

水溶液系の腐食現象の計測技術

水 流 徹*

1. はじめに

水溶液系あるいは大気環境における腐食のほとんどは水が関与した金属の酸化現象であり、基本的には電気化学反応として理解される。腐食による材料の劣化は、構造物の機械的強度の低下、脆化を招くだけでなく、美観や電気伝導性の低下など多くの好ましくない結果となる。金属の腐食現象は原理的には電気化学反応であり単純に思われるが、材料と環境の組み合わせ、例えば金属、合金の種類、金属組織、構造物の形状や溶液の塩の種類と濃度、温度、湿度、pHあるいは応力状態や溶液の流動、乾燥と湿潤などの組み合わせによってその形態、腐食速度や割れ速度などが大幅に異なっている。さらに、環境の条件が変動する場合には、腐食の累積量とともにどのような条件で腐食が加速されるかを知ることが重要となる。

腐食においては、材料がほぼ均一な環境にさらされ表面がほぼ均一に溶解・腐食する場合と、材料または環境の不均一性から局所的に腐食が進行する場合がある。前者では腐食量の予測がつけやすく、その対策も立てやすいが、後者では腐食の発生要因が特定されていない場合が多く、局所的な腐食の発生位置、時期、腐食の進行速度などを予測することが一般には困難であり、漏洩や汚損あるいは構造物の破断・破壊などの大きな事故につながる危険性が高い。

本稿では、腐食の電気化学計測、特に腐食速度のモニタリングに関する最近のいくつかの話題と、材料の局所的な不均一性と腐食発生との関係を調べるアプローチについて紹介するとともに、より実用的な大型構造物の腐食に対するモニタリングの例を紹介する。

2. 腐食速度の電気化学的測定

電気化学反応の速度(電流)とその駆動力である過電圧との関係は一般に指数関係で表される。腐食のアノード反応(例えば金属の溶解反応)とカソード反応(例えば H^+ イオンまた

は溶液中の O_2 の還元反応)が起こる場合に測定される電流 i と過電圧 η (ここでは、腐食電位 E_{cor} からのずれを過電圧とする)の関係は、

$$i = i_{cor} \left\{ \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right) \right\} \quad (1)$$

で表される。ここで i_{cor} は $\eta=0$ におけるアノードおよびカソード反応電流であり腐食速度に対応し、 β_a と β_c はアノードおよびカソード反応のターフェル勾配に対応する。

$|\eta| \gg \beta_a$ または β_c ではカソードまたはアノード反応の電流を無視できることから、 $\log i \sim \eta$ のグラフの直線領域から $\eta=0$ に外挿するターフェル外挿法により腐食速度 i_{cor} が求まる。一方、 $|\eta| \ll \beta_a$ および β_c の条件で式(1)をテーラー展開し、2次以上の項を無視することにより

$$\frac{i}{i_{cor}} = \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \eta \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \cdot \frac{1}{i_{cor}} = \frac{K_{cor}}{i_{cor}} = R_{cor} \quad (3)$$

が得られ、 R_{cor} は分極抵抗と呼ばれ、ターフェル係数が決まれば i_{cor} を計算できることになる(直線分極法)。

これらの方法は古くから利用されてきた電気化学的な腐食速度の測定法であるが、ターフェル外挿法は大きな分極を必要として被測定系に与える外乱が大きく、直線分極法では比例定数 K_{cor} を決定するにはターフェル係数 β_a 、 β_c を求めておく必要があるという難点があった。一方、最近広く使用されつつある交流インピーダンス法は、印加した微小な交流電圧 (<10 mV) に対する交流電流応答から広い周波数範囲のインピーダンスを測定するもので、電気二重層容量 C_{dl} や電極反応に関与するパラメータが同時に得られる方法であるが、腐食速度の測定においては、直線分極法と同じく交流電圧が十分に小さく式(1)のテーラー展開で2次以上の項を無視できる必要があり、また腐食速度 i_{cor} の計算には比例定数 K_{cor} は別途求める必要がある。

以上の代表的な電気化学的な腐食速度測定法は、被測定系に信号を印加し、その応答から被測定系の状態(腐食速度)を測定しようとするものであった。しかしながら、自然の現象

* 東京工業大学教授；大学院理工学研究科(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
Measurement Technology on Aqueous Corrosion; Tooru Tsuru (Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords; corrosion rate, Tafel slope, electrochemical noise analysis, electrochemical impedance, harmonics analysis, localized corrosion
2011年5月9日受理

では定常的に見える状態であっても反応速度やその駆動力は揺らいでおり、その揺らぎの特徴から反応速度や反応機構に関する情報を得ようとする試みが続けられてきた。腐食に関しては岡本らの先駆的研究⁽¹⁾から最近まで多くの研究がなされている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。これらは電気化学的ノイズ解析法(ENA, Electrochemical Noise Analysis)と呼ばれ、図1(a)に示すように、腐食電位の変動のみを測定するもの、同一材質の2個の作用電極(WE)間の電流とその電位変動を測定するもの(図1(b))、大面積のPtなどの補助電極(CE)と参照電極(RE)を用いるもの(図1(c))などがある。

腐食電位のみ解析では、速度に関する情報が乏しいため、突発的な腐食の監視や電位変動波形から腐食の種類を推定することなどが行われている。一方、(b)の同一材質の電極(WE)を使用する場合は、両電極は基本的には同じ腐食状態にあることが前提とされているが、孔食などの局所的な腐食が進行する場合にはこの前提が成立しない場合が多い。一方、電流の供給源として大面積の補助電極を設置した場合(図1(c))、WEとCEの電位差によってWEが分極されることになるため、自然の状態における腐食状況と異なることが指摘されている。

電流と電位のノイズ波形が得られる測定では、それぞれの波形の振幅の標準偏差 σ_E と σ_i の比をノイズ抵抗 R_N と定義し、式(3)の R_{cor} に代わるものとして腐食速度が求められるとしている。しかしながら、十分な理論的根拠とそれを満たす条件の例が少ないのが実情である⁽⁵⁾。筆者らは、測定機器に起因するノイズと被測定系から出されるノイズを識別するために、測定された電位と電流ノイズの相関係数をチェックし、相関の低い信号群を廃棄し、両者のスペクトルのコヒーレンス(関連度関数)が1に近いデータのみを採用するという方法でモニタリングシステムを構築した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この方法によって、やや緩慢な腐食系での腐食速度に対応する計測は可能となったが、その汎用性については十分とは言えない。

以上に整理した電気化学的腐食速度計測法は、ターフェル外挿法を除いてすべて外乱(ノイズ法の自発的変動を含めて)の信号は式(1)のテーラー展開において指数関数の特性である2次以上の高次の項を無視できる小さな振幅の入力信号を前提として解析してきた。しかしながら、この指数関数特性を積極的に利用する解析はできないだろうか？最近では、コンピュータによるデジタル演算処理が高速化していることから、デジタル・フーリエ積分演算や高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform, FFT)演算が容易にかつ高速で行うことができる。特にこれらの演算では、基本波周波数 ω に対してその高調波 $2\omega, 3\omega, \dots$ の成分の算出が容易であ

ることから、入力信号の周波数 ω_0 に対して高調波成分 $2\omega_0, 3\omega_0$ の周波数成分を求めることが可能であり、筆者らは塗膜などの複雑な腐食系での要素解析に有効であることを示した⁽⁸⁾。しかしながら、測定された高調波電流から腐食速度を求めようとする、それらは同値式となり解が得られないことがわかった。

その後、Boschらによって近接した2つの周波数の信号を同時に印加しその高調波と干渉波成分を解析する方法が報告されている⁽⁹⁾。例えば、腐食電位において、周波数 ω_1 と ω_2 を混合しそれぞれの振幅を V_0 とする交流電位成分 $\Delta\eta$ を系に与える(図2(a))。

$$\Delta\eta = V_0 \sin \omega_1 t + V_0 \sin \omega_2 t \quad (4)$$

式(1)より測定される電流の交流成分は

$$\Delta i = i_{cor} \left[\exp \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right) \exp \left(\frac{V_0 \sin \omega_2 t}{\beta_a} \right) - \exp \left(\frac{-V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right) \exp \left(\frac{-V_0 \sin \omega_2 t}{\beta_a} \right) \right] \quad (5)$$

各指数項についてはテーラー展開し3次までの項をとると、

$$\exp \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right) = 1 + \frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} + \frac{1}{2} \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right)^3 + \dots \quad (6)$$

$$\exp \left(\frac{-V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right) = 1 - \frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} + \frac{1}{2} \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right)^3 + \dots \quad (7)$$

で表され、また

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right)^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{\beta_a} \right)^2 (1 - \cos 2\omega_1 t), \\ \left(\frac{V_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a} \right)^3 &= \frac{1}{4} \left(\frac{V_0}{\beta_a} \right)^3 (3 \sin \omega_1 t - \sin 3\omega_1 t) \end{aligned}$$

の関係と三角関数の加法定理等を用いて整理すると

$$\begin{aligned} \Delta i = & i_D + i_{\omega_1} \sin \omega_1 t + i_{\omega_2} \sin \omega_2 t - i_{2\omega_1} \cos 2\omega_1 t \\ & - i_{2\omega_2} \cos 2\omega_2 t - i_{3\omega_1} \sin 3\omega_1 t - i_{3\omega_2} \sin 3\omega_2 t \\ & + i_{\omega_2 \pm \omega_1} \cos (\omega_2 - \omega_1)t - i_{\omega_2 \pm \omega_1} \cos (\omega_2 + \omega_1)t \\ & + i_{2\omega_2 \pm \omega_1} \sin (2\omega_2 - \omega_1)t - i_{2\omega_2 \pm \omega_1} \sin (2\omega_2 + \omega_1)t \\ & + i_{2\omega_1 \pm \omega_2} \sin (2\omega_1 - \omega_2)t - i_{2\omega_1 \pm \omega_2} \sin (2\omega_1 + \omega_2)t \end{aligned} \quad (8)$$

で表され、いくつかの代数的な計算によって i_{cor} を高調波電流 $i_{\omega n}$ およびそれらの干渉によって生じた電流 $i_{n\omega \pm \omega n}$ によって

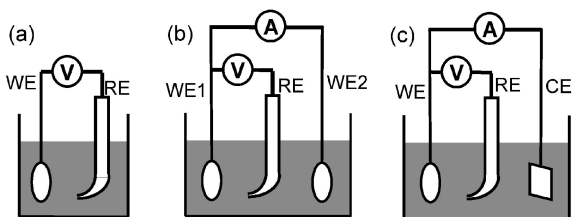


図1 電気化学ノイズ解析における測定系の模式図。(a)2電極法、(b)同一材質電極(WE1, WE2)による3電極法、(c)補助電極(CE)を用いる3電極法。

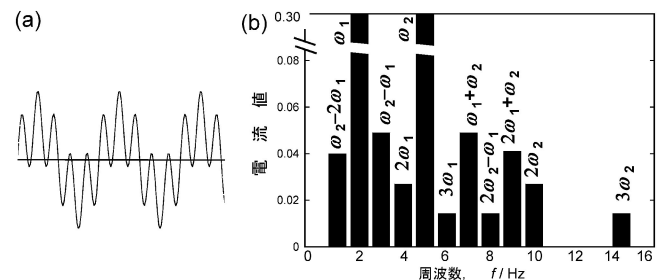


図2 近接した2周波数を用いた高調波解析。(a)印加される電圧波形と(b)測定された角周波数での電流強度(印可周波数2 Hz および5 Hz)(文献(9)のデータより作図)。

$$i_{\text{cor}} = \frac{i_{\omega_1}^2}{2\sqrt{8i_{\omega_1}i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (9)$$

と表され、 β_a , β_c についても同様求められる。 $\omega_1 = 2 \text{ Hz}$, $\omega_2 = 5 \text{ Hz}$ とした場合の高調波および干渉波のスペクトルの模式図(図 2(b))を示す。

Bosch らは各高調波電流を基準にした干渉周波数電流の因果係数(Causality factor)がそれぞれ 2 および 3 になることを用いて、計算された腐食電流 i_{cor} の信頼性を評価している。具体的には、 H_2SO_4 および中性の NaCl 水溶液中に浸漬した Fe について、 0.2 Hz と 0.5 Hz を重畳した交流電圧を印加して求めた腐食速度は、ターフェル外挿法、直線分極法、交流インピーダンス法とほぼ同じであったとしている。彼らは、サンプリング間隔 10 ms 、測定点数 1000 個で測定・演算をしていることから、ほぼ 10 s 間隔での腐食速度の変化が求められ、測定結果の信頼性もほぼリアルタイムに監視できるとしている⁽⁹⁾。

腐食速度のモニタリングにおいては、被測定系に大きな外乱を与えず、ほぼリアルタイムに腐食速度を監視できることが望ましい。筆者らは、高周波数 (10 kHz) と低周波数 (10 mHz) の交流電圧を同時に印加しそれらのインピーダンスの差から腐食速度をモニタリングする方法と装置を提案⁽¹⁰⁾ し、多くの結果を報告してきたが、Bosch らの方法はより直接的な腐食速度の監視方法として興味深い方法といえる。

3. マイクロプローブによる局所測定

電気化学測定は溶液に接する界面全体の情報(平均情報)が主体であり、局所的な現象、例えば孔食や環境脆化による割れを特異的に検出することは得意ではない。

材料側の局所的な電気化学特性を測定する方法としては、試料表面のごく一部を電極として作用させる方法が考えられる。図 3 はこれらのアイディアを示すもので、いずれも先端を直径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ に絞ったガラスキャピラリの内部に Pt 線の対極(CE)と AgCl/Ag 線による参照極(RE)を配し、(a)では外部キャピラリの先端をラバー等で覆い試料と密着させて電極範囲を限定する。(b)では外部キャピラリの先端を試料から浮かすことによってメニスカスを形成して試料との液絡を形成し、試料またはキャピラリーを移動させることによって試料面の走査が可能となっている。

Kruehong 等⁽¹¹⁾は(a)の方法を用いて溶融めっき鋼板のめっき層と鋼板の間に生成する数 μm 以下の厚さの金属間化合物層について 0.1 度以下の微傾斜の研磨を併用することによって腐食電位や分極曲線の測定を行っている。また、Fushimi 等⁽¹²⁾は(b)の方法によりステンレス鋼の不動態皮膜の特性を調べるとともに、分極に伴うキャピラリー内部溶液の溶液組成の変化を抑えるために溶液を循環させる方法で分極測定や微細加工の可能性を報告している⁽¹³⁾。

Oltra らはステンレス鋼に含まれる MnS が孔食の起点として作用する状況について直径約 $10 \mu\text{m}$ のマイクロキャピラリーを用いて観察している⁽¹⁴⁾。さらに、微小領域に数 nL の HCl を噴射することで孔食を発生させ、走査振動電極によって微細な MnS 周囲の電位と電流の分布とその変化を測定している⁽¹⁵⁾。

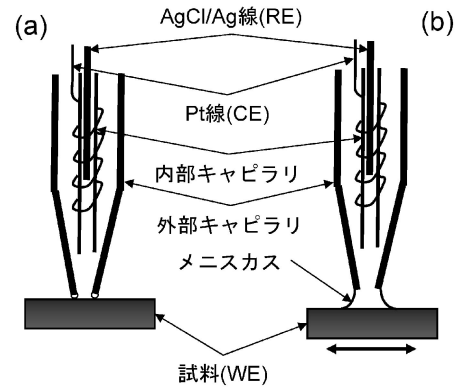


図 3 限定領域の電気化学測定のための 2 重キャピラリー電極。(a)外部キャピラリー先端をラバーで覆った電極、(b)キャピラリー先端を試料から浮かし試料表面を走査できる電極。

以上に述べた電気化学測定の微小領域化とともに、材料側の定量分析が極微小な領域まで可能となっており、ステンレス鋼に含まれる数 μm の大きさの MnS 析出物内の組成分布と溶解特性から孔食の起点との関係が説明されている⁽¹⁶⁾。

キャピラリーによる微小電極の電気化学測定は、測定装置の高精度化とステージの位置決めの高精度化によって達成されてきた。直径 $10 \mu\text{m}$ の電極面積で $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流値はほぼ 1 nA に対応しており、精度の高い測定には pA (10^{-12} A) オーダーの精度と耐雑音性を有するポテンショスタットおよび測定系が必要となる。これからの微小領域での研究には、測定機器の進歩と同時に研究者の測定技術の進歩も不可欠といえよう。

4. 大型構造物の保守と腐食モニタリング

わが国の経済の高度成長期以降に建造された大型構造物や社会資本は、建造後 30 年から 50 年を迎え設計寿命や大型の保守・改修による延命を必要とする時期に来ている。また、今後建設される構造物については可能な限り長寿命で保守・改修の手間を省くミニマムメンテナンスの構造物にしていくことが必要である。

大型の鋼構造物である鋼橋梁は、従来塗装とその塗り替えによって保守されてきたが、保守・点検費用がかさむことから耐候性鋼による無塗装鋼橋梁の建設が広がりつつある。高速道路の高架橋を含む橋梁は寒冷地で融雪剤としての塩類の散布のほか、海塩や大気汚染物質の付着、雨水や結露による濡れ・乾きなど地理的な設置位置による影響のほか、日照・卓越風との関係や雨がかりの有無など個々の橋梁内でも腐食環境が異なっている。特に、耐候性鋼による無塗装橋梁の設置については、それぞれの環境の腐食性を十分に把握しておくことが重要となる。

環境の腐食性の評価には従来からクーボン試験片を曝露し一定期間の腐食量を計測する方法が行われてきたが、最近では辻川等⁽¹⁷⁾が進めてきた ACM センサー(Atmospheric Corrosion Monitoring Sensor)や前述の交流式腐食モニターによって、環境の腐食性や鋼材の腐食速度の経時的変化を長期間にわたってモニタリングすることが行われつつある。ACM

