矩形波電流分極法の理論*

朝倉祝治**, 美田邦彦**, 加藤謙治**

**横浜国立大学工学部

Theory on the Square Wave Polarizations Under Controlled Current Conditions*

Shukuji Asakura**, Kunihiro Mita** and Kenji Kato**

**Faculty of Engineering, Yokohama National University

The potential change of corroding systems responding to the repetitive square wave current was deduced theoretically. The corroding systems were simulated by a linear circuit which was constructed with polarization resistance, solution resistance and capacitance due to electrical double layer. The potential change, where the response reached a steady state, was obtained as

$$\delta \Delta E_m = I_0 \left[(R + R_s) M(t, 2p) - \frac{2R(-1)^n \exp\left\{\frac{(n+1)p-t}{CR}\right\}}{\exp\left(\frac{p}{CR}\right) + 1} \right]$$

where I_0 is the amplitude of applied square wave current, R_s solution resistance, R polarization resistance, M unit square wave function, t time, p period of square wave, and n the maximum integer which does not exceed t/p . From this equation several ways of separating R , R_s , and C , from each other were proposed being based upon the following relations.

$$\delta \Delta E_m(t=np) = 2I_0 R_s, \quad \Delta E_p(p \rightarrow \infty) = \Delta E_p(f \rightarrow 0) = 2I_0(R + R_s)$$

$$\Delta E_p(f \rightarrow \infty) = 2R_s, \quad \{\partial \Delta E_p / \partial (1/f)\}_{(1/f \rightarrow 0)} = 2I_0 / C$$

where $\delta \Delta E_m(t=np)$ is potential change at the instant of polarity change and ΔE_p is the peak-to-peak value of potential change. Finally, the feature of this method was discussed.

1. 緒 言

腐食は多くの要因が影響して起こる複雑な現象であり予測がなかなかむずかしい。そこで、腐食状態あるいは環境を把握することは、腐食問題への有効なアプローチと考えられる。このような要望から、近年、腐食モニタリングについて多くの関心が払われるようになった¹⁾。

分極抵抗法は、簡便で比較的信頼性の高いモニタリング方法として、近年注目されている²⁾。周知のように、分極抵抗法は 1938 年の Wagner と Traud の混成電位理論を基礎としている³⁾。彼らは、混成電位における分極曲線の傾き $\partial E / \partial I$ が反応速度と反比例することを示している。1951 年に、Lange, Bonhoeffer と Jena ら⁴⁾が、初めてこの傾き $\partial E / \partial I$ を「分極抵抗」と定義している。1957 年に、Stern と Geary⁵⁾は、腐食電位をわずかに

変化させるような微小電流とその時の電位変化の間には直線関係が存在することを示した。これによって、分極抵抗の概念は、腐食電位における分極曲線の傾き $\partial E / \partial I$ から、有限量の微弱な電流変化に対する電位変化の比 $\Delta E / \Delta I$ へと変化している。このような概念の変化の中で、Hoar⁶⁾とPražak⁷⁾が論争を行っているが、 ∂ から Δ への概念の変化は、工業化に伴う自動測定的基础として適切であるという考え方が現在では一般的である。このような、いわゆる直線分極抵抗法の原理は、自然腐食状態にある系を、電極反応に固有の非線形性が現われない範囲、すなわち、線形と見なせる範囲で分極すると、この時の電気的な動的抵抗 R の逆数と腐食速度が比例するという関係を用いたものである。動的抵抗とは、微小な分極電流 ΔI を加えた時に、それによって変化する電位 ΔE から求まる抵抗 $\partial E / \partial I$ を意味する。近似的には $\Delta E / \Delta I$ である。

一見、 R は容易に求まるように思われるが、次のような困難を含んでいる。

* 腐食の実時間計測 (第 1 報) (Studies on Real Time Monitoring of Corrosion (Part 1))

** 〒240 横浜市保土谷区常盤台 156 (156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 Japan)

- (1) 液抵抗の存在
- (2) 電気二重層の充電容量の存在
- (3) 分極に伴う腐食反応界面の変化
- (4) 微弱な分極に対する雑音の問題
- (5) 腐食電位の揺動

これらの問題を解決するために、多くの方法が提案されている。代表的なものには、Marsh⁹⁾ および Barnartt¹⁰⁾ の反転法、Epelboin¹⁰⁾ および春山ら^{11), 12)} の交流インピーダンス法、佐藤ら¹³⁾ のクロススタット法、朝倉ら^{14), 15)} の矩形波分極法がある。これらの方法の紹介と比較は他に詳しい^{16), 17)}。

本報告では、矩形波電流分極法の基礎となる電位応答の理論的解析を行い、本方法で得られた実験結果の解析方法の指針とすることを目的とした。さらに、より多くの読者の理解を容易にするために^{18), 19)}、なるべく基礎事項を記述し、各計算式の導出の根拠を明示した。

なお、本論文の原型となる部分は、重ね合わせの原理を用いて、著者の一人 (S. A.) によって解かれ、既に口頭発表^{20), 21)}されている。そこで本稿では、ラプラス変換を用いた厳密な解、およびその利用法について述べる。

2. 数学的準備

次節以降の理論展開の便利のために、数学的準備を行う。

2.1 矩形波の数学的表現

時間 t に関して、次のように定義される関数 $u(t)$ を単位ステップ関数という。

$$\begin{aligned} u(t) &= 0 & t < 0 \\ &= 1 & t \geq 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Fig. 1 Unit square wave function.

Fig. 1 に示したような、波高が正負対称で、振幅が 1 であり、 p 時間ごとに極性が切り換わる単位矩形波関数 $M(t, 2p)$ は、

$$M(t, 2p) = u(t) + 2 \sum_{k=1}^n (-1)^k u(t - kp) \quad (2)$$

で示される。ただし、 n は t/p に最も近く、かつ、 t/p を越えない整数である。 $2p$ はこの関数の周期である。周

波数 f とは

$$f = 1/2p \quad (3)$$

で結ばれる。

2.2 ラプラス変換²²⁾

時間の関数 $F(t)$ をラプラス変換する操作を $\mathcal{L}\{F(t)\}$ と書き、その変換形を $f(s)$ で示すと、それらは、

$$\mathcal{L}\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt = f(s) \quad (4)$$

で定義される。 s を媒介変数という。この逆の操作を、逆ラプラス変換と呼び、 $\mathcal{L}^{-1}\{f(s)\}$ で表わす。

$$\mathcal{L}^{-1}\{f(s)\} = F(t) \quad (5)$$

本論文では、被変換関数（時間関数）を大文字で書き、変換形（媒介変数関数）をその小文字で書くことにする。

(4) 式の定義から容易に

$$\mathcal{L}\{AF(t) + BG(t)\} = Af(s) + Bg(s) \quad (6)$$

$$\mathcal{L}\{u(t)\} = 1/s \quad (7)$$

$$\mathcal{L}\{\exp(at)\} = 1/(s-a) \quad (8)$$

が導かれる。また、置換積分および部分積分を用いて

$$\mathcal{L}\{F(t-b)\} = \exp(-bs)f(s) \quad (9)$$

$$\mathcal{L}\{dF(t)/dt\} = sf(s) - F(+0) \quad (10)$$

が導かれる。

2.3 級数と和

$$y = \sum_{k=1}^n (-1)^k x^k \quad (11)$$

は

$$y + yx = (-1)^n x^{n+1} - x \quad (12)$$

であるから、

$$y = \frac{(-1)^n x^{n+1} - x}{(1+x)} \quad (13)$$

となる。

3. 腐食系の電氣的等価回路

Fig. 2 に、電流規制下における、分極測定のための回路を示す。電流源 C. S. より、試料極 T. E. と対極 C. E. の間に、電流 $I(t)$ を流した時の T. E. の電位を、参照電極 R. E. に対して測定した値を E_{obs} とする。

印加電流 $I(t)$ に対する応答 E_{obs} を解析するためには、腐食系の等価回路を考え、一般的な電気回路と同様の解析を行えば良い。そこで、この測定系を電氣的な等価回路に置き換えると Fig. 3 のようになる。図中の①②は Fig. 2 のそれらに対応する。試料極と溶液の界面には、分極抵抗 R と電気二重層容量 C が存在し、さらに、試料極と参照電極の間には液抵抗 R_s が存在する。 R は Wagner ら²³⁾ の $\partial E / \partial I$ あるいは Stern ら²⁴⁾ の分極抵抗に相当し、腐食電流 I_{corr} に逆比例する。

$$I_{corr} = K/R \quad (14)$$

Fig. 2 An illustration of polarization measurement under galvanostatic condition.

T.E. : test electrode.
R.E. : reference electrode.
C.E. : counter electrode.
C.S. : current source.
 $I(t)$: polarization current.
 E_{obs} : observed potential.

Fig. 3 An electrical equivalent of corroding system.

R : polarization resistance.
 C : capacitance due to electrical double layer.
 R_s : solution resistance.

ここで、 K は定数である。 $I(t)$ は適当な関数を用い、それに対する応答 E_{obs} から R による成分を分離し、 I_{corr} を求めようとするのが本論文の目的である。なお外部電流によって系が大きく乱れると、 R は非線形となる。ここでは、 R を線形抵抗として取扱える範囲で議論することにする。また、分極電流 $I(t)$ によって表面状態は変化を受けず、分極中に R 、 C は一定であると仮定する。

ここで、理論的展開を容易にするためにいくつかの変数を導入する。Fig. 4はFig. 3の腐食反応界面の部分を取り出した説明図である。①②③は、それぞれFig. 3のそれらに対応する。この図において、分極電流 $I(t)$ によって引き起こされる①～②間の電位変化を ΔE_m とした。すなわち、

$$\Delta E_m = E_{obs}\{I(t)\} - E_{obs}\{I(t)=0\} \quad (15)$$

である。これに対応して、①～③間に生ずる電位変化を ΔE 、③～②間のそれを ΔE_s とする。ここで、実測でき

Fig. 4 Definitions of parameters appearing in the text.

I_{nf} : non-faradaic current.
 I_f : faradaic current.
 ΔE : potential change in response to $I(t)$ across R .
 ΔE_s : potential change in response to $I(t)$ across R_s .
 ΔE_m : total potential change in response to $I(t)$.

る電位変化は ΔE_m のみである。 ΔE_m から、 R を求める方法を見い出さなければならない。 I_f は R に流れ込む電流で、電気化学反応に参与するファラデー電流である。 I_{nf} は C に流れ込む電流で、電気化学反応に参与しない非ファラデー電流である。

4. 矩形波電流に対する腐食系の応答

まず、一般的な外部電流に対する腐食反応界面の応答基本式、矩形波電流のラプラス変換式を導き、これらより最終的な矩形波電流に対する腐食系の電位応答の式を導出した。

4.1 一般的な外部電流に対する腐食反応界面の応答

Fig. 4において、①～③間の電圧と電流についての関係を求めよう。

$$I(t) = I_{nf} + I_f \quad (16)$$

$$I_{nf} = C[d\Delta E(t)/dt] \quad (17)$$

$$I_f = \Delta E(t)/R \quad (18)$$

であり、定常的な応答状態では $I_{nf}=0$ である。従って(16)、(17)、(18)式より

$$I(t) = \frac{\Delta E(t)}{R} + C \frac{d\Delta E(t)}{dt} \quad (19)$$

となる。ここで、 $I(t)$ をラプラス変換する。 $I(t)$ 、 $\Delta E(t)$ のラプラス変換形を $i(s)$ 、 $e(s)$ とすると(6)、(10)式を用いて

$$i(s) = \frac{1}{R}e(s) + C \cdot s \cdot e(s) - \Delta E(+0) \quad (20)$$

となる。ここで、 $\Delta E(+0)=0$ であるから、(20)式より

$$e(s) = \frac{1/C}{s + 1/CR} i(s) \quad (21)$$

が得られる。(21)式は、Fig. 4に示した腐食反応界面

の一般的な電流 $I(t)$ に対する電位応答 $\Delta E(t)$ をラプラス変換した式である。

4.2 矩形波電流に対する腐食反応界面の応答

次に振幅 I_0 、波高が正負対称で、 $2p$ の周期を有する Fig. 1 に示したような矩形波電流が、腐食反応界面に加えられた場合を考えてみよう。

$$I(t) = I_0 M(t, 2p) \quad (22)$$

と書ける。(2), (6), (7), (9) 式を用いてラプラス変換すると、

$$\begin{aligned} i(s) &= \mathcal{L}\{I(t)\} \\ &= \frac{I_0}{s} \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n (-1)^k \exp(-kps) \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

(23) 式は、矩形波電流のラプラス変換形である。(23) 式を (21) 式に代入する。

$$\begin{aligned} e(s) &= I_0 R \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s+1/CR} \right) \\ &\quad \times \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n (-1)^k \exp(-kps) \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

が得られる。すなわち (24) 式は、腐食界面に矩形波電流を印加した場合の応答をラプラス変換したものである。(24) 式を逆ラプラス変換すれば、矩形波電流 $I(t)$ と、それに対する腐食反応界面の応答 $\Delta E(t)$ の関係が導びかれる。

$1/s$ を含む項と、 $1/(s+1/CR)$ を含む項にわけて考える。(23) 式を参考にし、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{I_0}{s} R \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n (-1)^k \exp(-kps) \right\} \right] \\ = R \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{I_0}{s} \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n (-1)^k \exp(-kps) \right\} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

$$= R \cdot I(t) \quad (26)$$

$$I_0 = RM(t, 2p) \quad (27)$$

である。

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{I_0 R}{s+1/CR} \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n (-1)^k \exp(-kps) \right\} \right] \\ = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{I_0 R}{s+1/CR} \right) + 2I_0 R \sum_{k=1}^n (-1)^k \\ \times \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s+1/CR} \exp(-kps) \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

(28) 式の右辺第一項に、(7) 式を適用すると、

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{I_0 R}{s+1/CR} \right) = I_0 R \exp(-t/CR) \quad (29)$$

となる。同じく、第二項については (7), (8) 式から得られる、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s+1/CR} \exp(-kps) \right\} &= \exp \left(-\frac{t-kp}{CR} \right) \\ &= \exp \left(\frac{t}{CR} \right) \left\{ \exp \left(\frac{p}{CR} \right) \right\}^k \end{aligned} \quad (30)$$

の関係を適用する。さらに (10), (12) 式を用いて変形すると、(28) 式右辺第二項は

$$\begin{aligned} 2I_0 R \sum_{k=1}^n (-1)^k \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s+1/CR} \exp(-kps) \right\} \\ = 2I_0 R \exp \left(-\frac{t}{CR} \right) \sum_{k=1}^n (-1)^k \exp \left(\frac{p}{CR} \right)^k \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} = 2I_0 R \exp \left(-\frac{t}{CR} \right) \\ \times \frac{(-1)^n \exp \left\{ \frac{(n+1)p}{CR} \right\} - \exp \left(\frac{p}{CR} \right)}{\exp \left(\frac{p}{CR} \right) + 1} \end{aligned} \quad (32)$$

となる。よって、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} e(s) &= \Delta E(t) \\ &= I_0 R \left[M(t, 2p) - \exp(-t/CR) - 2 \exp \left(-\frac{t}{CR} \right) \right. \\ &\quad \times \left. \frac{(-1)^n \exp \left\{ \frac{(n+1)p}{CR} \right\} - \exp \left(\frac{p}{CR} \right)}{\exp \left(\frac{p}{CR} \right) + 1} \right] \end{aligned} \quad (33)$$

となる。(33) 式が、矩形波電流に対する腐食反応界面の電位応答 $\Delta E(t)$ を示す式である。

ここで定常的な応答状態を考える。定常的な応答状態は、 t が十分大きい時に実現するから、これを添字 std で示すと

$$[\exp(-t/CR)]_{\text{std}} \rightarrow 0 \quad (34)$$

である。従って、定常的な応答状態に達した系の電位応答 $\Delta E(t, \text{std})$ は、

$$\Delta E(t, \text{std}) = [\mathcal{L}^{-1} e(s)]_{\text{std}} \quad (35)$$

$$= I_0 R \left[M(t, 2p) - \frac{2(-1)^n \exp \left\{ \frac{(n+1)p-t}{CR} \right\}}{\exp \left(\frac{p}{CR} \right) + 1} \right] \quad (36)$$

となる。

$t \pm np \sim (n+2)p$ の一周期的変化を求めてみよう。 n を偶数としても、一般性は失われない。

$np \leq t < (n+1)p$ の場合

$$\Delta E(t, \text{std}) = I_0 R \left[1 - \frac{2 \exp \left(-\frac{Dt_1}{CR} \right) \exp \left(\frac{p}{CR} \right)}{\exp \left(\frac{p}{CR} \right) + 1} \right] \quad (37)$$

となる。ここで

$$Dt_1 = t - n\bar{d} \quad (38)$$

である。一方

$(n+1)p \leq t < (n+2)p$ の場合

$$\Delta E(t, \text{std}) = I_0 R \left[-1 + \frac{2 \exp \left(-\frac{Dt_2}{CR} \right) \exp \left(\frac{p}{CR} \right)}{\exp \left(\frac{p}{CR} \right) + 1} \right] \quad (39)$$

となる。ここで

Fig. 5 Potential change at the interface of a corroding metal.

$$\Delta t_2 = t - (n+1)p \quad (40)$$

である。(37)～(40) 式の関係を図示すると Fig. 5 のようになる。なお、図中のピーク値は次式で与えられる。

$$\Delta E(\max) = I_0 R \tan h(p/2CR) \quad (41)$$

$$\Delta E(\min) = -I_0 R \tan h(p/2CR) \quad (42)$$

4.3 外部より測定される電位変化

外部より測定される電位変化 ΔE_m は、腐食反応界面の電位変化 ΔE と、液抵抗による電位変化 ΔE_s の和、すなわち

$$\Delta E_m = \Delta E + \Delta E_s \quad (43)$$

である。 R_s に流れる電流は、(22) 式で表わされる $I(t)$ であるから、

$$\Delta E_s = R_s I_0 M(t, 2p) \quad (44)$$

よって、定常的な応答状態において、外部より測定される電位変化は、(36), (44) 式より、

$$\begin{aligned} \Delta E_m(t, \text{std}) &= I_0 \left[(R + R_s) M(t, 2p) - \frac{2R(-1)^n \exp\left\{\frac{(n+1)p-t}{CR}\right\}}{\exp\left(\frac{p}{CR}\right) + 1} \right] \end{aligned} \quad (45)$$

これを図示すると Fig. 6 のようになる。

Fig. 6 An observable potential change.

4.4 分極抵抗を分離するための波形解析

(4) 式 (43) 式を用いると、最大値 $\Delta E_m(\max)$ と最小値

$\Delta E_m(\min)$ は

$$\Delta E_m(\max) = I_0 R \tan h\left(\frac{p}{2CR}\right) + I_0 R_s \quad (46)$$

$$\Delta E_m(\min) = -I_0 R \tan h\left(\frac{p}{2CR}\right) - I_0 R_s \quad (47)$$

で与えられる。ここで、Fig. 6 の波形のピーク・ピーク値を ΔE_p とすると、

$$\Delta E_p = \Delta E_m(\max) - \Delta E_m(\min) \quad (48)$$

$$= 2I_0 R \tan h\left(\frac{p}{2CR}\right) + 2I_0 R_s \quad (49)$$

である。また (45) 式より、極性の切り換わる瞬間の変化分 $\delta \Delta E_m(t=np)$ は

$$\begin{aligned} \delta \Delta E_m(t=np) &= |\Delta E_m(np+0, \text{std}) - \Delta E_m(np-0, \text{std})| \quad (51) \\ &= 2I_0 R_s \quad (52) \end{aligned}$$

であることがわかる。すなわち、極性が切換る瞬間の立ち上がり、立ち下がり、 $I_0 R_s$ に相当する。この部分から、 R_s を求めることができる。

一方、十分 p が大きい時の $\Delta E_p(p \sim \infty)$ は、

$$\Delta E_p(p \sim \infty) = \lim_{p \rightarrow \infty} \Delta E = 2I_0(R + R_s) \quad (53)$$

であるから、(51), (52) 式より、 R を求めることができる。すなわち、十分大きい周期におけるピーク・ピーク値から、極性の切り換わりの瞬間の変化 $\delta \Delta E_m(t=np)$ を差し引けば R が求まる。

$$R = \frac{1}{2I_0} \{ \Delta E_p(p \sim \infty) - \delta \Delta E_m(t=np) \} \quad (54)$$

4.5 電位応答の周波数依存性とその意味

(49) 式に (3) 式を代入すると、

$$\frac{\Delta E_p}{I_0} = 2R \tan h\left(\frac{1}{4RC} \cdot \frac{1}{f}\right) + 2R_s \quad (55)$$

となり、電位応答の周波数 f に対する依存性が得られる。これを図示すると、Fig. 7 のようになる。 $x \sim 0$ における、

$$\tan h x \sim x \quad (56)$$

の関係を用いると、 $1/f \sim 0$ のときには (55) 式より、

$$\frac{\Delta E_p}{I_0} = \frac{1}{2C} \cdot \frac{1}{f} + 2R_s \quad (57)$$

Fig. 7 Frequency dependance of the amplitude of potential change.

が得られる。以上を要約する

$$\lim_{f \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E_p}{I_0} \right) = 2(R + R_s) \quad (58)$$

$$\lim_{f \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta E_p}{I_0} \right) = 2R_s \quad (59)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta E_p/I_0)}{\partial(1/f)} \right)_{1/f \rightarrow 0} = \frac{1}{2C} \quad (60)$$

となる。すなわち、分極抵抗 R は、

$$R = \frac{1}{2I_0} \{ \lim_{f \rightarrow 0} \Delta E_p - \lim_{f \rightarrow \infty} \Delta E_p \} \quad (61)$$

で求められる。なお、広い周波数範囲にわたって、周波数依存性を調べるためには、 $\log(\Delta E/I_0)$ を $\log f$ に対して目盛ると便利である。これは、正弦波を用いた場合のボード線図に類似している (Fig. 8 参照)。なお、Fig. 8 中、 f_1 と f_2 はおおよそ、

$$f_1 \sim \frac{1}{4RC} \quad (62)$$

$$f_2 \sim \frac{1}{4R_s C} \quad (63)$$

である。

Fig. 8 Plot of E_{p-p} against frequency on a log-log plane.

4.6 腐食系が分極に対して敏感な場合の分極抵抗の導出法

腐食系が分極に対して敏感で、長周期の矩形波電流を加えると、表面状態が変化して R が変化してしまう場合には、(54) 式あるいは (61) 式から R を求めることはできない。その場合には、腐食系を乱さない程度の、短周期の矩形波電流による分極から、 R を求めることができる。

まず、短周期の矩形波電流によって、(51) 式、あるいは、(59) 式から R_s を求める。これから、

$$\Delta E_m(t) - 2I_0 R_s = \Delta E(t, \text{std}) \quad (64)$$

を導出する。今、正方向の電流が流れている場合を考えよう。(37) 式より

$$K \cdot \exp \left(-\frac{\Delta t_1}{CR} \right) = I_0 R - \Delta E(t, \text{std}) \quad (65)$$

となり、ここで K は定数である。両辺の対数をとると

Fig. 9 Linearization method for obtaining polarization resistance from transient response.

$$\ln \{ I_0 R - \Delta E(t, \text{std}) \} = \ln K - \left(\frac{1}{CR} \right) \Delta t_1 \quad (66)$$

となる。従って、(64) 式から求めた、 $\Delta E(t, \text{std})$ を用いて、 $\ln \{ \alpha - \Delta E(t, \text{std}) \}$ の Δt_1 に対するプロットを行ない、これが直線となるように α を定めれば、 $\alpha = I_0 R$ であり、そのプロットの勾配は $-1/CR$ となる。このようすを、Fig. 9 に示す。負方向の電流が流れている周期についても (39) 式から、全く同様の関係が得られる。すなわち、Fig. 9 のプロットが直線となるような α を探し出すことによって R を求めることができる。

5. 矩形波電流分極法の特徴

(1) 定電流源を用いた分極法であるから、腐食系から見た測定器のインピーダンスはきわめて大きい。従って、腐食電位が変動しても、測定器は直ちに追従して系を乱すことがない。

(2) 正方向と負方向に同じ電流量を繰り返して与えているので、分極によって腐食反応を一方に偏倚することがない。すなわち、分極が腐食系に与える影響はきわめて小さい。

(3) 繰り返しの変化が得られるので、統計的な手法で波形を処理することができ、雑音の低減がはかれる。これは、直線分極の概念が工業化の要請により広く受け入れられているのと同様、実用上重要な特徴である。

(4) 波形が単純であり、かつ情報量が多い。

(5) 応答波形は、目視で直感的な理解が容易であり、波形の変化から、腐食系の変化が観察できる。

(6) 応答波形より、容易に分極抵抗をはじめとする重要な情報がほぼ同時に取得できる。

(7) 波形解析および周波数応答の両方から情報が得られるので、精度の高い結果が得られる。

(8) 実用環境中の雑音は、ほとんどが電源ラインからの一定周波数の環境雑音であり、矩形波とは容易に識別できる波形であるため、応答波形との区別分離が比較的容易である。さらに、このような雑音存在下でのデータの信頼性を明確にできる。

(9) 波形発生およびその解析装置の設計、製作が容易である。

(10) 波形が単純であり、かつ、装置の機能も簡潔であるため、ハードウェア的にもソフトウェア的にもコンピュータとのインターフェースが容易である。すなわち、工業的なオンラインによる腐食モニタリングに適している。

6. 総 括

(1) 腐食(湿食)を受けている系に矩形波電流を流した時の電位応答から、腐食系の性質をモニターするための理論的解析を行った。

(2) 腐食系は、Fig. 3 に示したように電気的に、分極抵抗 R と電気二重層容量 C が並列に接続され、それに液抵抗 R_s が直列に接続された回路に等価であると仮定した。また、腐食系の分極は、この等価回路が線形として取り扱える範囲で行うと仮定した。

(3) このような等価回路に、振幅が I_0 で正負対称の周期 $2p$ を有する矩形波電流を印加した場合の電位変化 $\Delta E(t)$ を求めた。

(4) 十分時間が経過して、系の応答が定常になった場合の電位応答、 $\Delta E_m(t, \text{std})$ は、 t を時間、 $M(t, 2p)$ を単位矩形波関数として

$$\Delta E(t, \text{std}) = I_0 \left[(R + R_s) M(t, 2p) - \frac{2R(-1)^n \exp\left\{\frac{(n+1)p-t}{CR}\right\}}{\exp\left(-\frac{p}{CR}\right) + 1} \right]$$

である。ただし、 n は、 t/p に最も近く、かつ t/p を越えない整数である。

(5) 波形解析から分極抵抗を求めるためには、 $t = np$ における電位変化を $\delta \Delta E_m(t=np)$ 、十分長い周期に対する電位変化のピーク・ピーク値を $\Delta E_p(p \sim \infty)$ として

$$R = \frac{1}{2I_0} \{ \Delta E_p(p \sim \infty) - \delta \Delta E_m(t=np) \}$$

を用いれば良い。

(6) 電位変化の周波数応答から分極抵抗を求めるには、ピーク・ピーク値を ΔE_p として、

$$R = \frac{1}{2I_0} \{ \lim_{f \rightarrow 0} \Delta E_p - \lim_{f \rightarrow \infty} \Delta E_p \}$$

を用いれば良い。

(7) 腐食系が分極の影響を受け易い場合の分極抵抗

の求め方についても論じた。

(8) 本方法の特徴を論じた。

なお、本報告で論じた理論の実際の適用例は、今後報告の予定である。

(Received July 20, 1981)

文 献

- 1) 「電氣的計測による腐食モニター特集」: 防食技術, **28**, No. 3, 117-202 (1979).
- 2) F. Mansfeld: *Advances in Corrosion Science*, Vol. 6, Plenum Press, New York (1976).
- 3) C. Wagner and W. Traud: *Z. Electrochem.*, **44**, 391 (1938).
- 4) K. F. Bonhoeffer and W. Jena: *Z. Electrochem.*, **55**, 151 (1951).
- 5) M. Stern and A. L. Geary: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
- 6) T. P. Hoar: *Corr. Sci.*, **7**, 455 (1967).
- 7) M. Pražák: *Werkst. Korrosion*, **24**, 845 (1968).
- 8) G. A. Marsh: *Proc. Second International Congress on Metallic Corrosion NACE*, Houston, Texas, 936 (1963).
- 9) S. Barnartt: *Corrosion*, **31**, 164 (1975).
- 10) I. Epelboin, M. Kaddam and H. Takenouchi: *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 71 (1972).
- 11) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治: 防食技術, **27**, 449 (1978).
- 12) 水流 徹, 前田 龍, 春山志郎: 防食技術, **28**, 638 (1979).
- 13) K. Kanno, M. Suzuki and Y. Sato: *Boshokugijyutsu*, **26**, 697 (1977).
- 14) 朝倉祝治: 安全工学, **14**, 23 (1975).
- 15) 石橋喜孝, 朝倉祝治: 横浜国立大学材料基礎工学研究, **14**, 63 (1979).
- 16) 朝倉祝治, 石橋喜孝: 金属表面技術, **32**, No. 6, 280 (1981).
- 17) 朝倉祝治, 美田邦彦: 日本金属学会会報, 印刷中.
- 18) 伊佐重輝: 防食技術, **29**, 435 (1980).
- 19) 重野隼太: 防食技術, **30**, 1 (1981).
- 20) 朝倉祝治, 松野武雄: 第 40 回電気化学協会講演会 A109 「方形波による電極反応の解析 II, シミュレーション」 1973 年 7 月.
- 21) 朝倉祝治, 松野武雄: 第 40 回電気化学協会講演会 A110 「方形波による電極反応の解析 II, シミュレーション」 1973 年 3 月.
- 22) 例えば, R. V. Churchill: "Operational Mathematics" Mc-Graw Hill, (1958).