す き ま 再 不 動 態 化 電 位 の 自 動 化 測 定*

篠 原 正**, 辻 川 茂 男**, 久 松 敬 弘**,****

高 野 太 刀 雄***, 岡 村 弘 之***

**東京大学工学部金属材料学科

***東京大学工学部船用機械工学科

Development of Microcomputer Systems to Measure Repassivation
Potential for Crevice Corrosion*

Tadashi Shinohara**, Shigeo Tsujikawa**, Yoshihiro Hisamatsu**,****

Tachio Takano*** and Hiroyuki Okamura***

**Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

***Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo

Repassivation potential, E_R , could be regarded to be well reproducible crevice characteristic which cover repassivation as well as initiation of crevice corrosion as reported in our previous papers. The cyclic polarization procedure to determine E_R has to be conducted under sufficiently slow rates of potential sweep and requires a long time. This paper describes the development of two automatic data acquisition and control systems for E_R measurement which can eliminate disadvantages of manual operations which are laborious and tedious. The system A has microcomputer, PS-80 (TEAC), with digital magnetic tapes, A/D and D/A converters, printer and real time clock (RTC) to control 3 potentiostats. The system B has single board computer, TK-85 (NEC), with A/D and D/A converters, miniprinter and RTC to control 2 potentiostats. E_R values obtained by the systems A and B for a nut/nut-crevice of Type 316 steel in 3% NaCl solution at 25°C measured $-0.29 \sim -0.30$ V, SCE which coincided with those manually determined as reported earlier. Those systems were also applied to crevices of Type 444 steel. Each system has been running for more than 5 months.

1. は じ め に

すきま腐食の評価に用いるべき再不動態化電位 (E_R) の測定については著者ら^{1),2)}の報告があるが、これらはいずれも手動でなされており、測定に長時間を要するのが欠点である。これへの対処としてマイクロコンピュータ³⁾ (以下マイコンという) による E_R の自動測定システムの作製を試み、ハードウェア、ソフトウェア両面か

ら検討した。マイコンはパーソナルコンピュータあるいはワンボードマイコンを用いた。パーソナルコンピュータは BASIC で走り、プログラムの作製、変更が容易である。また周辺機器もそろっており、データの格納・グラフの作成・統計処理等が行える。一方ワンボードマイコンはプログラムの変更は多少困難ではあるものの、非常に安価でしかも小型にできるため、専用機に適している⁴⁾。

* 腐食防食協会 '82 春期学術講演大会 (東京・機械振興会館)

,* 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

**** 現在, 日新製鋼株式会社 (Nisshin Steel Co., LTD.)

〒100 東京都千代田区丸の内 3-4-1 (3-4-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100 Japan)

2. E_R 自動化測定システムのハードウェア

2.1 システム A (パーソナルコンピュータ) のハードウェア

システム A はパーソナルコンピュータ PS-80 (TEAC, 48 K RAM 実装) を中心に構成されており, そのダイ

Fig. 1 Schematic diagram of the system A using microcomputer, PS-80 (TEAC).

ヤグラを Fig. 1 に示す。PS-80 は図中一点鎖線内に含まれる A/D・D/A コンバータ、リアルタイムクロック (RTC)、デジタルカセット (MT-2) を内蔵している。周辺機器としてはキーボード、CRT、プリンター、X-Y プロッタ (渡辺測器、マイプロット WX 4671) 及びポテンショスタット (東方技研, 2001, 及び 2071) が付属している。

PS-80 は A/D 8 ch, D/A 3 ch (いずれも 12 bit) を内蔵しており、ポテンショスタットを 3 台まで制御できる。なお A/D コンバータはアース、雑音などの問題から平衡入力 (differential) 8 ch とした。システム A のハードウェアの構成はマイコンシステムとしては比較的大きくなっている。

2.2 システム B (ワンボードマイコン) のハードウェア

システム B は中央制御装置としてワンボードマイコン TK-85 (NEC) を用いており、A/D・D/A コンバータ、プリンター、RTC などの周辺機器と一緒に、1 つのケースに収容することにより専用機としての機能を持たせている。この専用機のダイアグラムを Fig. 2 に示す。

RTC は IC MS 5832 RS (沖電気) とインターフェースとから成っている。D/A コンバータには DAC 80 (Analog Device, 12 bit) を用いた。DAC 80 は 2 補数形式 (CTC, Complement Two's Complement) により $-2.5 \sim +2.5$ V の電位が設定できる。なお精度は $1 \text{ LSB} = 1.22 \text{ mV}$ ($5 \text{ V}/4095$) である。A/D コンバータは ADC 80 (Analog Device, 12 bit) を中心にアナログマルチプレクサ (MXD 409), サンプルホールド (SHM IC-1), OP アンプ及びインターフェースから成り立つ。ADC 80 は $-2.5 \sim +2.5$ V の範囲を 4096 のデジタルに変換する。なおマルチプレクサはアースから浮かせる必要及び雑音対策などの問題から差動入力 4 ch とした。プリンターは帝人アドバンス社製 IF-185 を用いた。これは熱感式のミニプリンターで、ASCII コードにより 1 行に 16 字まで印字できる。インターフェースはセントロニクス方式である。

Fig. 2 の専用機と従来から使用している E_R 測定用ポテンショスタット 2 台とを結合させることで、自動化のハードウェアが完成する。

2.3 雑音対策

実験中の雑音源としては①腐食セルが拾う雑音、②マイコン (D/A コンバータ) から出る雑音が考えられる。このうち①が最も大きく、実際ポテンショスタットの Curr. 端子には数百 mV (数百 μA に相当) の雑音が出る場合^{*1}もあった。②の場合は、オシロスコープによる

Fig. 2 Schematic diagram of the system B using single board microcomputer, TK-85 (NEC).

*1 このような大きな雑音は、低級ポテンショスタットで低濃度 (0.03%) NaCl 水溶液中での測定の際にみられた。このような場合、塩橋、シールドあるいはアースなどの条件に留意する必要がある。

観察では 10~100 kHz, 10 mV 程度の雑音が含まれていた。これがポテンシostatのアンプなどで増幅されているものと考えられる。そこで下にアルミニウム板を敷き上から銅網でおおった。さらにコンデンサー及び抵抗によるローパスフィルターを作り交流成分を取り除くことにした。フィルターは特に雑音の大きい Curr. 端子及び D/A 出力にとりつける。これらのフィルターを用いることにより測定端子での雑音は完全に除去できた。

3. 制御方法とその検討

3.1 ポテンシostatの制御プログラム

腐食反応を電位または電流で制御して目的とする条件へ到達させるためには、系の応答を考慮しておかないと自動化が行えない。ポテンシostatにより電位を階段状に変化させる際、電流の変化はその時の電位によって大きく異なる。したがってプログラムで制御するためには、ある程度の判断をしながら電位操作を行うようにする。

これまでの手動による E_R 測定¹⁾ では次のような電位操作が行われる。

- ① 電位を貴方向に掃引してすきま腐食を発生させる。

Fig. 3 Procedure to control electrode potential (a) and corresponding variation of current (b) in the control program, "Control I". Parameter R means the control phase.

Fig. 4 Procedure to control electrode potential (a) and corresponding variation of current (b) in the control program, "Control II".

- ② すきま腐食を適度に成長させる。
- ③ すきま腐食が成長を停止する不安がない電位域では、比較的速く電位を下げる。
- ④ 徐々に電位を下げ、すきま腐食が成長を停止する電位を E_R とする。

上述の電位操作をマイコンで行わせることを考える。自動化を行うため次の2通りの制御方法を検討した。

3.2 制御 I (プログラム化した電位操作)

まず電位を時間の関数として変化させる制御方法として、Fig. 3 のようなプログラムを考えた。図中 (a) は電位操作を、(b) は対応する電流変化を模式的に示している。異なる電位操作を行う部分ごとにそれらを示す番号を電位操作区分 (R) で表わす。この制御は上述の①と②とを一緒に考え、 I が上限電流 (I_H) を越えたところですきま腐食が発生し、十分に成長したものと考える。まず R が 1 のときは S1/min ごとに電位を 10 mV ずつ上げ (①, ②), $I > I_H$ となったところで R を 2 にする。R が 2 のときは S2/min ごとに電位を 10 mV ずつ下げ (③), $I < I_L$ となったところで R を 3 にする。R が 3 のときは S3/min ごとに電位を 10 mV ずつ下げて行く (④)。なお S1 及び S2 は、標準的には 10 min としている。

3.3 制御 II (定電流制御を加味した電位操作)

制御 I では腐食電流の調節がむずかしい。制御の間隔が 10 min と長い場合、時として電流がレンジを越えてしまう場合もあった。そこで制御 II として Fig. 4 のよ

Fig. 5 Repassivation potential as a function of maximum penetration depth on crevice corroded specimen. Changing of control programs made no significant difference in E_R values obtained.

うなプログラムを考えた。 $I > I_H$ となった後は、電位を制御してほぼ定電流 ($I_H - \Delta I_H < I < I_H + \Delta I_H$) になるようにした。ここでの最小電位差は 10 mV, ΔI_H は 10 あるいは 20 μA である。このような制御を T 1/min だけ行うことにより、すきま腐食成長操作区分 ($R=2$) での腐食量はほぼ ($I_H \times T 1$) とできる。さらに $I < I_L$ となった電位で T 2/min だけ定電位保持する操作も行う。

3.4 試験結果

制御 I 及び制御 II により求めた 25°C, 3% NaCl 水溶液中における 316 鋼のナット/ナット-すきまの E_R は $-0.30 \sim -0.29$ V であった。これは手動により求めた値 -0.30 ± 0.01 V¹⁾ と一致している。また Fig. 5 は制御 I 及び制御 II で得られた, 25°C, 3% NaCl 水溶液中における 444 鋼⁹⁾ の金属/金属-すきまの E_R を, すきま成長度合の尺度としての E_R 測定後試片上に見出された最大侵食深さで整理したものである。(Δ, □) が制御 I によるもの, (▲, ■) が制御 II によるものである。両者ともほぼ一致した値をとり, 制御法に依存しない結果がえられた。また最終区分 ($R=5$) での電位掃引速度 10 mV/60 min (Δ, ▲) 及び 10 mV/180 min (□, ■) の下で同じ結果になることも示されている。以後, 腐食量の調節が容易な制御 II を用いることにした。

4. E_R 自動化測定システムのソフトウェア

4.1 全体のフローチャート

Fig. 6 にメインプログラムのフローチャートを示す。始めにプログラム上の定数及び時計などの初期条件を入力する。なおシステム A ではデジタルカセットの初期設定が加わる。続いて測定ループにはいるが, 本システム

Fig. 6 Total flow chart of the system A and B.

では無限ループを回りつつ, 時間待ち, 測定及び制御をくり返している。したがって試片の取り付け, 取りはずしや試験条件の入力の際には, このループから抜け出さなければならない。この時プログラムを停止させると, RTC が HOLD の状態にある場合には狂いが生じることになる。“READY” はこれを防ぐためソフト的にループを抜け出すサブルーチンである。[X] キーが押された時のみループを抜け出し『READY』と表示後次の指示を待つ。データあるいは命令の入力は CRT (システム A) あるいは LED (システム B) を用いて, 対話形式により行われる。

ループでの基本動作は ① 10 min の確認, 及び ② 10 min 経過後ループを抜け出し電位・電流の測定, 表示及び印字を行い, 続いて D/A 出力で新たな規制電位を与えることである。なおここでの測定のソフトウェアは 4.2 で述べる。①において 1 回のループが約 1 s 程度であることから, 10 min 以内では電流・電位を測定しつつ, それらがリミッタ条件内にはいるように D/A を通じた電位操作を加える (Limiter)。また②での電位操作は 3.3 の制御 II により行っている (Control II)。特にすきま腐食成長操作区分 ($R=2$) ではサブルーチン “I Constant” を用いて定電流制御を行う。これらのソフトウェアについては 4.3 で述べる。

Fig. 6 の 10 min の判断はシステム A では各ポテンシオスタットごとに行われ, システム B ではすべてのポテンシオスタットについて同時に行われる。

4.2 測定プログラム

測定とは試片電位 (E) 及び電流 (I) のデータを A/D 変換器を通してマイコンのメモリ上に取り込むことである。この際試片電極からなどのアナログ入力上に発生する雑音をソフト的に除去する処理が望ましい。このために考えられる方法として、ある時間内で多数のデータを取り込み、それを平均した値をとる (システム A) 場合と、多数のデータを大小の順に並びかえて、その中央値を測定値とする (システム B) 場合がある。Fig. 7 は

Fig. 7 Flow chart for subroutine, "Measurement."

システム B での測定のサブルーチン "Measurement" のフローチャートである。まず各ポテンシostatの電位・電流に相当する Channel を決めて A/D 変換し、上述の 15 個のデータの中央値を 15 回とり、さらにその中央値を測定値とするアルゴリズムを用いた。

ポテンシostatの電流レンジは 1 mA, 100 μ A を用いており、出力電圧 1 mV に相当する電流値はそれぞれ 1, 0.1 μ A である。システム A では、 I の値は平均値にそれぞれのレンジの係数 (1, 0.1) を乗じて補正している。一方システム B では印字の際にレンジにより小数点をずらしている。Fig. 8 はシステム B での印字例である。 E_R 値の決定は、現在のところ、これらの電流値変化記録と判定基準¹⁾に従って測定者が行っている。

4.3 電位操作のプログラム

Fig. 9 に制御 II による電位操作を行うサブルーチン "Control II" のフローチャートを示す。 R の値 1~5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Time	0	0	/	0	0	/	0	0	/	0	0	/	0	0	/	
	(Y)			(Mon)			(D)			(H)			(M)			
Pot (mV)	(-)	0	0	0	0			(-)	0	0	0	0				
Curr (μ A)	(-)	0	0	0	0			(-)	0	0	0	0				
	(-)	0	0	0	0	.	0			(-)	0	0	0	0	.	0
					(No 1)									(No 2)		

```

02/01/19/11/50 /
-0216      0031
-002      053 .7

02/01/19/12/00 /
-0213      0047
-002      056 .4
  
```

Fig. 8 Examples printed out by system B. Pairs of electrode potentials in mV and currents in μ A from potentiostats, No. 1 and 2 are seen with real times.

Fig. 9 Flow chart of the control program, "Control II". Fit subroutine is called to execute the potential control indicated by control phase parameter, R .

Fig. 10 Flow chart for potential control to keep current nearly constant in the control phase of $R=2$. Constant current control subroutine, "I constant", is called in the continuous loop (Fig. 6).

によってそれぞれの制御を行う サブルーチン $R1 \sim R5$ にとび電位操作を行う。Fig. 10 は $R=2$ における定電流制御を行うサブルーチン "I Constant" のフローチャートである。電流の測定データ (I) を $I_H + \Delta I_H$, $I_H - \Delta I_H$ と比較しつつ、ほぼ定電流になるように制御している。この制御は Fig. 6 のように時間を待つループの中で行われており、システム B では、その間隔は 2 台同時に行った場合約 1 s と、優れて高速に行える。一方システム A では、同じ状況下で 5~10 s を要するので、これには 4.1 で述べたような異なる制御法を採用したのである。

システム B において、電流値の判断は、1 mA, 100 μ A のそれぞれのレンジにおける I_H , I_L などの値をあらかじめ入力しておき、それらと測定データとを比較することにより行っている。また電位操作区分時間の判断はデータの収録回数 (N) により行っている。ここでサンプリング時間は 10 min であるから、経過時間を T/min とすれば N は $T/10$ を表わしている。こうして N が $T/10$, $S/10$ などに等しくなったところで区分終了時間に達したと判断している。この方法において、継

続時間は 10~2,550 min 内で 10 min 単位に選べる。

5. ま と め

パーソナルコンピュータ及びワンボードマイコンを用いた腐食すきまの再不動態化電位 (E_R) の自動測定システムを開発した。これらのシステムについて述べた本報の結果は以下のようにまとめられる。

1) マイコンを用いた測定システムの基本となるハードウェア及びソフトウェアの構成を示した。また測定データの精度向上のためのハード・ソフト両面での改良、さらに、使用方法の改良などを試みて一応の成功を収めた。

2) 手動による電位操作法に基づいて、 E_R の自動化測定のための電位操作プログラムを開発した。これによって上記目的が十分な精度で達成できることがわかった。

3) 開発した両システムとも 5 ヶ月以上にわたる長期稼働の実績を示した。これらのいずれを用いても、数台のポテンシostat の並列 24 時間運転が可能で、 E_R 測定の高効率、省力化の見通しが得られた。

本研究は腐食防食協会腐食すきま評価法分科会 (主査辻川, 委員高野) の活動の一環としてなされた。本研究の研究費の一部は昭和 55 年度一般研究 (C) 補助金 (代表者辻川) によっていることを附記し謝意を表する。また本システムの E_R 測定への適用 (Fig. 5) に協力された本学大学院 研究生張恒氏 (中国冶金部) に感謝する。

(Received May 10, 1982)

文 献

- 1) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **29**, 37 (1980).
- 2) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘: 防食技術, **30**, 62 (1981).
- 3) 岡村弘之: 日本機械学会誌, **85**, No. 763, 631 (1982).
- 4) 高野太刀雄, 岡村弘之, 坂 洋一郎: 材料試験技術, **25**, 48 (1980).
- 5) 辻川茂男, 久松敬弘, 張 恒: 鉄と鋼, **67**, 416 S (1981).