交流インピーダンスとフーリエ積分に基づく 腐食モニタリング法

水 流 徹*, 春 山 志 郎*

* 東京工業大学工学部

Corrosion Monitoring Method Based on A.C. Impedance and Fourier Intergration

Tooru Tsuru* and Shiro Haruyama*

*Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

Using two frequencies, an electrochemical corrosion monitoring method based on a.c. impedance theory is proposed. From the current response of the corrosion cell at very high frequency, such as 10 kHz, the solution resistance, R_{sol} , is calculated. Digital Fourier integration of the current response at low frequency, such as 0.1 Hz, yields the corrosion related capacitance, C_{dl} , and resistance, R_{cor} , from which the corrosion rate can be calculated. Comparisons of new method with the a.c. corrosion monitor which was developed by the present authors are made and some technical points to devise as a new corrosion monitor are described in detail.

1. はじめに

最近、交流インピーダンス法による電極反応、腐食反応の解析や腐食速度の測定が広く行われつつあり^{1), 2)}, その測定方法も従来の連続的な正弦波による以外にラプラス変換法³⁾, 高速フーリエ変換 (FFT) 法⁴⁾, 高調波解析⁵⁾ などの新しい方法が試みられている。

先に著者らは、腐食系の交流インピーダンスの理論的解析と実験結果をもとに、腐食速度の変化を連続的に監視するために、2周波数による交流法腐食モニターを開発・装置化することに成功し⁶⁾, 種々の腐食系に適用しその結果を報告してきた。

本報は、従来の交流法腐食モニターを基礎に、昨今のマイクロエレクトロニクスを応用して、より精度の高い、適用範囲の広い腐食モニタリング技術をデジタルフーリエ積分法により確立しようとするもので、その原理、従来法との比較、装置化のポイントについて述べる。

2. 測定原理

2.1 フーリエ積分法

まずフーリエ積分法の応用⁷⁾ について簡単に述べる。腐食系に角周波数 ω_0 の交流電圧 $E_0 \cos \omega_0 t$ を印加すると、系のインピーダンスにより流れる電流は電圧に対し位相差を生じ

$$i_0(t) = A \cos \omega_0 t + j B \sin \omega_0 t, \quad j = \sqrt{-1} \quad (1)$$

とあらわせる。ここで、三角関数の直交性より次式が成立する。

$$\frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \cos \omega t dt = \begin{cases} 0 & (\omega = m\omega_0, m \neq 1) \\ A & (\omega = \omega_0) \end{cases} \quad (2)$$

$$\frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \sin \omega t dt = \begin{cases} 0 & (\omega = m\omega_0, m \neq 1) \\ jB & (\omega = \omega_0) \end{cases} \quad (3)$$

ここで m, n は整数, $T = 2\pi/\omega_0$ は周期である。

(2), (3) 式より, $\omega = \omega_0$ に選べば, 与えた周波数の成分のみの実数部と虚数部が求められることがわかる。このことは, 測定される電流に ω_0 よりある程度以上高い周波数 ω' の雑音成分が含まれていても, それらに影響されることなく

$$\text{Re}[i_0(\omega_0)] = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} i_0(t) \cos \omega_0 t dt \quad (4)$$

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

$$\text{Im}[i_0(\omega_0)] = \frac{2}{jnT} \int_0^{nT} i_0(t) \sin \omega_0 t \, dt \quad (5)$$

$$I_0 = \sqrt{\text{Re}^2[i_0(\omega_0)] + \text{Im}^2[i_0(\omega_0)]} \quad (6)$$

$$\theta = \arctan\{\text{Im}[i_0(\omega_0)]/\text{Re}[i_0(\omega_0)]\} \quad (7)$$

によりその振幅の絶対値 I_0 と電圧を基準にした位相差 θ を求められること、また、系の ω_0 におけるインピーダンスの絶対値は $|Z(\omega_0)| = E_0/I_0$ により計算できることがわかる。

実際の計算では、電流 $i_0(t)$ が Δt の時間間隔で測定されるため、(4)、(5) 式の積分を積和になおした次式が使用される。

$$\text{Re}[i_0(\omega_0)] = \frac{2}{nT} \sum_{k=0}^{nT/\Delta t} i_0(t_k) \cos(\omega_0 k \Delta t) \Delta t \quad (8)$$

$$\text{Im}[i_0(\omega_0)] = \frac{2}{jnT} \sum_{k=0}^{nT/\Delta t} i_0(t_k) \sin(\omega_0 k \Delta t) \Delta t \quad (9)$$

2.2 腐食系のインピーダンス測定への応用

多くの腐食系ではその等価回路を単純化して Fig. 1 で表すことができ^{1), 9)}、腐食反応抵抗 R_{cor} が腐食速度 i_{cor} と反比例することが知られている。

Fig. 1 Simplified equivalent circuit of corroding electrode.

$$i_{\text{cor}} = K/R_{\text{cor}} \quad (10)$$

ここで K は材料と環境に依存する定数であり、それぞれの腐食系について K がわかっていれば、 R_{cor} を求めることにより腐食速度 i_{cor} を計算できる。

一方、Fig. 1 の等価回路のインピーダンス Z_e は

$$Z_e = R_{\text{so1}} + \frac{R_{\text{cor}}}{1 + j\omega C_{\text{dl}} R_{\text{cor}}} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{Re}[Z_e] &= R_{\text{so1}} + \frac{R_{\text{cor}}}{1 + \omega^2 C_{\text{dl}}^2 R_{\text{cor}}^2}, \\ \text{Im}[Z_e] &= \frac{\omega C_{\text{dl}} R_{\text{cor}}^2}{1 + \omega^2 C_{\text{dl}}^2 R_{\text{cor}}^2} \end{aligned} \quad (12, 13)$$

で表されることから、先に著者らは2周波数法による腐食モニターを提案した⁹⁾。すなわち、 $\omega \rightarrow \infty$ (例えば 10 kHz) で $Z_e \rightarrow R_{\text{so1}}$ 、 $\omega \rightarrow 0$ (例えば 10 mHz) で $Z_e = R_{\text{so1}} + R_e$ を求める方法である。通常の腐食系では C_{dl} がかなり大きいことから、 $\omega \rightarrow \infty$ で R_{so1} を求めることはそれ程困難ではないが、低周波数で $Z_e = R_{\text{so1}} + R_e$ とみなせない、すなわち $\text{Im}[Z_e] \gg 0$ となる場合について十分にカバーされているとはいえなかった。

そこで、低周波数でのインピーダンス測定に前述のフーリエ積分法を適用し、(12)、(13) 式より R_{cor} と C_{dl} を直接的に求めようとするのが本報で提案する方法である。

3. 従来法との比較

著者らはこれまで、従来の2周波数法によって多くの腐食系の腐食速度を測定するとともに腐食重量減少と比較し、ある程度の誤差を見込めば、かなり広い腐食速度範囲に従来法が適用できることを報告してきた。しかしながら測定を続ける中で幾つかの問題点があることも明らかになった。そこで以下にこれらの問題点と新しいデジタル・フーリエ積分 (DFI) による方法における解決策について検討する。

(1) $\text{Im}[Z_e] = 0$ の条件

従来法では、低周波数で測定されたインピーダンス Z_e は、 $\text{Im}[Z_e] = 0$ であると仮定し計算が行われている。しかし、低周波数側の時定数 $\tau_1 = 1/R_{\text{cor}} C_{\text{dl}}$ が極めて大きな腐食系では、この条件が十分に満足されないことがあった。例えば位相差が 45° のとき得られる結果は実際の R_{cor} より約 37% 小さくなる。

DFI 法によればインピーダンス Z_e の実数・虚数部をそれぞれ求めて R_{cor} を計算するためそのような誤差を防ぐことができる。更に従来法では無視されていた電気二重層容量 C_{dl} も同時に求められ、孔食などの判定に用いること⁹⁾ も可能となる。

(2) 計測時間の短縮化

従来法では (1) の $\text{Im}[Z_e] = 0$ の条件から、低周波数の選択は可能な限り低くすることが望ましい反面、極端に測定時間を長くすることも非現実的であることから、10 mHz 前後の周波数が実際には用いられていた。またインピーダンスの定常値を得るために、5 周期前後の正弦波を印加した後の電流値を採用する必要があるため、1 回 (1 測定点) の計測に 5 分前後を要した。

DFI 法によれば、測定周波数を従来法の少なくとも 10 倍にしても十分正確に R_{cor} 、 C_{dl} を求められることから測定時間を 1/10 以下に短縮できる。実際の測定では後述する 1 周期ごとの積分値をそれ以前の周期の積分値と比較する方法を採用すれば、雑音の少ない環境では極めて少ない積分回数 (測定時間) で測定を終了でき、雑音の多い環境ではその影響による誤差の少ないデータを得られる。

(3) 耐雑音性の向上

従来法においても、積分型のピーク・ホールド回路を用いるなど、雑音に対する配慮はかなりの程度行われていたが、限界があった。

DFI 法は原理的に印加周波数 (計算に用いる周波数) 以外の周波数成分が除去されるために、極めて高い耐雑音性を持つことがわかる。更に (2) で述べた 1 周期ごとの積分値を比較し誤差が標準値以下になるまで繰返す方法により、更に耐雑音性の高い測定が期待できる。実験

室以外での腐食モニタリング環境は、外部からの雑音を制御できないものであるため、耐雑音性は高い程望ましい。

(4) 直流電流成分の除去

従来法は照合電極を使用しない2電極法を採用したため、プローブ電極の取扱いが簡便であることが特徴の一つであった。そのため測定される腐食速度は二つの試料極の平均であるといえる。しかしながら、同一材質、形状、環境に置かれた試料であっても、実際にはその腐食状況には差異があり、特に腐食速度の遅い系では長時間のうちにはそれぞれの電極電位に差を生じることがある。このような試料極間に交流電圧をかけようとすると、その電位差に応じた直流電流が流れ、特に低周波数での測定に誤差を生じていた⁹⁾。

DFI 法においては、この直流電流による誤差は計算の原理から考えても完全に無視することができる。

4. 装置化のポイント

4.1 装置化の方針

DFI 法による腐食モニターのブロック・ダイアグラムを Fig. 2 に示す。

OSC1 で発振された高周波数信号 (1~10 kHz) は 5~10 mV の一定振幅電圧として試料に印加され、電流-

Fig. 2 Block diagram of the corrosion monitor using Fourier integration.

電圧変換 (CF)、ハイ・パス・フィルタを通過後、ピークホールドまたは絶対値回路を経て A/D 変換により高周波電流振幅として CPU に送られる。CPU では電流と電圧の振幅比から高周波でのインピーダンスが計算される。この高周波数用の回路構成は基本的に従来のモニターと同様であるが、低周波数と同時に印加する必要はない。

OSC 2 の低周波数信号も同様に電流-電圧変換され、一定のクロック間隔 τ_A で A/D 変換され CPU に送られる。ここで最も重要なポイントは、低周波数信号を作るクロック τ_D は、A/D 変換のサンプリング・クロックと同期し、その整数倍である点である。 τ_A の間隔で CPU に送られた低周波電流値は、その都度 (8),

(9) 式の演算を行い、各周期ごとの比較を行った後、低周波数でのインピーダンスを求め、 R_{cor} , C_{dl} の計算、出力、測定チャンネルの切換えを行う。現在の発達したマイクロ・エレクトロニクスの技術を使えば、以上の機能を持つ装置を作製することはそれ程困難な点はみあたらない。

4.2 装置化におけるポイント

クロックの同期 OSC 2 による低周波数信号を作るためのクロック τ_D と、測定電流値の A/D 変換に必要なサンプル・ホールド (SH) のクロック τ_A は、 $\tau_A = k\tau_D$ (k : 整数) により同期していることが望ましい。なぜなら、(8), (9) 式の積分において最も誤差を生じやすいのは信号の周期 T に関係するからである。もちろん、各周期の積分回数 n が増せばその誤差は減少するが、 τ_D と τ_A が同期しており、しかも整数倍であればそれぞれの周期における計算誤差は一層減少する。

演算の方法と演算時間 通常マイクロコンピュータにより (8), (9) 式の演算を行わせる場合において、実行速度、メモリーの点で最も困難を生じるのは三角関数の演算である。しかしながら、発振周波数が固定され、 τ_A と τ_D が同一のクロックから生成されていれば、次のように演算を簡略化することができる。

例えば 12 bit 程度の D/A 変換器を用い、100 mHz ($T=10$ sec) の交流信号を $\tau_D=2.5$ msec で発生させる。すなわち 1 周期を 1/4,000 ごとに区切り、それをつないでゆくことにする。一方、A/D 変換の周期 τ_A を 5 msec とすると 1 周期は 2,000 個のデータとなる。ここで (8), (9) 式は、 $\Delta t=5$ msec で、それぞれ 2,000 回ずつの計算を必要とするが、三角関数の真数は $2\pi\Delta t/T$ ずつ増加し、2,000 回後には再び 0 に戻り増加を始めることになる。それ故、それぞれ 2,000 個の sine, cosine の三角関数値の表を作ってメモリーに入れておけば、三角関数の演算を行う必要はない。更に sine, cosine 関数の対称性より、実際には $0\sim\pi/2$ の間 500 個の sine または cosine のどちらかの数表 S_k があれば (8), (9) 式の演算形式は k 番目の測定値 M_k に対して

$$K = K + M_k S_k \quad (14)$$

で表される積と和の 1 回ずつの計算を行えばよいことになる。これにより、演算実行速度の増加、メモリーの節約の効果は極めて大きい。2 回の (14) 式の演算と各周期の最後における総和の前周期との比較演算などは、コンパイラ系の言語を使用すれば数 msec という τ_A の間に十分終了できるため、DFI をリアル・タイムで実行することが可能となる。

装置の規模 上述のことから、演算には数キロバイトの RAM (random access memory) と、プログラムと数表を記録した 10~20 キロバイトの ROM (read

only memory)があれば十分であり、アナログ部、ディスプレイ部及びインタフェース部を含めても十分小型で軽量の装置を作製できると考えられる。

5. おわりに

著者らが以前提案した2周波数方式の交流法腐食モニターを基礎に、デジタル・フーリエ積分 (DFI) 法を利用した新しい腐食モニターを提案し、その構成、特徴について検討した結果、この方法による腐食モニターが極めて有望であり、従来法の欠点を克服するものであることがわかった。今後このような装置または全く新しい考え方に基づく腐食モニターが普及し、腐食モニタリング技術とその必要性が広く理解されることを希望している。

なお、上述の DFI 法に基づく腐食モニターは、現場での使用を含めた実用化のための試作が進んでいる。

(Received May 15, 1984)

文 献

- 1) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治: 防食技術, **27**, 449 (1978).
- 2) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会報, **23**, 19 (1984).
- 3) 水流 徹, 小野雅司, 春山志郎: 電気化学協会第50 回大会講演要旨集, D205, 1983.
- 4) 長谷部裕之, 鈴木雅行, 高林純一, 佐藤祐一: 第30 回腐食防食討論会 (仙台, 1983, 11) 予稿集, B-213, 1983.
- 5) 水流 徹, 三谷洋二, 春山志郎: *ibid.*, B-208, 1983, 腐食防食協会 '84 大会 (東京, 1984, 5) 講演予稿集, A-204, 1984.
- 6) 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **27**, 573 (1978), S. Haruyama and T. Tsuru: "Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727", Eds., F. Mansfeld and U. Bertocci, p. 167, ASTM, 1981.
- 7) H. P. Hsu (佐藤平八訳): "フーリエ解析", 森北出版, 1979; 安居院 猛, 中嶋正之: "FFT の使い方", 産報出版, 1981.
- 8) 佐藤祐一, 鈴木雅行, 菅野憲一, 松平光男: 腐食防食協会 '79 大会, (東京, 1979, 5) 講演予稿集, B-106, 1979.
- 9) 須藤 皓, 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 第30 回腐食防食討論会 (仙台, 1983, 11) 予稿集, B-212, 1983.