

基礎電気化学測定法の新しい展開

インピーダンス測定法 V.
応用 (1) 腐食系への適用

西 方 篤

1 はじめに

腐食・防食の分野において、交流インピーダンス法は材料の耐食性評価、腐食のモニタリング、腐食反応の機構解析等に用いられてきた。最近、測定装置・解析方法の進歩もあって、交流インピーダンス法を用いた腐食の研究は増加しつつある。

本稿では腐食・防食の研究への交流インピーダンス法の最近の応用例および解析方法について紹介する。腐食の電気化学、交流インピーダンス法の原理、その基本的な測定方法に関しては別の成書¹⁻³⁾解説^{4,5)}を参照されたい。

2 腐食系における等価回路

2.1 一般的な等価回路

最も単純な腐食系の等価回路は、Fig. 1 (a) に示すように、分極抵抗 R_p と電気二重層容量 C_{dl} の並列回路に溶液抵抗 R_s が直列に結合した回路で表される^{*1)}。このような回路のインピーダンス Z は (1) 式で与えられる。

$$Z = R_s + R_p / (1 + j\omega\tau) \quad (1)$$

ここで、 ω は角周波数 ($\omega = 2\pi f$, f : 周波数)、 τ は時定数 ($R_p C_{dl}$) である。このインピーダンスを複素平面表示すると、Fig. 1 (b) の (1) の半円となり、この直径から R_p (逆数が腐食速度に比例) を求めることができる。しかしながら、このような理想的な挙動を示すことは希で、実際には (2) のような中心が実軸より下にあるつぶれた半円になることが多い。これは電極表面上での時定数 (τ) の分布を意味する。このような場合のインピーダンス Z は (2) 式で表される³⁾。

$$Z = R_s + R_p / \{1 + (j\omega\tau)^\alpha\} \quad (2)$$

ここで、 α は反応の時定数の分布状態を表す無次元数で $0 < \alpha \leq 1$ の値をとる。 $\alpha = 1$ のときには1つだけの時定数となり、 α が小さくなるに従って分布状態が広がり、半円はつぶれてくる。一般に、時定数の分布状態は電極表面の不均一性と関係があると考えられており、表面の不均一性の評価に α を積極的に利用しようとする試みも東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山12-12-1)

あるが、現在までのところ α の物理的意味は必ずしも明確ではない。

2.2 伝送線回路

電解液が薄膜状 (例えば、大気腐食系) の場合^{7,8)}、あるいは電極が多孔質な腐食生成物で覆われているような場合⁹⁻¹¹⁾ には、電流線分布を考慮する必要がある。このような電極系のインピーダンスを解析する場合には溶液抵抗を考慮した伝送線 (Transmission Line: TML) 回路が使われる。そこで、Fig. 2 に示すような薄膜状の電解液で覆われた2電極式セルを例にとり TML 回路について簡単に述べる。金属/水膜界面は Fig. 2 (b) で示される溶液抵抗を考慮した1次元の分布定数型の等価回路、すなわち TML 回路により表すことができる⁷⁾。このとき、全インピーダンス Z_t^* は、

$$Z_t^* = Z_{im}^* + R_{sg}^* \quad (3)$$

となる。ただし、 R_{sg}^* は両電極間の溶液抵抗、 Z_{im}^* は Fig. 2 (b) の TML 部のインピーダンスで、(4) 式により与えられる。

$$Z_{im}^* = Z_w^* \coth \gamma X_w \quad (4)$$

$$Z_w^* = (R_s^* z^*)^{1/2} \quad (5)$$

$$\gamma = (R_s^* / z^*)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 R_s^* および z^* はそれぞれ単位長さ当りの水膜の溶液抵抗および金属/水膜界面のインピーダンス、 X_w は電極の幅である。 z^* は最も単純な場合には単位長さ当りの分極抵抗 R_p^* と電気二重層容量 C_{dl}^* の並列和として (7) 式により与えられる。

$$1/z^* = 1/R_p^* + j\omega C_{dl}^* \quad (7)$$

本文中のシンボルで一次元の取り扱いの場合には (*) 印を付けた。次に、TML 部のインピーダンス特性を考えてみよう。

2.2.1 分布定数型のインピーダンス特性 (4) 式中

の $\coth \gamma X_w$ は、 $\gamma X_w \rightarrow \infty$ のときに1に近づく、すなわち、電極の幅 X_w が広いほど、あるいは溶液抵抗 R_s^* 、

*1 拡散過程や脱吸着反応が関与する場合にはさらに複雑な特徴的なインピーダンス特性を示す。これらについては他の解説⁶⁾を参照されたい。

が界面インピーダンス z^* に比較して大きいほど、また、(6), (7) 式より高周波になるほど、 $\coth \gamma X_w$ は 1 に近づくと、このような条件では、インピーダンスは分布定数型の特性を示す。 Z^*_{lm} は、

$$Z^*_{lm} = (R^*_s |z^*|)^{1/2} \exp(j\theta/2) \tag{8}$$

となる。ここで、 θ は位相差 ($\theta: 0^\circ \sim 90^\circ$) である。(8) 式から、分布定数型のインピーダンス特性を示す場合、言い換えると、両電極間近傍に電流線が集中する傾向にある場合、 θ は最大でも -45° までしか下がらず、 $(\partial \log Z^*_{lm} / \partial \log f) = -1/2$ となる。

2.2.2 集中定数型のインピーダンス特性 $\gamma X_w \rightarrow 0$ の場合には、(4) 式中の $\coth(\gamma X_w) \rightarrow 1/\gamma X_w$ となる。

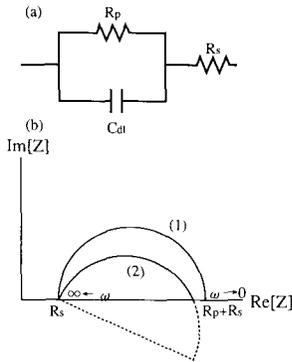


Fig.1 Equivalent circuit of corrosion systems and the complex plane plot. R_p : polarization resistance, R_s : solution resistance, C_{dl} : double layer capacitance. The semicircles of (1) and (2) are calculated by eqs. (1) and (2) respectively.

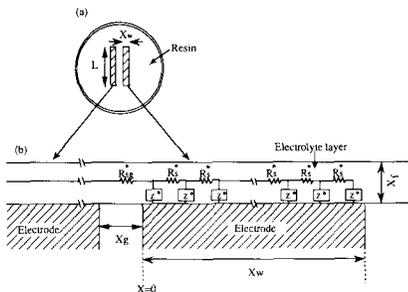


Fig.2 Schematic of the cell for impedance measurements of a metal covered with a thin water layer and the transmission line equivalent circuit. (a): top view, and (b): side view. Z^* : interfacial impedance/unit length, R^*_{sg} : solution resistance/unit length, X_w and L : width and length of electrode, X_f : thickness of water layer, R^*_{sg} : solution resistance between gap distance of two electrodes.

従って、 X_w および R^*_s/z^* が小さいとき、また低周波になるにつれて、 Z^*_{lm} は、

$$Z^*_{lm} = (|z^*|/X_w) \exp(j\theta) \tag{9}$$

となる。(9) 式から θ は最大で -90° まで下がり、 $(\partial \log Z^*_{lm} / \partial \log f) = -1$ となるのがわかる。これは一般に水溶液中で測定される集中定数型の挙動で、電極上で電流線が均一に分布していることを意味する。

3 腐食系への応用

金属のアノード溶解反応や不動態のような複雑な反応機構の解析への交流インピーダンス法の適用^{12,13)} に関してはすでに杉本らの詳細な解説¹⁴⁾ がある。また、一般的な水溶液腐食系に関するもすでにいくつかの解説^{4,5)} がある。そこで本稿では、電気化学的測定法の適用あるいは定量的な解析が比較的困難である大気腐食系、局部腐食系、有機塗膜系および高温腐食系への最近の適用例について紹介する。

3.1 大気腐食系^{7,8)}

大気腐食系では電解液が薄膜状であることから電流線分布および IR 損の影響を受けやすく、電気化学的な方法による正確な腐食速度の測定は困難と考えられてきた。最近、著者ら^{7,8)} は大気腐食速度の測定に交流インピーダンス法を適用し、得られたインピーダンスの周波数特性 (Electrochemical Impedance Spectroscopy: EIS) を一次元の TML 回路モデルにより解析することにより、電流線分布の不均一性および IR 損の問題をある程度まで解決できることを示した。

Fig. 3 は (3) 式により計算した水膜厚さの異なる条件でのボード線図である。これは電極サイズ (Fig. 2 (a) 参照) が、 $L=X_w=1$ cm, $R^*_p=1$ kΩ cm のときのインピーダンス特性である。特徴としては、周波数が高くなるにつれて、また X_f が小さくなるにつれて分布定数

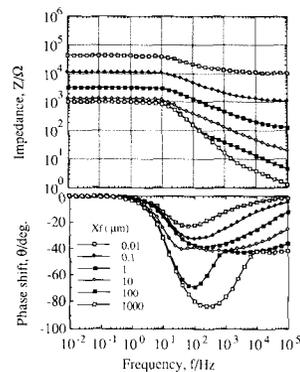


Fig.3 Calculated Bode diagram for the equivalent circuit of Fig. 2.

$R^*_p=1$ kΩ cm, $X_w=L=1$ cm, $C^*_{dl}=10$ μF/cm

型の特徴が表われる。 $X_f > 10 \mu\text{m}$ の水膜の場合、低周波数のインピーダンスは設定した $R_p^* = 1 \text{ k}\Omega$ と等しくなることから、正確な腐食速度が測定可能である。一方、 $X_f < 10 \mu\text{m}$ の薄い水膜の場合には、低周波数のインピーダンスは $1 \text{ k}\Omega$ より大きくなることから電流線が電極上で不均一になり、もはや正確な腐食速度が測定できないことを意味している。また、電流線が均一であるかどうかは位相差からも判断できる。すなわち、ある周波数で位相差が -45° を越える場合、それより低い周波数領域では電流線の分布が均一となり、正確な腐食速度を測定することができる。 Fig. 3 から明らかなように、 $X_f > 10 \mu\text{m}$ がこの場合である。(ここでは $X_w = 1 \text{ cm}$ の電極の計算結果を示したが、例えば Fig. 3 と同条件の場合、 $X_w = 1 \text{ mm}$ の電極で $0.1 \mu\text{m}$ の水膜まで、 $X_w = 0.1 \text{ mm}$ の電極を使えば $0.01 \mu\text{m}$ 以下の水膜まで正確な腐食速度の測定が理論的には可能である。)

このような特殊な形状の電極では、位相差の周波数依存性から電流線分布の状態を予測することが可能となる。さらに、多少の不均一な電流分布状態でも、測定されたインピーダンスを TML モデルの理論 (3式) に基づいてカーブ・フィッティングし、パラメータ R_p を決定することにより電流線分布による影響を除いた正確な腐食速度を測定することが理論的には可能である。

Fig. 4 は $10 \mu\text{m} \sim 740 \mu\text{m}$ の厚さの 1 M ($\text{M} = \text{mol}/\text{dm}^3$) 硫酸ナトリウム液膜での銅 ($X_w = 0.1 \text{ mm}$) のボード線図である。全ての水膜厚さで θ が -45° を越えていることから、均一な電流線分布で正確な腐食速度が測定できていることがわかる。低周波数のインピーダンスの逆数 (腐食速度に比例) を水膜厚さに対してプロットすると、水膜厚さの減少とともに銅の大気腐食速度は大きくなり $20 \mu\text{m}$ の厚さで最大となり、さらに水膜が薄くなると腐食速度は小さくなることからわかる。

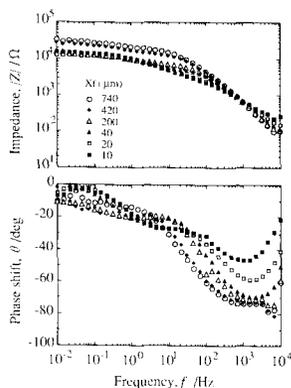


Fig. 4 Experimental Bode diagram for copper covered with a thin electrolyte layer as a function of thickness of electrolyte layer.

著者ら^{7,8)}は、金属の大気腐食速度に及ぼす水膜厚さ、pH、塩の種類と濃度の影響の検討や乾湿繰返し環境での大気腐食速度のモニタリングにも EIS を適用し、大気腐食環境での腐食機構の解明に EIS および TML 解析が有効であることを示した。

3.2 局部腐食系^{15~17)}

水流ら¹⁵⁾は低周波 (分極抵抗 + 溶液抵抗) および高周波 (溶液抵抗) の 2 点周波数のインピーダンスを連続的に測定することによりステンレス鋼の孔食およびすきま腐食のモニタリングが可能であることを報告している。また、Mansfield ら¹⁶⁾は塩化物環境での Al 合金の EIS から、孔食 (すきま腐食) 発生により低周波部に特徴的なインピーダンスがあらわれることを報告し、Fig. 5 の等価回路を提案している。ここで、 R_s は溶液抵抗、 R_p および C_f は不動態表面での分極抵抗およびその皮膜の容量、 R_{pit} および C_{pit} は孔食発生部の分極抵抗および二重層容量、 F は全体の面積に対する孔食部の占める比率 ($0 \leq F \leq 1$)、 T は TML タイプのパラメータで、(10式)により表される。

$$T = (FK) [(\omega)^n - j(\omega)^n] \quad (K: \text{定数}) \quad (10)$$

孔食が発生した場合の EIS の特徴的な変化として、低周波数部に (10) 式で表される TML タイプの挙動があらわれること、容量成分 ($C_t = C_f + FC_{pit}$) が増加することをあげている。Mansfield ら¹⁶⁾は、Fig. 5 の等価回路中のパラメータを連続的に測定することにより Al 合金の孔食のモニタリングの可能性を示唆している。特に C_f の値は肉眼で孔食発生が確認される数日前から増加しはじめると報告している。ただし、Mg 合金では Al 合金と異なり低周波数部で誘導性 (Inductive) の半円があらわれることも報告¹⁷⁾しており、実際の局部腐食系におけるインピーダンス特性は合金の種類により異なることが予想され複雑である。

3.3 有機塗膜系^{18~20)}

塗装鋼板の耐食性評価には古くから交流法が応用されてきた¹⁸⁾。最近では広い周波数領域でのインピーダンス特性から塗装鋼板の劣化過程を追跡しようとする試み

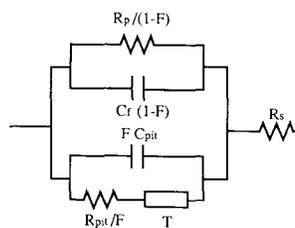


Fig. 5 Equivalent circuit for pitting corrosion of Al alloys¹⁶⁾.

がなされている。Fig. 6はAsariら¹⁹⁾により測定されたエポキシ系塗膜を3% NaCl溶液中に浸漬したときのインピーダンスの経時変化である。一般に、劣化した塗装鋼板のインピーダンス特性はFig. 7 (a)の等価回路により説明される。ここで、 C_{dl} は塗膜健全部の容量、 R_f は塗膜劣化部（アノードおよびカソード部）の抵抗、 C_{dl} および R_p は剥離やふくれが生じている塗膜下での金属/水膜界面の電気二重層容量および分極抵抗である。中間周波数領域の平坦部のインピーダンスから劣化した塗膜部の抵抗 R_f を、また折れ点周波数 f_b から塗膜の剥離率を求めることができる¹⁹⁾。379 hの R_f 、 f_b を図中に示した。

EISの塗装鋼板の評価への適用は巨視欠陥が存在しない塗膜へのものがほとんどであった。しかしながら、実

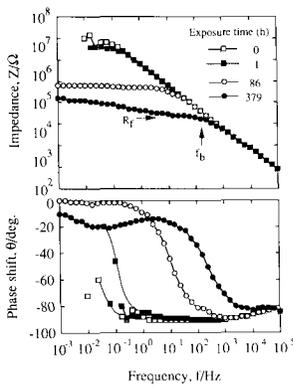


Fig. 6 Experimental Bode diagram for an epoxy coated steel in 3% NaCl solution as a function of exposure time¹⁹⁾.

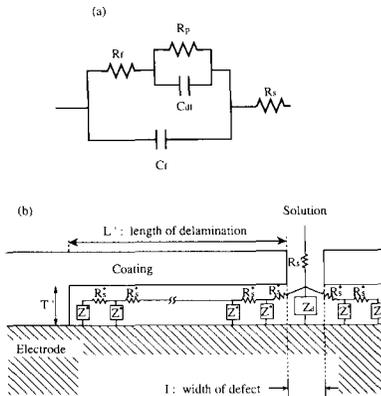


Fig. 7 Equivalent circuits for deteriorated organic-coatings (a) without artificial defect, and (b) with an macroscopic line defect.

際に塩水噴霧試験やサイクル試験での塗膜評価はクロスカット等の巨視欠陥を付与した状態で行うことが多い。著者ら²⁰⁾は、線状の人工欠陥を有する塗装ステンレス鋼板の劣化過程でのインピーダンスを測定し、比較的poreが少ない塗膜に対してFig. 7 (b)に示す等価回路を提案した。塗膜の剥離は予め付与した線状欠陥部から、それに対して直角方向に進行することから、剥離部の水膜/溶液界面は1次元のTML回路により表すことができる。Fig. 8はこの等価回路に基づいて計算したボード線図である。剥離部の水膜の厚さ T' が薄い場合には、高周波数領域に人工欠陥部（露出したステンレス鋼）のインピーダンス特性が、中間周波数領域にTML挙動が、それより低周波数では剥離部のインピーダンス特性がそれぞれ分離されて測定される。また、水膜が比較の厚い場合には、高周波数領域にわずかに剥離部のTML特性（例えば、 $1\mu\text{m}$ の場合、 $3\text{kHz}\sim 100\text{kHz}$ ）があらわれる。このように欠陥部と剥離部の情報を周波数により分離することが可能となる。また、カーブ・フィッティングにより求めた C_{dl} の値は剥離面積と極めてよい相関がある。

塗膜の劣化過程でのEISにより腐食試験後の巨視欠陥部からの剥離幅、すなわち塗膜とステンレス鋼との密着性を評価できるとともに、これらは塗膜の劣化機構の解明にも有効であると考えられる。

3.4 高温腐食系^{21~23)}

高温腐食あるいは最近問題となっているゴミ焼却炉発電での腐食はいずれも溶融塩の付着による加速酸化である。溶融塩腐食は水溶液腐食と同様に電気化学的現象であることから、現在までいくつかの電気化学的な測定法が腐食機構の解明、耐食性の評価に用いられている。著者^{22,23)}らは耐熱合金および高温耐食性コーティング材の溶融塩に対する化学的安定性および熱的安定性を迅速

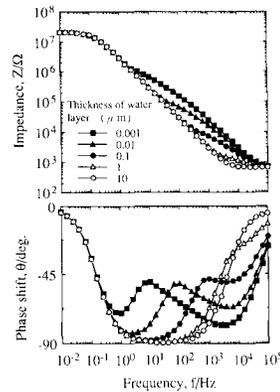


Fig. 8 Calculated Bode diagram for the equivalent circuit of Fig. 7 (b) as a function of thickness of electrolyte layer.

に評価する交流インピーダンス法による新しいシステムを提案した。

Fig. 9 は Al を拡散浸透処理した Ni と Inconel 600 の 973 K での硫酸塩に対する耐食性を交流インピーダンス法により評価した結果である²¹⁾。腐食速度は 10 mHz でのインピーダンスの逆数としている（溶融塩中でも水溶液腐食と同様に分極抵抗と腐食速度の間には Stern-Geary の式²⁴⁾が成立する²¹⁾）。Ni 基材では熱サイクル (973 K \leftrightarrow 298 K, 水冷) により腐食が加速されるのに対し, Inconel 600 基材ではほとんど影響を受けないことがわかる。また, Fig. 10 はより腐食性の強い 1073 K の塩化物・硫酸塩混合塩を腐食灰として用いたときの

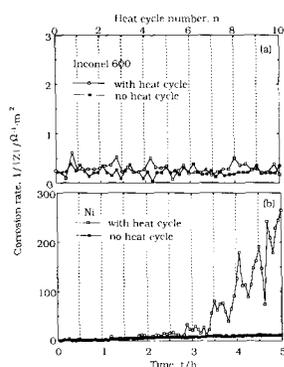


Fig. 9 Changes in corrosion rates for Al coatings on (a) Inconel 600 and (b) Ni in 50 mol % Na_2SO_4 -50 mol % Li_2SO_4 melt at 973 K under thermal cyclic condition²²⁾.

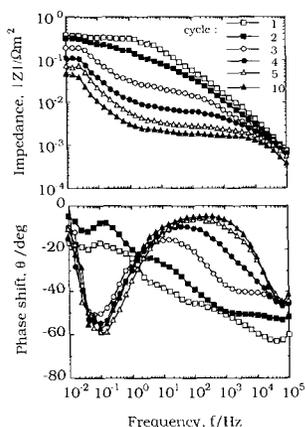


Fig. 10 Experimental Bode diagram for Al coatings on Inconel 600 in 30 mol % NaCl -70 mol % Na_2SO_4 melt at 1073 K under thermal cyclic condition²³⁾.

Inconel 600 の Al コーティング材の EIS の変化である。熱サイクルを繰り返すにつれて, 高周波数を除いたほぼ全周波数領域でインピーダンスが低下する。劣化したコーティング材のインピーダンス挙動は 100 kHz~1 Hz 領域に Al_2O_3 酸化皮膜の容量と抵抗成分が, 1 Hz 以下で酸化皮膜の欠陥部の分極抵抗および容量成分があらわれている。従って, 中間周波数領域のインピーダンス (酸化皮膜の抵抗) を連続測定することにより, 熱サイクルによる酸化皮膜の破壊とその後の修復過程の追跡が可能となる²³⁾。

4 おわりに

交流インピーダンス法は水溶液中における金属の腐食速度を分極抵抗から決定する手段として使われるだけでなく, 広い周波数領域でのインピーダンス特性の解析から, 腐食反応機構の解明, 電極表面の不均一性の評価, 特殊な電極形状から生じる電流線分布の解析等が可能になり, 今後, 腐食・防食の研究分野での利用がさらに拡大することが期待される。

文 献

- 1) A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, (1980).
- 2) D.D. Macdonald, *Technique for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, John Wiley and Sons, New York, p.515 (1991).
- 3) F. Mansfeld and W.J. Lorenz, *Technique for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, John Wiley and Sons, New York, p.581.
- 4) 水流 徹, 春山志郎, *防食技術*, **28**, 134 (1979); **35**, 296 (1986).
- 5) 水流 徹, *防錆管理*, **30** [11], 351 (1986).
- 6) 水流 徹, *電気化学*, **62**, 309 (1994).
- 7) 西方 篤, 熊谷卓平, 水流 徹, *材料と環境*, **43**, 82 (1994).
- 8) 西方 篤, 高橋岳彦, 侯 保栄, 水流 徹, *材料と環境*, **43** [4], (1994), 印刷中.
- 9) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **9**, 1231 (1964).
- 10) H. Keiser, K.D. Beccu and M.A. Gutjahr, *Electrochim. Acta*, **21**, 539 (1976).
- 11) J.R. Park and D.D. Macdonald, *Corros. Sci.*, **23**, 295 (1983).
- 12) I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouchi, *Electrochim. Acta*, **20**, 913 (1975).
- 13) M. Keddam, O.R. Mattos and H. Takenouchi, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 257, 266 (1981).
- 14) 杉本克久, 結城正弘, *日本金属学会会報*, **23**, 19 (1984).
- 15) 水流 徹, 前田 龍, 春山志郎, *防食技術*, **28**, 638 (1979).
- 16) F. Mansfeld and H. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1171 (1988).
- 17) F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **44**, 856 (1988).
- 18) 岡本 剛, 諸住 高, *電気化学*, **23**, 15 (1955); **24**, 259 (1956).

- 19) S. Haruyama, M. Asari and T. Tsuru, Proc. Smp. Corrosion Protection by Organic Coatings, Ed., by M.W. Kendig and H. Leidheiser, Jr., Electrochem. Soc. Inc., Pennington, N.J., 197 (1987).
- 20) 片山英樹, 八木和人, 西方 篤, 水流 徹, 日本金属学会誌, 投稿中.
- 21) C.X. Wu, A. Nishikata and T. Tsuru, Proc. High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Ed., by Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama, Elsevier, p.221 (1990).
- 22) 武 成祥, 西方 篤, 水流 徹, 武井 厚, 日本金属学会誌, 57, 170 (1993).
- 23) A. Nishikata, C.X. Wu and T. Tsuru, Proc. 8th Asian-Pacific Corrosion control conf., p.289 (1993).
- 24) M. Stern and A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56 (1957).



□圖書案内□

Electroanalytical Stripping Methods
Volume 126 in Chemical Analysis
A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications
 (J.D. Winefordner, Series Editor)

著者 : Kh. Brainina, E Neyman

内容 : 1 Discharge-ionization of Metals
 2 The Choice and Formation of Analytical Signals
 3 Electrodes and Electrolyzers
 4 Stripping Electroanalytical Methods in the Analysis of Solutions
 5 Phase Analysis of Solids
 6 Investigation of Specific Features of the Structure of a Solid
 Reference, Index

価格 : \$49.50

お問合せ John Wiley & Sons Limited, Distribution Centre, 1 Oldlands Way, Bognor Regis, West Sussex,
 PO22 9A England, Tel Bognor Regis (0243) 829121, Fax Bognor Regis (0243) 820250