3. 電気化学的計測の基礎と問題点

3. Theory and Practice of Electrochemical Monitoring

A brief survey has been given on the electrochemical methods for estimating the corrosion rate. The mixed potential theory introduced by Wagner and Traud forms the basis of two electrochemical methods used to determine corrosion rate; the Tafel extrapolation and polarization resistance methods. Although the disadvantage of the Tafel extrapolation method as a corrosion monitoring can be largely overcome by using the polarization resistance method, there still remains an uncertainty inherent to the stationary measurement. Another difficulty contained in these methods is that the methods give an erroneous result in less-conductive media. The problems have been solved to a some extent by introducing the transient techniques such as the rapid method, the coulometric puls method and the a. c. impedance method. The coulometric puls method is based on the measurement of the potential decay owing to the discharge of double layer after the application of a coulometric puls current. The monitoring based on this principle is so designed that it gives the direct measure of corrosion rate from the potential decay curve via an electronic calculator unit. The a. c. corrosion monitoring is based on the measurement of interfacial impedance. The monitoring is so designed that it yields the instantaneous corrosion rate continuously on logarithmic scale covering the range of $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, even in less-conductive media such as distilled water. In conclusion, it can be said that the corrosion monitoring based on transient techniques are ready to use in field application.

3.1 腐食速度の電気化学的測定法の変遷

春 山 志 郎*

*東京工業大学工学部

3.1 Progress in Electrochemical Monitoring of Corrosion Rate

Shiro Haruyama*

*Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology

腐食速度の電気化学的測定法は、その基礎を Wagner および Traud の混成電位説 mixed potential theory (1936) においている。すなわち彼らは金属腐食という一種の表面化学反応を巨視的には同一個所で起こる二つの電気化学反応 (部分アノード反応 i_a および部分カソード反応 i_c) の重ね合わせとして取扱った。この考え方は、一部では局部電池説として巨視的な局部アノードおよびカソードを強く意識して受取られているが、Wagner らの考え方はより一般的なものであった。すなわち金属の自発的腐食は、 $i_a = i_c = i_{\text{corr}}$ の条件を満足する電位 E_{corr} で、 i_{corr} の速度で起こる。そして腐食速度の電気化学的推定とは腐食電極に外部から電気化学的摂動 (分極) を与え、その応答から i_{corr} を推定することである。このことは、手法的には電極反応論における交換電流の測定

と類似なものであり、その摂動の加え方の違いによる幾つかの方法が提出された。本稿では理論、文献などの詳細は続く各章にゆずり、その手法の歴史的変遷に沿って話を進める。

ターフェル外挿法は定常分極曲線の半対数プロットで逆反応が無視できる分極範囲 ($> 70 \text{ mV}$) から外挿により i_{corr} を求める方法である。この方法では分極曲線が 1 デカード以上の電流範囲でターフェル直線を示す必要があるが、分極が大きいことにより、濃度分極、不働態化などによる界面状態の変化のため十分な電流範囲で直線を示さない場合が多い。岡本らにより提出された rapid method (定電流迅速測定法) は分極による界面状態変化を極小化するための方法で、電気二重層の充電に必要な比較的短い時間経過後の電位をプロットしてターフェル直線を求める方法である。このアプローチに沿った方法としては、のちに定電位分極による迅速法とも云える方

* 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, Ōokayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan)

法も報告されている。これらの方法は、定常分極のもつあいまいさ、不安定性を減少させた方法であるが、ターフェル外挿法に依存している点で、なお適用範囲が狭く、現場における腐食モニターとしては適していないが、電極反応論を腐食系に適用することの正当性を確立するために必要な道程であった。

Stern により提出された分極抵抗法は腐食電位近傍 ($\pm 5 \text{ mV}$) の分極曲線の直線部分の勾配 (分極抵抗; R_p) から $i_{\text{corr}} (= K/R_p)$ を求める方法で、比例定数 K がその測定自体では正確にはきまらないという問題はあるが、分極による界面変化を極小化し、取扱いを簡単に、かつ測定時間を短くした点で、よりモニターとしての適性を持っており、その研究ならびに現場試験は現在に至るまで広く行われている。しかし Stern, のちに Mansfeld ら、その他多くの研究は、主として K の理論値との対応、直線関係からのずれの原因、あるいは電算機による近似の改善などに焦点が置かれてきたが、これらは定常測定であることによる本質的あいまいさを残したままの観念論であった。これに対し、永山は迅速法により R_p を求め、かつ i_{corr} (重量減) $\sim R_p$ 図を用いて R_p から i_{corr} を推定する方法を提案している。これら多くの研究の過程において、分極抵抗法を腐食モニターとして用いる場合の問題点として次のような事柄が浮び上って来た。1) 定常分極という概念のあいまいさ (電流または電位の時間変化)、分極による界面の変化、およびそれらに基づく再現性の悪さ、2) 直流定常測定のため、雑音により高感度化が困難で、小さい腐食速度の測定ができない、3) ポテンショスタットあるいは電位測定回路を含むので、液抵抗による電位降下のため淡水など電導率の低い環境では使えないこと、4) 高インピーダンス回路

を含むため、雑音をひろいやすく長い配線ができないこと、5) 参照電極を用いるため Cl^- などの混入の恐れがあり、高純度水中では使えないこと、などがそれである。上に述べた 3), 4), 5) の問題を解決するため参照電極を廃した、いわゆる 2 電極法が提案されたが、1), 2) による障害を除くためには非定常法によらざるを得ない。

非定常法とは外部から与える摂動に対する応答を時間あるいは周波数の関数として解析する方法で、元来電極反応における早い通過過程 (放電反応) を拡散あるいは表面反応などの先行あるいは後続反応から分離して測定するために開発された方法である。しかしながら、腐食速度は一般に遅いので、腐食測定に非定常法を用いる理由は先に述べたように、電極反応速度論における場合とはやや異なっている。非定常法には、摂動の与え方により種々の方法があるが、その意味では迅速測定法はやや定性的ではあるが定電流 (あるいは定電位) ステップ法に対応すると云ってよい。最近ではステップ法のほかにダブル・パルス法、クローロスタティック・パルス法 (インタラプター法)、交流法などを用いた腐食モニターが報告されている。電極反応解析の場合とは異なり、これらのモニターはいずれも連続自動測定、多点切換測定あるいは腐食速度の直接表示などを目指しており、モニターとしての適性は高められている。まだ報告の数は少ないが、世界的な趨勢として非定常法による腐食モニターの方向へ向っていると云ってよい。

本章では、現在広く用いられている分極抵抗法ならびに最近わが国で開発された非定常法に基づく 2 種類の腐食モニターについての報告があるが、これから電気化学的方法による腐食モニターはほぼ実用化段階にあることがお分り頂けると思う。

3.2 直 流 法

呂 秋 成*

*東方技研

3.2 Direct Current Method

Akinari Ro*

*Toho Technical Research

3.2.1 腐食計測装置 (モニター)

モニタリングの最終目標は、計測の自動化および自動制御を可能にすることにある。例えば、得られた情報を

もとに警報を出したり、抑制剤の添加、流速の加減などの自動制御を行うことである。腐食モニター装置が備えるべき条件を次に挙げる。

(1) 信頼性のあること。精度は必ずしも必要ではないが測定された値から腐食速度を明確に評価できること。

* 〒194 東京都町田市成瀬 4940 (4940, Naruse, Machida, Tokyo 194, Japan)