準となるべき照合電極との電位差すなわち照合電極の電位を零レベルに採った値で表わされている。本研究では、飽和甘汞電極を零レベルに採った電位 (vs. S. C. E.) で外部分極特性を与えることとする。このとき (5) 式の基本境界条件である ϕ_0 も vs. S. C. E. で与えねばならないが、この値が不明であるので、任意の値 ϕ_0 を与えることとし、 ϕ_0 と ϕ_1 との間に次式の関係が成立するものとする。

$$\phi_0 = \Phi_0 - \phi_{ref} \quad (9)$$

このことは、Fig. 3 に示すごとく飽和甘汞照合電位 ϕ_{SCE} との間に未知の電位差 ϕ_{ref} をもつ新たな照合電位を導入したことを意味する。この新しい照合電位を基準として Fig. 3 の分極特性を表わすと次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{アノード (A)}; i^A &= \{\phi - (\phi_c^A - \phi_{ref})\} / R_p^A \\ \text{カソード (C)}; i^C &= \{\phi - (\phi_c^C - \phi_{ref})\} / R_p^C \end{aligned} \quad (10)$$

ここに、 i^A および i^C はアノードおよびカソードの電流密度、 R_p^A および R_p^C はアノードおよびカソード分極特性の勾配すなわち分極抵抗をそれぞれ表わしている。(10) 式を(6)式の自然境界条件に代入すると、次

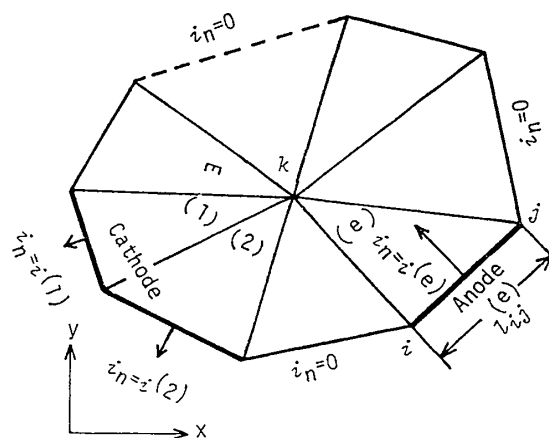


Fig. 4 Elements of electric field

式が得られる。

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial n} + \frac{1}{R_n} \{\phi - (\phi_c - \phi_{ref})\} = 0 \quad (11)$$

なお上式の R_p および ϕ_c にはアノードとカソードを区別する上付きの添字 A および C を省略した。なぜならば、有限要素法では、Fig. 4 に示すごとく電場を離散化して取扱うので、カソードに接する各要素に異なった分極特性を与えることも可能であり、アノードとカソードを区別する意味がないからである。(11) 式は、 $(\phi_c - \phi_{ref})$ を 1 つの定数と見做すと、熱伝導問題における自然対流の境界条件と同じである。そこで、Fig. 4 に示すごとく三角形 1 次要素を用いて変分法による有限要素法の定式化を行った。

(4) 式の支配方程式および境界条件 (11) 式と等価な汎関数 χ は、三角形要素が単位厚さをもつとすると次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \chi = & \int_A \frac{1}{2\rho} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] dA \\ & + \int_L \frac{1}{2\bar{R}_n} [\phi - (\phi_c - \phi_{ref})]^2 dL \quad (12) \end{aligned}$$

ここに、 A は領域、 L は境界を表わす。上式を節点電位 $\{\Phi\}$ で最小化したのち、全要素 (E 個) について要素 (e) ごとの積分を行うと次式が得られる。

$$\frac{\partial \chi}{\partial \{\Phi\}} = \sum_{e=1}^E ([k^{(e)}]\{\Phi\} + \{R^{(e)}\}\phi_{ref} - \{I^{(e)}\}) = 0 \quad (13)$$

ここに、

$$\begin{aligned} \{R^{(e)}\} &= \frac{l_{ij}^{(e)}}{2R_p^{(e)}} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad \{I^{(e)}\} = \frac{l_{ij}^{(e)}\phi_c}{2R_p^{(e)}} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix}, \\ [k^{(e)}] &= \frac{1}{4\rho A^{(e)}} \begin{bmatrix} b_i b_i + c_i c_i & b_i b_j + c_i c_j & b_i b_k + c_i c_k \\ \text{SYM.} & b_j b_j + c_j c_j & b_j b_k + c_j c_k \\ & & b_k b_k + c_k c_k \end{bmatrix} \\ &+ \frac{l_{ij}^{(e)}}{6R_p^{(e)}} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (14) \end{aligned}$$

上式において、 $A^{(e)}$ は要素の面積、 $l_{ij}^{(e)}$ は Fig. 4 に示したごとく電極に接する辺の長さであり、 b_β, c_β ($\beta = i, j, k$) は三角形要素の内挿多項式の係数を与える量で、節点座標 (X_β, Y_β) を用いて次式より求められる。

$$\begin{cases} b_i = Y_j - Y_k \\ c_i = X_k - X_j \end{cases} \begin{cases} b_j = Y_k - Y_i \\ c_j = X_i - X_k \end{cases} \begin{cases} b_k = Y_i - Y_j \\ c_k = X_j - X_i \end{cases}$$

(13) 式には $\{\Phi\}$ のほかに未知量 ϕ_{ref} を含む $\{R^{(e)}\}$ の項があるので、 ϕ_{ref} を解くためには (8) 式の条件を加える必要がある。(8) 式を離散化した形で表わすと次のようになる。

$$\sum_{e=1}^{E'} \frac{l_{ij}^{(e)}}{2R_p^{(e)}} \{(\Phi_i + \Phi_j + 2\phi_{ref}) - 2\phi_c\} = 0 \quad (15)$$

ここに、 E' は電極に接する要素の数、 Φ_i, Φ_j は Fig. 4 に示した要素 (e) の節点 i, j における電位である。(13) および (15) 式より得られる連立方程式は節点数を N とすると次式のように表わされる。

$$\begin{bmatrix} K_{ij} \\ (i=1 \sim N+1) \\ (j=1 \sim N+1) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_N \\ \phi_{ref} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \\ I_R \end{Bmatrix} \quad (16)$$

ここに、 I_R は (15) 式より次のように導かれる。

$$I_R = \sum_{e=1}^{E'} \frac{l_{ij}^{(e)}}{R_p^{(e)}} \phi_c$$

(16) 式には未知量として $\{\Phi\}$ のほかに ϕ_{ref} が加わるので、マトリックス $[K]$ は $(N+1) \times (N+1)$ の行列になっており、 $(N+1)$ 行目の方程式が (15) 式に相当する。(16) 式に (9) 式の ϕ_0 を代入して全節点の電位 Φ_i および ϕ_{ref} を解くことができるが、ここで得られる Φ_i は飽和甘汞照合電位 ϕ_{SEC} から ϕ_{ref} だけずれた照合電位を基準としたものである。したがって飽和甘汞照合電極基準の電位 ϕ_i は次式で与えられることになる。

$$\phi_i = \Phi_i - \phi_{ref} \quad (17)$$

4 有限要素法の精度

Waber ら⁶⁾は、Fig. 5 に示す電池の電解液における電位分布の解析解を次のように求めている。

$$\frac{\phi(x, y)}{E_0} = \frac{a}{c} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} F_n \quad (18)$$

$$\text{ここに、} F_n = \frac{\cosh(n\pi y/c) \cdot \cos(n\pi x/c) \cdot \sin(n\pi a/c)}{n \{ \cosh(n\pi b/c) + n\pi L/c \sinh(n\pi b/c) \}}$$

$$E_0 = \phi_c^A - \phi_c^C$$

$$L = R_p / \rho$$

そこで Fig. 5 に示したごとく電解液を三角形要素で分割し、(16) 式に示した方程式を解くことによって電解液中の電位分布を求め、その結果を (18) 式の解析解

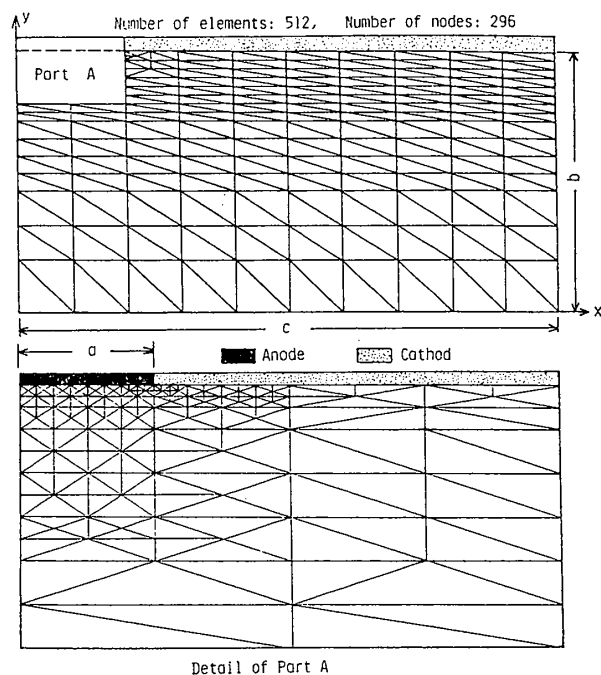


Fig. 5 Corrosion cell analysed by Waber⁶⁾

と比較することとした。なお有限要素法計算では、要素内の電流密度が一定となる1次要素を採用しているので、電流密度が急激に変化する電極近傍、殊にアノードとカソードの接合点付近では、Fig. 5 のA部詳細に示すごとく要素分割を細かくしている。電位分布の有限要素法による数値解と (18) 式の解析解を比較して Fig. 6 に示す。同図によると数値解と解析解はほぼ一致しており、有限要素法によって求めた電位分布が十分な精度を有することを確認することができた。

5 実験的確認

有限要素法によって計算した電位分布の妥当性を確認するために、溶存酸素が飽和した3%食塩水中で、鋼材が亜鉛の犠牲陽極によって防食される場合の食塩水の電位分布を実測し、その結果を計算値と比較することとした。溶存酸素が飽和した3%食塩水中における鋼材および亜鉛の外部分極特性は Fig. 7 の実線のようになる。同図は軟鋼 SM 41 と市販の電極用亜鉛を用いて実測したもので、3%食塩水に酸素を吹き込んで飽和させたのち、酸素の供給を断って食塩水が静止した状態で、JIS G 0579 の手順に準拠した測定を行った。Fig. 7 によると、実測した電位の範囲では亜鉛の外部分極特性はほぼ直線とみなすことができるのに対して、鋼材のそれは非線形となっている。

3. 節の有限要素法による電位分布の計算では、(7) 式の外部分極特性を直線と仮定して (16) 式を導いているので、Fig. 7 に示した非線形の外部分極特性をそのまま (16) 式に適用することはできない。そこで同図の破

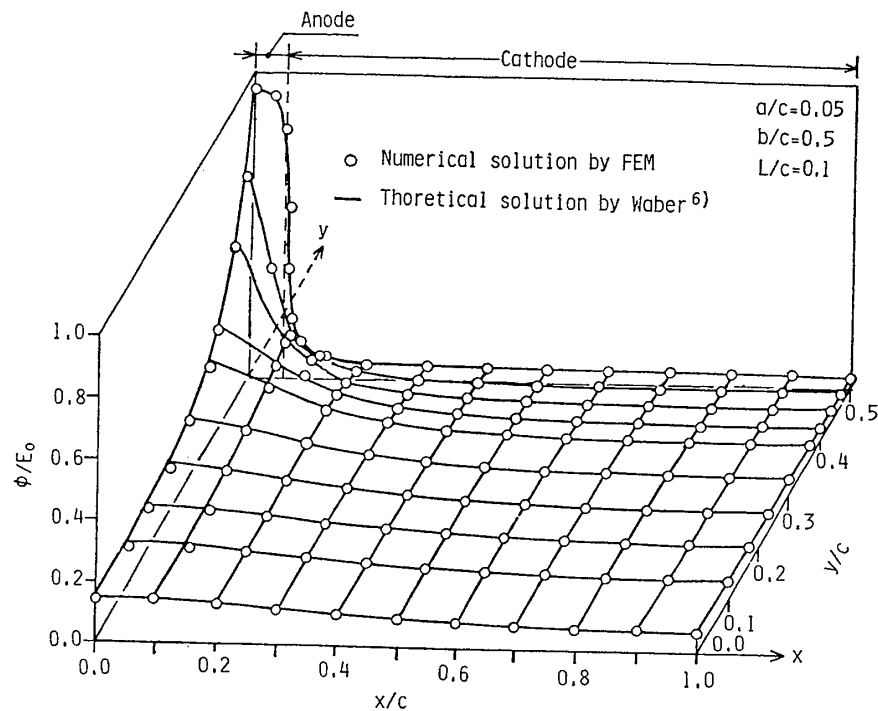


Fig. 6 Comparison of theoretical and numerical solutions of potential distribution in electrolyte

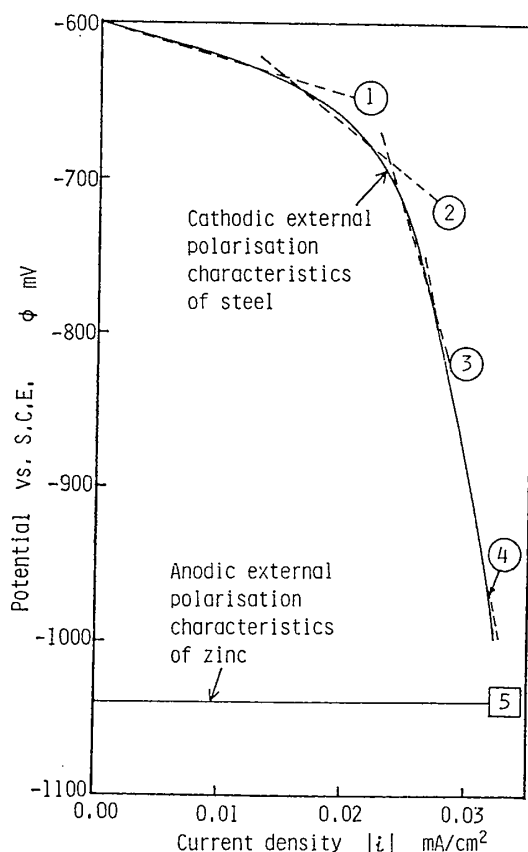


Fig. 7 External polarisation characteristics of steel and zinc in 3% NaCl solution at rest

線に示すごとく、非線形の外部分極特性を4本の直線で近似することによって、鋼材の陰極防食下における電位

分布の計算に(16)式の有限要素法が適用できるようにした。①から④までの各直線が実線と与えられた非線形の外部分極特性を近似している ϕ の範囲すなわち ϕ の変域を各直線の傾き R_p および ϕ 軸との切片 ϕ_c とともに一括して示すとTable 1のようになる。なお、ここでは亜鉛の外部分極特性を1本の直線で近似しているが、亜鉛電極の電位 ϕ がこの直線の変域を越えて分極を起こす場合には、外部分極特性の接線の勾配が変化するので、さらに別の勾配をもつ直線で近似する必要がある。

これらの外部分極特性(R_p, ϕ_c)を(14)式に代入するに際して、カソードに接する各要素に①から④のいずれの特性値を与えるかが問題になる。本研究では、Fig. 8の流れ図に示すように有限要素法計算を繰り返すことによってこの問題の解決を計った。すなわち、第1回目の計算では、鋼材電極に接する各要素に①から④のい

Table 1 Constants and domains for linearised external polarisation characteristics of steel and zinc in 3% NaCl solution at rest

Electrode	Eq.	$R_p \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\phi_c \text{ mV}$	Domain of $\phi \text{ mV}$
Cathode (Steel)	1	2267.00	-600.0	$-645 \leq \phi \leq -600$
	2	6353.00	-578.7	$-700 \leq \phi \leq -625$
	3	26290.00	-70.3	$-790 \leq \phi \leq -680$
	4	37930.00	244.1	$-1030 \leq \phi \leq -770$
An. (Zinc)	5	2.84	-1030.0	$-1030 \leq \phi \leq -990$

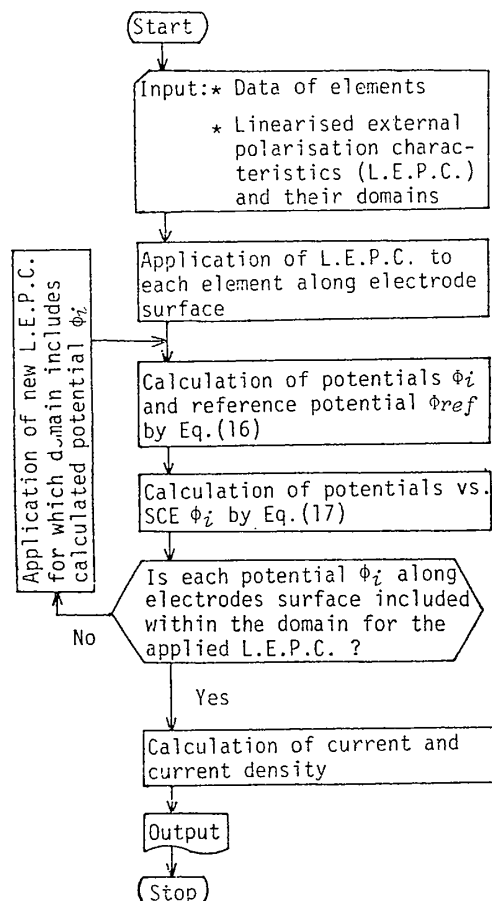


Fig. 8 Procedure of potential analysis by FEM for corrosion cell having nonlinear polarisation characteristics

れかの外部分極特性を任意に適用して (16) 式を解き、(17) 式より節点電位 ϕ_i を計算する。次に鋼材電極表面に接した各要素の電極上の節点電位 ϕ_i が予め適用した外部分極特性の変域に含まれるか否かを判定する。電極境界上の ϕ_i が要素ごとに与えた近似直線の変域内にあれば、(16) 式の解を正しいものとして電流密度を求め計算を終了する。適用した近似直線の変域に含まれない ϕ_i があれば、改めてその ϕ_i を変域に含む直線を適用して、上述の計算を繰返す。本計算では、未知の照合電極電位 ϕ_{ref} を反復計算によらず (16) 式に含めて解くようにしているので、(16) 式の有限要素法計算を 3~5 回繰返すことによって正解を得ることができ、有限要素法計算を 30~40 回も反復することにより ϕ_{ref} と ϕ_i を収束させる Helle ら⁴⁾の方法に比べて計算時間をいちじるしく短縮することができた。

以上に述べた有限要素法計算の妥当性を確かめるために、Fig. 5 に示した電池において電解液を溶存酸素の飽和した 3% 食塩水、アノードを市販の電極用亜鉛、カソードを軟鋼 SM 41 とした場合の電位分布を、Table 1 に示した外部分極特性値を用いて計算し、その結果を実測値と比較した。なお、電池の寸法としては $b \times c$ を

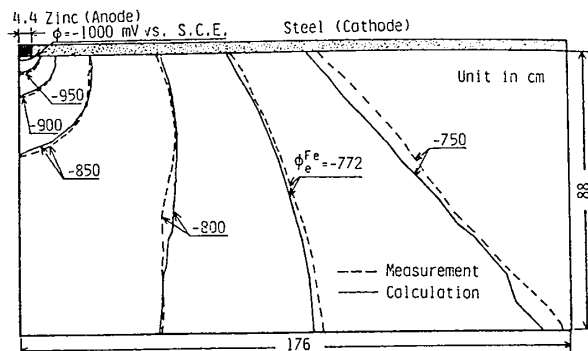


Fig. 9 Comparison of calculated and measured potential distributions in 3% NaCl solution at rest

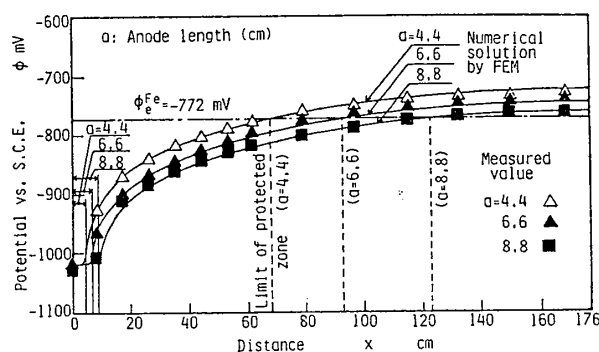


Fig. 10 Influence of anode length, a , on potential distribution along electrodes in corrosion cell of 3% NaCl solution

88 cm × 176 cm とし、亜鉛電極長さ a を 4.4, 6.6 および 8.8 cm の 3 段階に変えて実験と計算を行った。Fig. 7 の分極特性は 20°C で測定しているので、本実験においても 3% 食塩水を同じ温度に保ち電位測定を行った。また、その比抵抗 ρ の実測値は $25 \Omega \cdot \text{cm}$ であったので計算にはこの値を用いた。

Fig. 9 は、亜鉛電極長さ a を 4.4 cm とした電池における電位分布の計算および実験結果を等電位線で示したものである。同図によると実線で示す計算結果は破線の実験結果とよく一致している。また亜鉛電極長さ a が種異なる電池の電極に添った電位分布の計算値と実測値を比較して Fig. 10 に示す。同図においても計算値は実測値とほぼ一致しており、また a の増加に伴って電位が、鉄の平衡電位 ϕ_e^{Fe} 以下となり、防食範囲も拡大することが了解できる。以上の結果から Fig. 8 に示した有限要素法による計算手順の妥当性を確かめることができた。

6 防食範囲に及ぼす電解液流速の影響

前節では静止した電解液中における防食を取扱ったが、実際の海洋構造物は流動する海水に曝されており、静止海水に比べて過酷な腐食環境にある。Helle⁷⁾によると速度 v が 1 m/sec で流れる 3% 食塩水中の鋼およ

び亜鉛の外部分極特性は Fig. 11 のようになる。Fig. 7 の静止した 3% 食塩水中における外部分極特性と比較すると、 v が 1 m/sec で流れている 3% 食塩水中において、鋼の電位 ϕ を鉄の平衡電位 $\phi_e^{Fe} = -772$ mV 以下に分極させるためには、静止した 3% 食塩水の 10 倍を超える電流密度で外部から電流を供給しなければならないことが了解できる。これは、食塩水が流動しているために、分極抵抗を生じている境界層の厚さが減少し、分極抵抗 R_p が低下するためと考えられている。

電解液の流速は、上述のごとく外部分極特性にいちじるしい影響を及ぼすことから、鋼材の防食範囲にも大幅な変化をもたらすものと推察できる。そこで Fig. 11 の

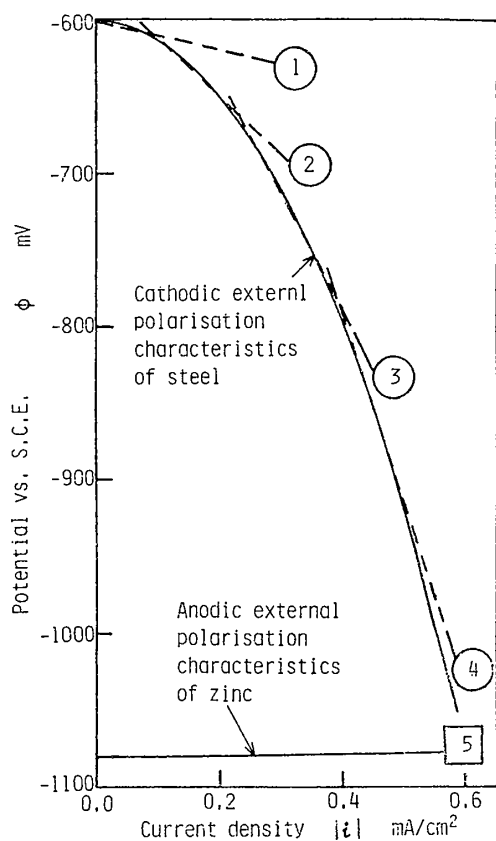


Fig. 11 External polarisation characteristics of steel and zinc in 3% NaCl solution at 1 m/sec flow velocity⁷⁾

Table 2 Constants and domains for linearised external polarisation characteristics of steel and zinc in 3% NaCl solution at 1 m/sec flow velocity

Electrode	Eq.	R_p Ω -cm	ϕ_c mV	Domain of ϕ mV
Cathode (steel)	1	92.00	-600.0	$-615 \leq \phi \leq -600$
	2	380.00	-574.0	$-670 \leq \phi \leq -605$
	3	780.00	-481.7	$-805 \leq \phi \leq -650$
	4	1250.00	-293.7	$-1080 \leq \phi \leq -785$
An. (Zinc)	5	2.84	-1080.0	$-1080 \leq \phi \leq -990$

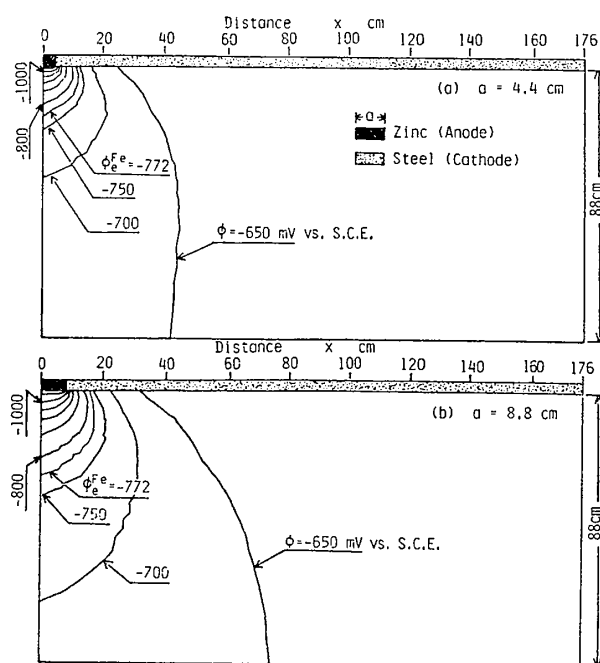


Fig. 12 Influence of anode length, a , on potential distribution in 3% NaCl solution at 1 m/sec flow velocity

破線に示すごとく非線形の外部分極特性を 4 本の直線で近似して、Table 2 に示す諸特性値を求め、これを用いて亜鉛電極長さ a を 4.4 および 8.8 cm とした前節の電池における電位分布を Fig. 8 の流れ図にしたがって計算した。その結果を Fig. 12 に示す。亜鉛電極長さ a を 4.4 cm とした電池の電位分布を示す同図 (a) によると、鉄の平衡電位 $\phi_e^{Fe} = -772$ mV 以下に分極した鋼材電極上の防食範囲は亜鉛電極との接点からの距離にして約 6 cm にすぎず、接点から 20 cm 以上離れた鋼材電極上では電位が -650 mV 以上となり、鉄の自然腐食電位 -600 mV に近く陰極防食の効果がほとんど及んでいない。また、 a を 8.8 cm とした電池の電位分布を示す同図 (b) においても、完全に防食されているのは亜鉛電極との境界から約 8 cm までの範囲に限られており、(a) の電池に比べて亜鉛電極の長さを 2 倍にとったにもかかわらず、防食範囲は 30% の増加に留まっている。このように食塩水が流速 1 m/sec で流れている場合には、Fig. 9 および Fig. 10 に示した静止食塩水の電位分布と比較すると、防食範囲はいちじるしく狭く、亜鉛電極の長さを増しても防食範囲の大幅な拡大は期待できないことがわかる。

Table 3 は、亜鉛電極長さ a が 4.4 および 8.8 cm の電池において、3% 食塩水の流速 v を 0 および 1 m/sec として計算した電極表面の各点における電流密度を比較したものである。 $v=0$ m/sec すなわち静止食塩水の電池における鋼材電極側の電流密度は亜鉛電極との境界近傍で若干大きくなるが比較的平坦な分布を示すのに対し

Table 3 Calculated current densities on electrode surface

Electrode	Anode length, 4.4 cm			Anode length, 8.8 cm		
	Distance x cm	Flow velocity m/sec		Distance x cm	Flow velocity m/sec	
		0.0	1.0		0.0	1.0
		Current density mA/cm ²			Current density mA/cm ²	
Zinc (Anode)	1.1	0.671	1.712	1.1	0.328	0.939
	2.2	0.733	1.891	5.5	0.430	1.290
	3.3	1.308	2.927	8.3	1.175	2.487
Steel (Cathode)	5.5	-0.032 *	-0.513 *	9.4	-0.033 *	-0.551 *
	10.0	-0.031 *	-0.362 *	15.5	-0.031 *	-0.382 *
	22.2	-0.029 *	-0.224	31.1	-0.030 *	-0.215
	44.4	-0.028 *	-0.100	44.4	-0.029 *	-0.131
	71.0	-0.026	-0.036	71.0	-0.028 *	-0.058
	106.5	-0.025	-0.017	106.5	-0.027 *	-0.025
	159.8	-0.024	-0.009	152.3	-0.026	-0.013

* shows protected zone

て、 $v=1\text{m/sec}$ の電池では亜鉛電極との境界近傍に電流が集中しており、ここでの電流密度は $v=0\text{m/sec}$ の電池の約 16 倍に達している。これは食塩水が流れることによって分極抵抗を生じている境界層の厚さが減少し、分極抵抗が低下して電流が流れ易くなったためである。

このように陰極防食を施した鋼材表面における電流密度の分布は一樣ではなく、また流速の影響を強くうけるので、鋼材表面の平均電流密度を基準として犠牲陽極の配置を決定する従来の防食設計法には疑問がある。実際の海洋構造物は 1m/sec (約 2 ノット) あるいはそれ以上の海流に曝されており、またそれを取囲む海水の比抵抗も $15\sim 600\ \Omega\cdot\text{cm}$ の範囲で変化している²⁾。したがって海洋構造物の防食設計にあたっては、それが使用される海域の電気化学的特性を把握し、電位分布を計算した上で、その表面が鉄の平衡電位 ($-772\text{mV vs. S. C. E.}$) 以下に分極するよう犠牲陽極の配置が決定されるべきものとする。

7 結 言

海洋構造物の防食法として多用されている電気防食の合理的な設計法を確立することを目的として、陰極防食下における電位分布の数値解析法を提案した。この計算法は、線形に分極特性をもつアノードとカソードからなる 2 次元電池における電場の解析に有限要素法を適用したもので、反復計算を行うことなく電位分布を直接求めることができる点で優れている。

実際に分極特性は指数関数で与えられるが、このような非線形に分極特性を有する電池に対しても、分極特性

を複数の直線で近似することによって本計算法を適用することができる。3% 食塩水中において亜鉛を犠牲陽極として鋼材を防食した場合の電位分布を本計算法と実測によって求め、両者の結果を比較して本計算法の妥当性を確かめた。また食塩水が流れている場合の電位分布を本計算法によって求め、平均電流密度を基準とする従来の防食設計法の問題点を指摘した。

本研究を遂行するにあたり、広島大学工学部化学工学教室の竹内信彦助教授には、多大のご教示をいただいた。また取まとめに際して、日本造船学会、溶接研究委員会第一分科会 (主査、町田 進教授) の委員各位には、貴重なご討論を賜った。電位分布の測定には、日本防蝕工業株式会社広島営業所のご協力を頂いた。ここに、併せて深甚の謝意を表します。

なお、本研究の一部は、昭和 59 年度、文部省科学研究費補助金 [試験研究 (2)], 課題番号 59850073, 研究代表者、永井欣一] によって遂行されたものである。

参 考 文 献

- 1) 高島弘教：海水環境における鋼溶接部の腐食疲労現象と対策，溶接学会論文集，第 3 巻，第 1 号，(昭和 60 年 3 月)，p. 231.
- 2) Jon C. Walter, Odd Steensland and Svein Eliassen: Safety against Corrosion Damages in Offshore Structures, Det Norske Veritas Publications, No. 94, (April, 1976).
- 3) 瓜生浩朗：FRP 船のプロペラにおける防食電流分布——回転円体近似による解析——，防食技術，第 26 巻，第 8 号，(昭和 52 年 8 月)，p. 453.
- 4) H. P. E. Helle, C. H. M. Beek and J. TH. Lygiteilijn: Numerical Determination of Potential Distributions and Current Densities in Multi-Electrode Systems, Corrosion-NACE, Vol. 37, No. 9, (Sept., 1981), p. 522.
- 5) R. Strømmen and A. Pøddland: Computerized Numerical Techniques Applied in Design of Offshore Cathodic Protection, Corrosion/80 (Preprint of The International Corrosion Forum in Chicago), (March, 1980), p. 241/1.
- 6) J. T. Waber and B. Fagan: Mathematical Studies on Galvanic Corrosion, J. of The Electrochemical Society, Vol. 103, No. 1. (Jan., 1956), p. 64.
- 7) H. P. E. Helle: The Electrochemical Potential Distribution around Ships, Trans. of RINA, Vol. 123, (1981), p. 253.