

JAERI-M
87-095

ACインピーダンス法による金属の腐食速度測定

1987年7月

鈴木 元衛

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、
お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日青工業株式会社

ACインピーダンス法による
金属の腐食速度測定

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部

鈴木元衛

(1987年6月10日受理)

水中にある金属の緩慢な腐食反応の速度のリアルタイム計測の方法の一つとして、インピーダンス法を試みた。パソコンとデジタルウェーブメモリによってシステムを組み、FFT法とFRA法を用いて腐食金属の界面インピーダンスの測定・解析を行い、両者の方法の精度、誤差要因などを比較検討した。適用した反応系は、ステンレス-硫酸、ステンレス-塩酸、チタン-硝酸及びジルコニウム-硝酸である。計測の結果、安定な不働態の状態にある試料の極微小な腐食電流を推定できた。また塩酸中で活性溶解するステンレスにおいて、秤量して求めた腐食による重量減とインピーダンス計測から算出した重量減とを比較した結果、両者は2.5%以内で一致した。これは、試料と水溶液の種類が同一の系ならば、あるひとつの系で秤量によって求めた重量変化とそのインピーダンスデータとの一定の関係を用いて、他の同一種の試料の腐食速度や重量変化をインピーダンス計測のみから求めること、すなわちオンライン・リモートセンシングの可能性を示すものである。

Application of AC-Impedance Method on Determination
of Corrosion Rate of Metals

Motoe SUZUKI

Department of Fuel Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 10, 1987)

The AC-impedance technique was experimentally evaluated as one of the in-situ measuring means to determine the corrosion rate of metals immersed in aqueous solutions. Surface impedance of corroding metals was measured by both the FET and FRA methods using the system consisting of a personal computer and digital wave memories, and the two methods were compared with respect to accuracy and error factors. The tested systems were stainless steel-sulfuric acid, stainless steel-chloric acid, titanium-nitric acid and zirconium-nitric acid. The measurement permitted to estimate a very low corrosion current density of firmly passivated specimens. For the stainless steel corroding actively in chloric acid, weight change of the specimen calculated from its impedance data was coincided within 2.5% difference with the value determined by direct weighing. This indicates the capability of the impedance technique to determine corrosion rate of sample on the basis of the previously obtained correlation between measured weight change and impedance data of the same metal-solution system as the sample. In other words, on-line sensing of corrosion rate is possible.

Keywords: AC Impedance, Corrosion, Digital System, FFT, FRA

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 方 法	2
2.1.1 電極インピーダンスモデル	2
2.1.2 データ解析法	4
2.2 装置と試料	6
2.2.1 計測ハードウェア	6
2.2.2 ダミーセル	6
2.2.3 試 料	7
3. 結 果	7
3.1 ダミーセルの測定	7
3.2 試料腐食の計測	9
4. 考 察	11
4.1 試料系の構成	11
4.2 誤差の発生要因	11
4.2.1 ノイズとその大きさ	11
4.2.2 ダイナミックレンジと量子化誤差	11
4.2.3 直流的ドリフト	12
4.2.4 回路定数の誤差	12
4.2.5 位相のシフト	12
4.3 金属試料の腐食	13
4.4 腐食電流 I_c と重量変化との関係	14
4.4.1 溶出の場合	14
4.4.2 酸化皮膜が生成する場合	14
4.5 SUS304, Ti, Zrの腐食速度の推定	15
4.6 ジルカロイの炉内測定への課題	16
4.6.1 ジルカロイの酸化膜のインピーダンスの推定	16
4.6.2 腐食電流と重量変化との相関	18
4.6.3 計装上の問題	18
4.6.4 信号伝達・生成・処理上の問題	18
5. 結 論	19
参考文献	20

Contents

1. Introduction	1
2. Experimentals	2
2.1 Method	2
2.1.1 Impedance model of Electrode	2
2.1.2 Data analysis method	4
2.2 Apparatus and specimen	6
2.2.1 Hardwares for measurement	6
2.2.2 Dummy cell	6
2.2.3 Specimen	7
3. Results	7
3.1 Measurement of dummy cell	7
3.2 Measurement of corroding specimen	9
4. Discussion	11
4.1 Structure of specimen system	11
4.2 Error generating factors	11
4.2.1 Noise intensity	11
4.2.2 Dynamic range and A/D conversion error	11
4.2.3 DC drift	12
4.2.4 Errors by circuit components	12
4.2.5 Phase shift	12
4.3 Corrosion of metal specimen	13
4.4 Correlation between corrosion current and weight change	14
4.4.1 Dissolution reaction	14
4.4.2 Generation of oxide film	14
4.5 Estimation of corrosion rates of SUS304, Ti and Zr	15
4.6 Subjects for in-reactor measurement of zircaloy corrosion	16
4.6.1 Estimation of oxide film impedance of zircaloy	16
4.6.2 Correlation between corrosion current and weight gain	18
4.6.3 Problems in instrumentation	18
4.6.4 Problems in transmission, generation and processing of signals	18
5. Conclusion	19
References	20

1. 緒 言

金属材料の腐食の進行状況を計測することは、腐食研究及び対策にとって大きな意味を持つ。腐食の進行状況、言い替えば金属材料が環境物質と反応している程度を表現するパラメーターとしてもっとも基本的なものは、単位表面積当りの重量の増減、ないしは厚み変化である。しかし、こうした量の変化速度そのものをリアルタイムで計測するといった in-situ 測定は、気相中酸化などかなり条件が限定される。

一方、液相中の電気化学的腐食を研究する方法のひとつとして用いられてきた電極インピーダンス計測の手法では、材料の界面インピーダンスの計測により腐食電流などを算出する。¹⁾⁻⁶⁾ したがって、この方法は基本的に電気化学反応による腐食にのみ適用可能であり、気相中酸化などのいわゆる乾食には適用できない。とはいえ、一般に水や有機溶媒などの液相中の腐食はほとんどすべて電気化学反応という性格を持っており、インピーダンス法の適用範囲は極めて大きく、強力な計測手段である。

ここで、軽水炉燃料のジルカロイ被覆管の炉内腐食の問題を考えてみる。この現象は、照射によって加速されるが、その対策を立てるためにメカニズムを分析し、新たに開発した材料種の評価試験をする上で、炉内腐食実験は重要な知見をもたらすであろう。570 K 付近におけるジルカロイの腐食酸化速度はかなり低いので、反応速度に反映した炉内環境及び材料の各種パラメーターの効果を重量ないしは酸化膜厚の測定から検出するには、測定の時間間隔を少なくとも 10^7 秒 (100 日) 程度にとる必要がある。したがって多数のパラメーターの効果を個別に分離して調べるためには、極めて長時間の実験期間が必要となり、データの生産性は著しく低くなる。

また、水中に長時間浸漬されて表面にクラッドやその他の物質が吸着した場合、重量測定では真の反応量を知るのは困難になる。

この様な事情があるので、反応中の腐食速度をリアルタイムで計測可能となるならば、炉内環境や材質の変化にともなう反応速度の変化(もし生じたとして)を短時間で知ることができ、パラメーターの個別効果に関する情報取得能率は著しく増大する。

またこの方法は、腐食の一種のリモートセンシングであり、計測のための人間の頻繁なハンドリングが困難な条件下にある対象に対しても有効である。たとえば、再処理溶解槽、高レベル廃棄物キャニスターなどの容器材料の耐食性評価をするための、使用条件を模擬した実験がある。これらの対象は、かなり高い放射線場の中でその腐食速度は極めて低く、重量変化などの通常の方法ではその速度の正確な計測が困難である。また、これらの材料はその耐食性を不働態皮膜に依存して発揮しているが、この皮膜が何等かの原因で損傷を受けたり、ピッチングが発生することがあった場合、インピーダンス法であれば、そうした異常に伴う腐食電流の増加をリアルタイムでモニターし検出できるので、原因究明に有効である。

インピーダンスを計測する方法としては、従来より交流ブリッジ法やリサージュ波形法などのアナログ法があるが精度が低い。^{4), 7)} 一方、近年デジタル信号処理の急速な発達にともない、測定系への入出力信号をデジタル化処理してパーソナルコンピュータにより解析する方法が提案さ

れている。^{8), 9)} デジタル化の方法は、アナログ法に比較して精度の向上、ノイズマージンの増大、信号処理、解析のスピーディなことなど多くの利点があるが、またそれなりの問題も存在する。また、腐食研究の手法の一つとしては歴史が浅いので、実際に適用するためのハードウェア及びソフトウェアのシステムを作るにはノウハウが要求されるだろう。

ただし、インピーダンス測定による腐食速度測定は、重量や膜厚変化測定を無効なものとして否定するものでは決してなく、重量（膜厚）測定という単純で基本的な操作とデータ取得の重要性を認めた上で、それと相補的に組み合わされて、本来のメリットを発揮するものであると考えられるべきである。

本研究においては、以上のような見地に立って、腐食反応速度のリアルタイム計測をデジタル信号処理で実現するための試行システムを作り、動作させ、本来的なメリットを引き出すために必要な諸条件を認識することを目的にした。

2. 実 験

2.1 方 法

2.1.1 電極インピーダンスモデル

腐食性溶液とその中の金属試料、および対電極との系を、Fig. 1の様にモデル化する。ここで、Mは金属試料、Rcは金属表面の腐食抵抗、Cdは金属の反応面と水溶液間の電気二重層容量、Ecは対電極、Rsは金属の反応表面から対電極までの間の溶液の抵抗である。MとEcとの間に数mV程度の微小振幅の交流信号電圧を加え、その信号に対する電流応答を計測すれば、その周波数依存性から以下に示す方法により、Rc、Rs、Cdの値が求められる。^{1), 3), 6)}

M-E間の交流インピーダンスを $Z(\omega)$ とする。ここで、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は周波数(Hz)である。すると、

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_s + \frac{\frac{R_c}{j\omega C_d}}{R_c + \frac{1}{j\omega C_d}} \\ &= R_s + \frac{R_c}{1 + j\omega C_d R_c} \\ &= R_s + \frac{R_c}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} - j \frac{\omega C_d R_c^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \end{aligned} \quad (1)$$

となる。ただし、 $j = \sqrt{-1}$ である。式(1)の実数部を $\text{Re}[Z(\omega)]$ 、虚数部を $\text{Im}[Z(\omega)]$ で表せば、

れている。^{8), 9)} デジタル化の方法は、アナログ法に比較して精度の向上、ノイズマージンの増大、信号処理、解析のスピーディなことなど多くの利点があるが、またそれなりの問題も存在する。また、腐食研究の手法の一つとしては歴史が浅いので、実際に適用するためのハードウェア及びソフトウェアのシステムを作るにはノウハウが要求されるだろう。

ただし、インピーダンス測定による腐食速度測定は、重量や膜厚変化測定を無効なものとして否定するものでは決してなく、重量（膜厚）測定という単純で基本的な操作とデータ取得の重要性を認めた上で、それと相補的に組み合わされて、本来のメリットを発揮するものであると考えられるべきである。

本研究においては、以上のような見地に立って、腐食反応速度のリアルタイム計測をデジタル信号処理で実現するための試行システムを作り、動作させ、本来のメリットを引き出すために必要な諸条件を認識することを目的にした。

2. 実 験

2.1 方 法

2.1.1 電極インピーダンスモデル

腐食性溶液とその中の金属試料、および対電極との系を、Fig. 1の様にモデル化する。ここで、Mは金属試料、Rcは金属表面の腐食抵抗、Cdは金属の反応面と水溶液間の電気二重層容量、Ecは対電極、Rsは金属の反応表面から対電極までの間の溶液の抵抗である。MとEcとの間に数mV程度の微小振幅の交流信号電圧を加え、その信号に対する電流応答を計測すれば、その周波数依存性から以下に示す方法により、Rc、Rs、Cdの値が求められる。^{1), 3), 6)}

M-E間の交流インピーダンスを $Z(\omega)$ とする。ここで、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は周波数(Hz)である。すると、

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_s + \frac{\frac{R_c}{j\omega C_d}}{R_c + \frac{1}{j\omega C_d}} \\ &= R_s + \frac{R_c}{1 + j\omega C_d R_c} \\ &= R_s + \frac{R_c}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} - j \frac{\omega C_d R_c^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \end{aligned} \quad (1)$$

となる。ただし、 $j = \sqrt{-1}$ である。式(1)の実数部を $\text{Re}[Z(\omega)]$ 、虚数部を $\text{Im}[Z(\omega)]$ で表せば、

$$\operatorname{Re}[Z(\omega)] = R_s + \frac{R_c}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \quad (2-A)$$

$$\operatorname{Im}[Z(\omega)] = - \frac{\omega C_d R_c^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \quad (2-B)$$

となる。次に、Fig. 1 の R_c と C_d の並列回路を Fig. 2 のような R' と C_d' による等価な直列回路として表現する。このインピーダンス Z' は、

$$Z' = R' - j \frac{1}{\omega C_d'} \quad (3)$$

となる。Fig. 1 と Fig. 2 は等価回路であるから、そのインピーダンスは相等しく、 $Z = Z'$ となる。このとき、式(1)と(3)の実部、虚部はそれぞれ相等しいので、次の関係が成り立つ。

$$R' - R_s = \frac{R_c}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \quad (4-A)$$

$$\frac{1}{\omega C_d'} = \frac{\omega C_d R_c^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \quad (4-B)$$

ここで式(4-A)の両辺から $R_c/2$ を引いた式

$$R' - R_s - \frac{R_c}{2} = \frac{R_c}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} - \frac{R_c}{2} \quad (4-C)$$

をつくる。次に、式(4-C)、(4-B)の両辺を2乗して加えると、分子、分母にそれぞれ $(1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2)^2$ が現れるので約分され、整理する結局

$$\left\{ R' - \left(R_s + \frac{R_c}{2} \right) \right\}^2 + \left(\frac{1}{\omega C_d'} \right)^2 = \left(\frac{R_c}{2} \right)^2 \quad (5)$$

が得られる。

ここで、 x 軸(実軸)に R' 、すなわち $\operatorname{Re} Z$ 、 y 軸(虚軸)に $1/\omega C_d'$ 、すなわち $-\operatorname{Im} Z$ をとって式(5)のインピーダンス軌跡を描くと、Fig. 2-Bに示す半円となり、 x 軸との交点がそれぞれ R_s 、 $R_s + R_c$ となるので、これより R_s と R_c の値が求められる。また、 $1/\omega C_d'$ が最大となるときの値は円の半径に等しく、 $1/\omega C_d' = R_c/2$ となるので、式(4-B)より

$$\frac{R_c}{2} = \frac{\omega C_d R_c^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_c^2} \quad (4-D)$$

となる。

これを C_d について解くと $C_d = \omega R_c$ が得られる。このときの周波数を ω_m とすれば、 $\omega_m = 2\pi f_m$

として,

$$f_m = 1/2 \pi R_c C_d \quad (6)$$

の関係が成立し、これから界面の電気二重層容量 C_d が算出される。

計測においては、 f を変化させて $Z(\omega)$ を測定したデータをプロットすることにより、Fig. 2-B に示した半円が得られる。腐食（反応）速度に対応する I_c は、単位面積当りの金属の酸化速度と対応し、

$$I_c = 1/(mR_c \Phi) \quad (7)$$

と表される。ここで、 m は反応の種類によって決まる定数、 Φ は

$$\Phi = F/RT \quad (8)$$

F : ファラデー定数 (96485 coulomb/mol)

$R = 8.314$ Joule/mol. K, T : Keivin

である。

すなわち、反応速度を反映した変数は R_c のみであるので、一つの系について m を実験的に決定しておけば、以後は R_c の測定により I_c (= 反応速度) が求められる。

2.1.2 データ解析法

① FFT法

これは、高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation Method) 演算を用いた方法である。このアルゴリズムを Fig. 3 に示す。^{8), 9)} 最初に入力信号波形を構成するために複数の周波数成分 f_1, f_2, \dots, f_n を選択し、同時にそれら成分の初期位相 $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ も乱数を用いてランダムに決定する。また、各成分の振幅はいずれも同一の値、 A とする。これらの値を用いて逆FFT演算により、デジタルデータとしての入力波形を構成する。データをD/A変換して電圧信号として出力し、ローパスフィルター (LPF) を通した後分割抵抗によって数mVの振幅に減衰させて入力電圧信号 E_0 とする。この信号と、この信号に応じて試料系に流れた電流信号とをサンプリングし、それぞれフーリエ変換したのち、両者間の演算により、インピーダンスを周波数の関数として算出する。

実際に行った方法を以下に示す。予め電圧信号のみを Fig. 5 の端子 Ta - Tb 間を短絡した状態でサンプリングし、このデータをCPUのメモリーに収める。次に、Ta - Tb 間に測定対象を接続し、電圧信号を加え、電流信号をサンプリングし、同じくメモリーに収める。その後、この両者のデータからフーリエ解析してインピーダンスを算出する。

② FRA法 (周波数応答分析法)

FRA法 (Frequency Response Analysis Method) は、フーリエ積分法の応用の一つである。原理は、水流らによれば、以下のように説明される。^{7), 10)}

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、

$$i_0(t) = A \cos \omega_0 t + jB \sin \omega_0 t \quad (9)$$

となる。ここで三角関数の直交性より次式が成立する。ただし、 m, n は整数、 T は周期 $2\pi/\omega_0$ である。

$$\frac{2}{nT} \int_0^n i_0(t) \cos \omega t dt = \begin{cases} 0 & (\omega = m\omega_0, m \neq 1) \\ A & (\omega = \omega_0) \end{cases} \quad (10)$$

$$\frac{2}{nT} \int_0^n i_0(t) \sin \omega t dt = \begin{cases} 0 & (\omega = m\omega_0, m \neq 1) \\ jB & (\omega = \omega_0) \end{cases} \quad (11)$$

式(10), (11)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

$$\text{Re}[Z(\omega)] = \frac{2}{nT} \int_0^n i_0(t) \cos \omega t dt \quad (12)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = \frac{2}{nT} \int_0^n i_0(t) \sin \omega t dt \quad (13)$$

$$I_0 = \{ \text{Re}^2 [i_0(\omega_0)] + \text{Im}^2 [i_0(\omega_0)] \}^{0.5} \quad (14)$$

$$\theta = \arctan \{ \text{Im} [i_0(\omega_0)] / \text{Re} [i_0(\omega_0)] \} \quad (15)$$

により電流の振幅の絶対値 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

$$Z(\omega_0) = E_0 / I_0 \quad (16)$$

により計算できることが分かる。

このFRA法を適用した本実験での方法をFig.4に示す。すなわち、

a) 測定周波数 ω_0 を選定し、波形の一周期を3200点に分割したデジタルデータ列の1.25周期長をパソコンにより生成し、GP-IBインターフェイスを通じてデジタルウェーブメモリDWM①に納める。

b) DWM①よりD/A変換によってこの波形電圧を出力し、LPF、抵抗を通じて試料系に印加する。これに対する応答電流を、DVM①のD/A変換のクロックでDWM②のA/D変換を動作させ、つまり同一のタイミングでサンプリングしてDWM②のメモリーに収め、電圧信号の位相が $0.5\pi \sim 2.5\pi$ (メモリーアドレスでは800から4000)に対応する電流信号のデータのみをパソコンに送る。こうして、電流 $I_0(t)$ を δt の時間間隔で離散的に測定し、式(12), (13)を一周期について積和に直した次式を用いて、 $\text{Re}[i_0]$, $\text{Im}[i_0]$ を算出する。

$$\operatorname{Re}[i_0(\omega_0)] = \frac{2}{T} \sum_{k=800}^{4000} i_0(t) \cos(\omega_0 k \delta t) \delta t \quad (17)$$

$$\operatorname{Im}[i_0(\omega_0)] = \frac{2}{T} \sum_{k=800}^{4000} i_0(t) \sin(\omega_0 k \delta t) \delta t \quad (18)$$

ここで、 $\delta t = T/3200$ である。

サインカーブの 0.5π から 2.5π の部分で生成したデータを用いたことは、

- ① コサイン電圧入力に対する電流応答を測定したことになり、かつ
- ② コサイン波形を直接加えると、最初に急激な立ち上がりがあり、電流応答に大きな歪を与えるが、サイン波形として $\pi/2$ の助走区間を加えれば、この歪が最小限に抑えられるというメリットを持つ。

2.2 装置と試料

2.2.1 計測ハードウェア

Fig. 5 に計測系のブロックダイアグラムを示す。CPUはFM-11EXであり、OSとして8ビット系6809用のOS-09を採用、言語としてBasic-09を用いた。¹¹⁾ 2台のデジタルウェーブメモリDWM①、DWM②とCPUとをGP-IBで接続した。^{12), 13)} このインターフェイスを通じてのデータ転送速度は、Basic-09上でのブロック転送コマンドによりバイナリデータの形で10 KByte/sec. の速度が得られる。¹⁴⁾

DWM①、②は、12 bit/Wordの分解能で4 KWordsの容量を持ち、最高サンプリングスピードは1 word/ μ sec. である。

DWM①からDWM②へトリガーパルスを出し、二台のDWMの動作開始点を同時刻になるようにしてある。また、DWM②のクロックパルスはそのままDWM①へ与えられる。こうして、二台のDWMは、全く同一のタイミング、速度で動作することができる。LPFは f_c が100~100 kHz迄の範囲で可変であり、48 dB/0ct. のバターワース型である。アンプは、ゲインが100倍、入力インピーダンス100 M Ω 、帯域DC-1 MHzである。

DWM①のD/A変換器から出力されたフルスケール±5 Vの波形は、LPF通過後抵抗R1、R2によって分割され、約±5 mVの振幅の波形として試料電極に加えられる。この入力に対する電流応答を、R3によって電圧に変換し、アンプによって増幅し、DWM②によってサンプリングする。C1、C2は高周波ノイズ低減のためのバイパスコンデンサーである。

2.2.2 ダミーセル

インピーダンスが未知の試料の測定に先立ち、測定回路の誤差・精度確認のため、抵抗とコンデンサーの並列接続のダミーセル (Fig. 5 参照) について測定した。予めコンデンサーと抵抗の値はそれぞれ交流ブリッジおよび直流ブリッジにて個々に直接計測した。次にこれらの並列回路をFFT法、FRA法で計測し、比較した。

2.2.3 試料

インピーダンス法を実際の適用例によって評価するために、本研究においては、金属板電極を 25 ± 0.2 °C に保った酸水溶液の入ったビーカーに浸漬し、腐食させ、この界面インピーダンスを計測した。試料-酸水溶液の組合せは以下の通りである。

- ① SUS 304 - 1 規定の硫酸
- ② SUS 304 - 1 規定の塩酸
- ③ SUS 304 - 0.5 規定の塩酸
- ④ Zr - 1 規定の硝酸
- ⑤ Ti - 1 規定の硝酸

試料金属は、2枚の極板が片面に一定の表面積 12 cm^2 の円形部分のみを露出して透明アクリルのセルに固定され、一定の距離 29 mm を保って向い合わせで酸液中に浸漬された。セル構造を Fig. 6 に示す。各極板の裏側に接触させたリード線には直径 0.3 mm の白金線を用い、液中を通る部分をテフロングリッドとテフロンチューブによって酸液から十分に絶縁したうえでビーカーの外に引き出した。極板とセルの接触面にはシリコンゴムとテフロングリッドを用いて隙間を極力減らし、露出表面積の精度を保持した。

酸の水溶液は特級試薬を蒸留水で希釈して作り、窒素バブルによる脱気や酸素飽和などは行わなかった。試料表面は、圧延されたままの状態をアセトン洗浄して用い、一例を除いて電解研磨は行わなかった。

①, ④, ⑤の系では、試料金属は液中で不動態になり、②, ③の系では活性溶解する。前者の系では重量変化は極めて僅かであるのでインピーダンス測定のみで重量測定は行わず、後者の系では以下の方法により、インピーダンス計測より求めた腐食量と重量測定から求めた腐食量とを比較した。試料の液中に露出した部分の表面積を 1.0 cm^2 (直径 11.3 mm) とし、活性溶解に対応した腐食電流を数 10^3 秒ごとに FRA 法で測定した。その後、試料を取り出し、水洗及びアセトン洗浄した後乾燥し、秤量して腐食による重量減少量を検出した。

2枚の同面積の試料電極を互いに向かい合わせて酸水溶液中に浸漬した本実験の方法では、計測された R_c , C_d , I_c の値は、2枚の試料の平均となる。

3. 結 果

3.1 ダミーセルの測定

Table 1 と Fig. 7, 8 に、ダミーセル測定の結果を示す。図中の数字は、周波数 (Hz) であり、 m は 10^{-3} を表わす。

F F T 法による結果では、 R_c , R_s , C_d とともに直接測定値の 98~99% の値であり、誤差は 2% 以下である。

FRA 法では、いずれも $R_s = 0$, すなわち R_s を短絡した状態で R_c と R_3 (Fig. 3 参照) を変化させてダミーセルインピーダンスを計測した。Fig. 8 中、A および B のケースでは、円弧の左切片が原点を通らず $R_s = \sim 8 \Omega$ となった。すなわち、回路上の素子として存在しない R_s が

2.2.3 試料

インピーダンス法を実際の適用例によって評価するために、本研究においては、金属板電極を 25 ± 0.2 °C に保った酸水溶液の入ったビーカーに浸漬し、腐食させ、この界面インピーダンスを計測した。試料-酸水溶液の組合せは以下の通りである。

- ① SUS 304 - 1 規定の硫酸
- ② SUS 304 - 1 規定の塩酸
- ③ SUS 304 - 0.5 規定の塩酸
- ④ Zr - 1 規定の硝酸
- ⑤ Ti - 1 規定の硝酸

試料金属は、2枚の極板が片面に一定の表面積 12 cm^2 の円形部分のみを露出して透明アクリルのセルに固定され、一定の距離 29 mm を保って向い合わせで酸液中に浸漬された。セル構造を Fig. 6 に示す。各極板の裏側に接触させたリード線には直径 0.3 mm の白金線を用い、液中を通る部分をテフロングリスとテフロンチューブによって酸液から十分に絶縁したうえでビーカーの外に引き出した。極板とセルの接触面にはシリコンゴムとテフロングリスを用いて隙間を極力減らし、露出表面積の精度を保持した。

酸の水溶液は特級試薬を蒸留水で希釈して作り、窒素バブルによる脱気や酸素飽和などは行わなかった。試料表面は、圧延されたままの状態をアセトン洗浄して用い、一例を除いて電解研磨は行わなかった。

①, ④, ⑤の系では、試料金属は液中で不働態になり、②, ③の系では活性溶解する。前者の系では重量変化は極めて僅かであるのでインピーダンス測定のみで重量測定は行わず、後者の系では以下の方法により、インピーダンス計測より求めた腐食量と重量測定から求めた腐食量とを比較した。試料の液中に露出した部分の表面積を 1.0 cm^2 (直径 11.3 mm) とし、活性溶解に対応した腐食電流を数 10^3 秒ごとに FRA 法で測定した。その後、試料を取り出し、水洗及びアセトン洗浄した後乾燥し、秤量して腐食による重量減少量を検出した。

2枚の同面積の試料電極を互いに向かい合わせて酸水溶液中に浸漬した本実験の方法では、計測された R_c , C_d , I_c の値は、2枚の試料の平均となる。

3. 結 果

3.1 ダミーセルの測定

Table 1 と Fig. 7, 8 に、ダミーセル測定の結果を示す。図中の数字は、周波数 (Hz) であり、 m は 10^{-3} を表わす。

F F T 法による結果では、 R_c , R_s , C_d とともに直接測定値の 98~99% の値であり、誤差は 2% 以下である。

FRA 法では、いずれも $R_s = 0$, すなわち R_s を短絡した状態で R_c と R_3 (Fig. 3 参照) を変化させてダミーセルインピーダンスを計測した。Fig. 8 中、A および B のケースでは、円弧の左切片が原点を通らず $R_s = \sim 8 \Omega$ となった。すなわち、回路上の素子として存在しない R_s が

= 0.93 のファクターをかけた。

容量 C_d の値については、FRA法のC、Dのケースで6～7%低い、もともと C_d の値は円弧の頂点に相当する周波数の算出値から間接的に算出されるもので精度は低く、この程度の誤差が生じるのはやむを得ないと思われる。

3.2 試料腐食の計測

SUS 304 を1規定の硫酸に浸漬した場合の不働態におけるインピーダンスをFFT法によって測定した結果をFig. 9に示す。図中の数字は周波数である。液中浸漬時間をパラメーターとして一つの試料につき2～3回計測したが、いずれの場合もデータのバラツキが大きく、円弧から不規則に離れた値となった。電解研磨した試料 R_c が増大する傾向がみられるが、図中の△印のケースにおいて4 mHzと6 mHzの値がごく近い、▲印のケースにおいて4 mHzでの虚軸成分が異常に高いことにみられる不規則なバラツキがある。Fig. 10は、同じ試料をFRA法によって計測した結果であり、Fig. 9と同様、浸漬時間をパラメーターにとった。いずれのデータもほぼ円弧に乗っているが、20時間浸漬のデータでは1 mHzの点が円弧からやや離れている。 R_c のデータは、644時間以上浸漬のケースではほぼ一定かつ最大となり、また経時変化もないことより、安定な不働態が形成されたと思われる。Fig. 11は、チタンを1規定の硝酸に浸漬した場合の結果を、Fig. 8、9と同様、周波数をパラメーターとしてプロットしたものであり、図中□印のデータのみFFT法で、他はすべてFRA法によって得たものである。FFT法で得たデータは低周波数側(1～3 mHz)において円弧から大きく逸脱している。FRA法のデータはほぼきれいに円弧に乗り、浸漬時間の経過と共に R_c の値が増大している。

Fig. 12は、更に浸漬時間を長くしてFRA法によって計測した結果である。図中左下部に、Fig. 11における226～230時間における円弧を比較のために記入した。3回の測定で得られたデータはほぼ同一の円弧に乗っていると見なされる。

Fig. 13は、ジルコニウムを1規定の硝酸に浸漬し、FRA法によって計測した結果である。図中左下部にプロットした○及び●印のデータは浸漬後30時間、192時間のデータをそれぞれ示し、多少のバラツキはあるもののほぼ同一の円弧に乗っていると見なせる。▽印のデータは、一旦試料を硝酸溶液から取り出し、蒸留水で洗浄後室温にて乾燥し、再度液中に浸漬した結果である。この後長時間経過後計測したデータが図中の大きな円弧に乗っている3種のデータである。Table 2に、Fig. 9～13の結果から算出した2枚の試料の平均の R_c 、 C_d の値(単位表面積当り)、および相当する I_c の推定値を示す。ただし、 I_c は式(7)、(8)を用い、SUS 304、チタン、ジルコニウムに対する m の値はそれぞれ1.6、4.0、4.0を仮定した。

Fig. 14は、1規定及び0.5規定の塩酸中におけるSUS 304の活性溶解による腐食速度をFRA法によって計測した結果である。計測は、

- ① 1規定塩酸中で24000秒間、 R_c を数千秒間隔で計測した。
- ② 次に、塩酸溶液から試料を取り出し、水洗、乾燥後秤量し、腐食による重量減を求めた。試料の腐食前後の重量などをTable 3に示す。
- ③ 式(7)の関係を用い、計測データ値を時間軸に沿って積分した値

$$J = \sum I_c \delta t = \sum \frac{\delta t}{m R c \phi} = \frac{1}{m \phi} \sum \frac{\delta t}{R c} \quad (19)$$

を求めた。ただし、 m は未定としてある。

次に、腐食電流と腐食速度との次の関係を用いる。すなわち、

$$1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr} = \frac{10^{-3} z F}{3600 \text{ Ma}} = \frac{2.680 \cdot 10^{-2} z}{\text{Ma}} \text{ A/cm}^2 \quad (20)$$

ここで、 Ma は金属（合金）の原子量、 z はイオンとなって溶出した（あるいは酸化物となった）ときの原子価である。SUS 304の場合は、化学組成をFe：74%、Ni：8%、Cr：18%とすれば、これらの加重平均により、

$$\text{Ma} = 55.85 \times 0.74 + 58.71 \times 0.08 + 52.00 \times 0.18 = 55.38 \quad (21)$$

$$z = 2 \times 0.74 + 2 \times 0.08 + 3 \times 0.18 = 2.18 \quad (22)$$

となる。これらを式(20)に代入すると、

$$1 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr} = 1.055 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \quad (23)$$

の関係が得られる。すなわち、

$$1 \text{ A/cm}^2 = 2.633 \cdot 10^{-1} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{sec} \quad (24)$$

秤量して求めた重量減を dW (mg/cm^2) とすれば、式(19)の値は m を除いて定まっているので、

$$\begin{aligned} dW &= 2.633 \cdot 10^{-1} \cdot J \\ &= 2.633 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{1}{m \phi} \sum \frac{\delta t}{R c} \end{aligned} \quad (25)$$

の関係より $m = 1.61$ が求められ、したがって Fig. 14 の縦軸 (= I_c) のスケールも定まった。

次に、0.5 規定の塩酸中で別の SUS 304 試料を腐食させ、 $m = 1.61$ の値を用いて I_c を算出したのが Fig. 14 中の Δ 印でプロットしたデータである。Table 3 に示されたとうり、 Δ を連ねるカーブを時間で積分した値 dW_c と、この試料を秤量して得た重量減 dW_m とは 2.5% 以内の差で良く一致している。

4. 考 察

4.1 試料系の構成

本実験のように、酸液中に浸漬された2枚の試料は、表面積や表面状態を全く同一とすることは現実的に不可能であり、この非対称性に起因して2枚の試料極板の自然電極電位には僅かな差が発生する。したがって励起電圧 E_0 を加えなくても僅かな直流電流 i_d がR3に流れ(Fig. 5参照)、これが E_0 に対する応答電流 i_0 に重畳する。 i_d は、FFT法においては誤差原因の一つとなるが、FRA法においては原理的に誤差要因とならない。⁷⁾

インピーダンス法では通常、1枚の試料電極と白金等の対極、及び塩化銀を用いた照合電極の組合せを用い、試料の照合電極に対する電位をポテンシostatによって一定に保って測定する。^{1), 2), 3)}この方式では本実験のような電流 i_d が存在せず、またインピーダンスも個々の一枚の試料について計測される。しかし、炉内計装という見地から考えれば、照合電極は放射線によって短時間のうちに機能を果たさなくなるであろうし、白金電極も照射下では、非照射下と同じ特性を示すとは必ずしも限らない。

一方、ポテンシostatを使わない本実験の方式では、その様な困難は存在せず、炉内計装には適していると思われる。

4.2 誤差の発生要因

4.2.1 ノイズとその大きさ

ノイズの主要な発生源は、パソコン、DWM等測定機器、及び電源ラインである。機器ノイズは、機器内の電源回路のスイッチングノイズ、及びデジタル回路のクロックパルスであり、いずれも帯域は数10 kHzから数MHzである。

これらは並列接続されたバイパスコンデンサーによってかなり低減されたが、なおDWM②への入力信号において約10mVpp程度残留した。電源ラインからの50Hzノイズは、アンプ、LPFおよびDWM②の入力回路の同相成分除去比がそれぞれ120dBあるので、ほぼ無視しうる程度まで低減された。

4.2.2 ダイナミックレンジと量子化誤差

FFT法では、フルスケール 2^N (Nビット)のダイナミックレンジ(振幅)の中に n 個($n \geq 2$)の周波数の波形から合成された波形を用いる。本実験では $N=12$ である。このとき、電流信号の各周波数成分のダイナミックレンジは高々12ビットの $1/n$ となる。 $n=10$ とすれば $2^{12}/10 = 409.6 < 2^9 = 512$ 、つまり個々の周波数成分については9ビット以下の分解能となる。このとき電流信号のA/D変換に伴う量子化誤差は最小でも $1/409.6 = 0.0024$ 、すなわち0.24%となる。ただし、一回の信号印加時間(=測定時間)は、 n の値によらず最低周波数成分の周期だけですむという利点があり、高速の反応の場合は有利である。⁷⁾

FRA法では、一回の信号印加時間は各々の周波数の周期の和となるが、各周波数がそれぞれ最大12ビットのダイナミックレンジを持ち得るので、量子化誤差はFFT法より通常ほぼ1桁底くなる。また、ダイナミックレンジの大きさとS/N比は正比例するので、FRA法は有利である。

4.2.3 直流的ドリフト

1 mHz 程度の低周波数の信号を用いるとき、1回の計測時間は 10^3 秒以上となる。この期間中、DWM②に入力される電流信号には、前述した i_d のドリフト、及びアンプのゼロ点ドリフトが加わる。これらのドリフトの成分周波数が測定信号のそれに近いとき、誤差が発生する。実験の結果、 i_d のドリフト振幅は極めて微小で無視し得るが、アンプのゼロ点ドリフトは約20mVpp、周期が $10^3 \sim 10^4$ 秒のオーダーであり、誤差発生要因となることが分かった。

4.2.4 回路定数の誤差

Fig.2に示した回路は、現実にはリード線抵抗及びスイッチなどの接触抵抗が含まれている。また、アンプのゲイン($\times 100$)、DWM②の入力アンプのゲインには、公称値からのズレがある。このズレは、応答電流信号の振幅の誤差となる。これらは、ダミーセルによって校正することが可能である。一方、信号S/N比の評価は、以下のようなになる。アンプで増幅され、DWM②へ入力される信号の振幅は周波数とインピーダンスの両者に依存し、0.1~1V程度である。振幅が0.09Vの信号であれば、DWM②の入力レンジとしては0.1Vを選択するのが信号のA/D変換精度(量子化誤差)の見地からはもっともよい。しかし、信号に重なるノイズ振幅が~10mVであるので、結局S/N比は~10(~20dB)となる。また信号振幅が~1Vppであって、これをフルスケール1Vのレンジに入力する場合は、FRA法ではS/N比は~100(~40dB)と向上するが、FFT法で $n=10$ であれば、やはり各々の周波数についてのS/N比は~10となる。

4.2.5 位相のシフト

LPF及びアンプによる信号波形の位相のシフトは、FFT法、FRA法が共に測定対象のインピーダンスによる位相のシフトを情報のひとつとして抽出する方法なので、一般に誤差要因となる。しかし、本実験においては無視できる。

その理由は、

- a) FFT法においては、入力電圧と応答電流の何れも同一のLPF及びアンプを通してサンプリングした信号についてフーリエ変換した。したがって、測定インピーダンスによるもの以外の位相のシフトは相殺され原理的に解析結果には現れない。
- b) FRA法においては、測定回路の機器による位相のシフトは相殺できない。しかし、本実験においては、それらはごく僅かで無視し得る程度であった。もし無視し得ない程度であっても、ダミーセルによって解析結果を校正することが可能である。

4.3 金属試料の腐食

Fig. 9 のデータが円弧から不規則にバラついているのは、前述した計測誤差による。電解研磨した試料の R_c が増大した傾向がみられるのは、表面が平滑化したことにより溶液と接する実効表面積が減少したことが、清浄な表面が露出して反応速度が増大した効果を上回ったものと思われる。Fig. 9 と Fig. 10 の結果を比較して、同一の試料を長時間浸漬後 R_c の値がほぼ 2 倍に増大したのは、安定な不動態皮膜が形成され、溶出 (= 腐食) 速度が低下したことを意味する。

644 時間以上浸漬した試料の軌跡が半円でなく偏平な円弧に変化したのは、界面の構造が Fig. 2 に示した単純なモデルで表現し尽くされない構造に変化したためであろう。この偏平化という現象は、他の試料-溶液系においても観察されており、原因はよく解明されていない。しかし、界面インピーダンスが Fig. 2 に示した R と C の 1 組の並列ではなく、何組かの R と C の並列回路が直列に結び付いたモデルを考えると、軌跡は横軸方向に並んだ小さな複数の半円の合成として偏平化した円弧となる。このことは、界面 (不動態皮膜ないしは酸化膜) 相が、厚み方向に何層か性質の異なる層に発達したことに対応する。¹⁾ しかし、仮にその様な複層構造でも、偏平な円弧から求められた R_c はそれら各層ごとの反応抵抗の和として現れた値であるから、層全体の反応抵抗 (= 腐食抵抗) と考えられる。

Fig. 11 に示したチタンの反応についても F F T 法は誤差が大きい。チタンは硝酸溶液に浸漬されたとき両極板間の自然電位の差が約 10 mV と大きく、これによる R_3 を流れる直流電流の揺動が、低周波側での計測誤差を特に大きくしたと思われる。F R A 法のデータはほぼ円弧に乗るが、 R_c の値は SUS 304 の場合と同様、浸漬時間と共に増大し、かつ円弧も偏平化している。Fig. 12 にみられるように、チタンの 1000 時間以上の浸漬による R_c の顕著な増大は、不動態を越えて、反応抵抗の大きな薄い酸化膜が硝酸のような強い酸化性の酸によって形成されたと解釈できよう。酸化膜においては、反応に与える荷電粒子の移動は不動態皮膜中より遅滞する。時間と共に R_c が増大する現象 Fig. 13 にみられる硝酸-ジルコニウムの系でも同様であり、硝酸によって酸化性の強いチタンやジルコニウムが表面に不動態皮膜以上に安定な酸化膜を作ったと思われる。

Fig. 14 の結果において、SUS 304 - 1 規定塩酸の系で求めた m の値が、同じく 0.5 規定の系のインピーダンス計測値に適用されて誤差 2.5 % 以内で腐食による重量減量を算出したことは、 m が試料-腐食液系において、酸化反応のアノード、カソード両反応の種類によってのみ決められ、反応速度には無関係であることを示唆する。これは、 m の値が以下の 2 因子から決定されるからである。

① アノード、カソード反応の種類、関与する荷電粒子の電荷。

および、

② 金属-金属イオン間の距離のあるところに、 $M \rightarrow M^{z+}$ の反応の活性化エネルギーの頂点が存在するが、この位置を表す対称因子 α 。

春山らの解析によれば、³⁾ 腐食系を構成する反応を



としたとき、反応(26)、(27)における対称因子をそれぞれ α_1 、 α_2 とすれば、

$$m = (1 - \alpha_1) n_1 + \alpha_2 n_2 \quad (28)$$

となる。

n_1 、 n_2 は、反応系の速度、濃度などによらず一定であり、 α_1 、 α_2 は活性化エネルギー障壁の頂点の位置としてほぼ0.5であり、他の条件にあまり影響されない。

4.4 腐食電流 I_c と重量変化との関係

4.4.1 溶出の場合

原子量 Ma 、イオン価 z 、密度 ρ の金属が腐食により溶解していく速度を、電流 I_c 、重量減少速度、および厚み減少速度の3点から見たときの相互関係を定式化すると以下のようなになる。ただし、単位をそれぞれ、 I_c : A/cm²、mg/cm²·day (= mdd)、mm/year (= mpy) とする。

$$\textcircled{1} \quad 1 \text{ mpy} = 0.1 \cdot \rho \text{ g/cm}^2 \cdot \text{year}$$

$$= 2.74 \cdot 10^{-1} \cdot \rho \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$$

$$\therefore 1 \text{ mpy} = 27.40 \cdot \rho \text{ mdd} \quad (29)$$

② 溶出速度が $1 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ である反応は、そこに関与している電荷の移動量からみれば、

$$1 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} = \frac{Fz}{Ma} \text{ Coulomb/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mol} \quad (30)$$

となる。したがって、

$$1 \text{ mdd} = 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}$$

$$= \{ 10^{-5} / (24 \cdot 3600) \} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

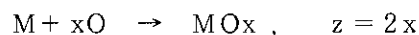
$$= 1.157 \cdot 10^{-10} \frac{Fz}{Ma} \text{ A/cm}^2$$

$$= 1.117 \cdot 10^{-5} (z/Ma) \text{ A/cm}^2$$

$$\therefore 1 \text{ mdd} = 1.117 \cdot 10^{-5} (z/Ma) \text{ A/cm}^2 \quad (31)$$

4.4.2 酸化皮膜が生成する場合

金属1モルにつき x モルの酸素が反応して酸化膜を表面に形成したとする。このとき、金属試料は重量が増加する。Mを金属、Oを酸素として、



であるから、金属1モル当りの反応電荷量は $2x$ Fクーロン、1モルの金属が酸化したときの重量

増加は、酸素の原子量を M_{ox} として xM_{ox} したがって、重量増加速度は、

$$\begin{aligned} 1 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day} &= 1.157 \cdot 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \\ &= \frac{1.157 \cdot 10^{-10}}{x M_{ox}} z F \text{ A/cm}^2 \end{aligned} \quad (32)$$

ジルカロイの酸化の場合、 $M_{ox} = 16$ 、 $x = 2$ 、 $z = 4$ を代入すると、

$$\therefore 1 \text{ mdd} = 1.396 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \quad (33)$$

4.5 SUS 304, Ti, Zr の腐食速度の推定

Table 2 に示すように、算出された不動態（維持）電流 I_c は極めて小さい。ステンレスの硫酸中の不動態電流は一般に $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{A/cm}^2$ のオーダーであり、春山のインピーダンス法での測定例では $0.02 \mu\text{A/cm}^2$ も測定されている。¹⁵⁾ それらの値と比較すると本実験の I_c は数分の 1 とやや小さいが、これは材質や組織、溶存酸素濃度などへの依存性を考えると、緻密な不動態皮膜として十分妥当な値と思われる。

チタンの I_c については、硝酸中での測定例は従来の文献中には見あたらない。硝酸中での純チタンの腐食速度（厚み変化）の計測例によれば、 I_c への換算結果も添えて示すと、

- a) 5%硝酸中, 35℃: $0.0020 \text{ mpy} = 0.23 \mu\text{A/cm}^2$ ¹⁶⁾
- b) 10%硝酸中, 室温: $0.0 \sim 0.000116 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ ¹⁷⁾ $= 0.0 \sim 0.258 \mu\text{A/cm}^2$

本実験では硝酸濃度は 1 規定 = 6.3% であり、Table 2 中の $10^{-2} \sim 10^{-3} \mu\text{A/cm}^2$ オーダーの値は、上記 b) の場合では腐食が全く計測にかからなかったケースもあることを考慮すれば、妥当な値と思われる。

ジルコニウムでは、10%硝酸中 35℃ の反応で

$$\begin{aligned} 0.01 \times 10^{-3} \text{ inch/year} &= 0.000245 \text{ mpy} \\ &= 0.0214 \mu\text{A/cm}^2 \end{aligned}$$

の値が報告されている。¹⁸⁾ 本実験の値はこれより 1/10 から 1/30 であるが、組織及び微量不純物がこうした微小速度の反応には大きく影響するので、本実験の値は必ずしも低すぎると判断されることはない。Bacarella と Sutton は、高温水中でのジルカロイ-2 の 3 乗則域での酸化速度を求めるために、206 ~ 295℃ において、アナログ的電気化学法によって I_c を測定した。¹⁹⁾ そのデータ及び他の研究者の 88℃ での I_c 計測データとを重量増加速度に換算し、300 ~ 600℃ の重量増加測定データとともにアレニウス・プロットして比較した。その結果、電気化学計測によるデータは重量測定データとともに同一の直線に乗ることを見いだした。この報告で得られた関係を外挿して、25℃ における I_c を算出すると、

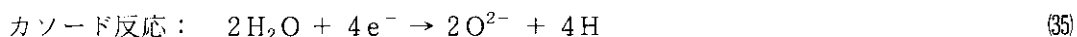
$$\begin{aligned} I_c &= 5.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{A/cm}^2 \text{ at } t = 8000 \text{ sec. } (= 2.22 \text{ hr.}) \\ I_c &= 1.5 \cdot 10^{-4} \mu\text{A/cm}^2 \text{ at } t = 1800000 \text{ sec. } (= 500 \text{ hr.}) \end{aligned}$$

となる。これは、本実験の結果にかなり近い値である。

4.6 ジルカロイの炉内測定への課題

4.6.1 ジルカロイの酸化膜のインピーダンスの推定

ジルカロイの表面酸化皮膜は、インピーダンスモデルの立場からは第一次近似として Fig. 15 のようにモデル化される。酸化が 3 乗則域にあるときは、酸化膜全体が保護性があるので、Fig. 15-A のモデルがそのまま当てはまる。遷移点を過ぎて 1 次則域に入った場合は、Fig. 15-B に示すように金属相に密着した 0.1 から 1 μm オーダーの厚みの保護性の内層と、その外側の非保護性の厚い酸化膜の 2 層に分かれる。²⁰⁾ 室温にて酸性液中でインピーダンスを計測した報告によれば、抵抗として実測されるのはこの内層であり、このことは保護性を持った内層が腐食抵抗 R_c として機能するとするモデルを支持する。²¹⁾ したがって、1 次則域に入った酸化膜のインピーダンスモデルは Fig. 15-B のようになる。ここで



であるので、 $z (= n_1 = n_2) = 4$ 、 $\alpha (= \alpha_1 = \alpha_2) = 0.5$ と仮定すれば、式(28)より $m = 4$ である。

このとき、表面積 1 cm^2 当りの R_c の値は以下のように算出される。ただし、温度は 570 K とする。

高温高圧水中でのジルカロイの酸化に伴う重量増加 dw を表す代表的な経験式は、

$$dw = 5.07 \cdot 10^{13} \exp(-32289/RT) \cdot t \quad (36)$$

$$dw = dw_t + 2.21 \cdot 10^9 \exp(-28200/RT) \cdot (t - t_t) \quad (37)$$

$$t_t = 6.50 \cdot 10^{11} \exp(-0.035 \cdot T) \quad (38)$$

$$dw_t = \{ 5.07 \cdot 10^3 \exp(-32289/RT) \cdot t_t \}^{1/3} \quad (39)$$

ここで、 $R = 1.987$ 、 $T = \text{Kelvin}$ 、 $dw = \text{mg}/\text{dm}^2$ 、 $t : \text{day}$ 、 $t_t : \text{transition time}(\text{day})$ 、 $dw_t : dw \text{ at } t_t$ である。²²⁾

$T = 570 \text{ K}$ では、 $t_t = 1408 \text{ days}$ となる。

これらの関係から求めた重量増加速度 $d\dot{w}$ および式(33)を用いて算出した対応する I_c の値は、以下のようなになる。

$$\begin{aligned} 100 \text{ days} : d\dot{w} &= 0.0427 \text{ mdd} \\ &= 0.0596 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
 1408 \text{ days} : \dot{w} &= 7.33 \cdot 10^{-3} \text{ mdd} \\
 &= 0.0102 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{41}$$

$$\begin{aligned}
 1500 \text{ days} : \dot{w} &= 3.40 \cdot 10^{-2} \text{ mdd} \\
 &= 0.0475 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{42}$$

これらに相当する R_c を求めると、 $m=4$ 、および式(7)を用いて、

$$\phi = 96485 / (8.314 \cdot 570) = 20.4,$$

$$100 \text{ days} : R_c = 1 / (4 \cdot 5.96 \cdot 10^{-8} \cdot 20.4) \tag{43}$$

$$= 2.06 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \tag{44}$$

$$1408 \text{ days} : R_c = 1.67 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \tag{45}$$

$$1500 \text{ days} : R_c = 2.58 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \tag{46}$$

次に、 C_d の値は $0.05 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度であることを用いて²¹⁾、以上の R_c の推定値より、インピーダンス軌跡を求めるために必要な信号周波数を見積る。ここで円弧の頂点の周波数は、 $f_m = 1/2\pi R_c \cdot C_d$ (Hz) であるので、

$$100 \text{ days} : f_m = 17.4$$

$$1408 \text{ days} : f_m = 2.15$$

$$1500 \text{ days} : f_m = 13.9 \quad \text{となる。}$$

測定に要する周波数 f の範囲として $0.1 \cdot f_m \sim 10 \cdot f_m$ を選べば、 $0.215 \leq f \leq 139$ (Hz) となる。

したがって、本実験の例に比較して測定波形の1周期は2桁以上短縮し、測定能率は2桁以上向上する。これによりデータを繰り返し測定し平均化してノイズを大幅に減らすことが可能である。

また、 R_s の値は、極板面積が 1 cm^2 、極板間隔が 1 cm 、冷却水の比抵抗を $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ とすれば、 $1 \text{ M}\Omega$ 、つまり R_c の $0.2 \sim 1.7$ 倍と見積られる。これは、Fig.2 の R3 の両端電圧を計測したデータ (= $R_s + 2 \cdot R_c$) に占める R_c の値の比率が $40 \sim 80 \%$ であることを意味する。すなわち、FFT法で考察したように、 R_c を反映した信号のダイナミックレンジはもっと小さい場合フルスケールの 40% である。しかし、測定時間が短いので、4.2.3項で論じた直流的ドリフトによる誤差は回避できるであろう。より周波数の高いノイズに関しては、測定時間の短い利点を生かして繰り返し測定し平均化処理をすることが可能である。

1回の測定において、 $0.2 \leq f \leq 140 \text{ Hz}$ の範囲で20周波数、各々10回繰り返し測定するのに要する時間は高々200秒程度であり、シグナルアベレージャーを用いればCPUへの転送、CPUがデータをディスクに納める時間を加えても、1回の全測定時間は40分程度に収まってしまう。これはジルカロイの酸化速度に比較して十分に小さい。したがって、仮に1時間間隔という高頻度の計測でも、残された20分はCPUがデータを解析し、演算結果を出力する時間として十分である。

4.6.2 腐食電流と重量変化との相関

Indigらは、PWR環境におけるステンレスの腐食速度を求めるために電気化学的方法で I_c を測定し、実際に秤量して得た重量変化と比較したところ、 I_c による値が10倍以上も大きいという結果を得た。²³⁾この原因は、ステンレスの表面酸化皮膜が高温水中に添加された水素によって水素電極として動作し、水素化電流を I_c として測定したことにあった。しかし、Bacarellaらの結果から、ジルカロイの場合は酸化皮膜が絶縁性が高くかつ自然電極電位が水素電極電位から大きくズレているので、炉内環境にあってもこの様な不一致はないと考えられる。いずれにせよ、インピーダンス法を適用するには電極における他の競合反応をよく吟味してかかる必要がある。²⁴⁾

4.6.3 計装上の問題

試験炉中でジルカロイの水側腐食をテストするためのキャプセル(ないしはループ)においては、通常の炉内照射技術のほかに、以下のAおよびBに示した課題が予想される。Fig. 16にキャプセルの構造の概念図を示した。

A. 電極保持具

B. リード線の絶縁

ジルカロイ試料電極を保持し、それらの相対的空間的位置関係を保つ保持具(スペーサー)には、絶縁性と長時間の照射及び高温高压水に耐えることが要求される。通常の酸化セラミックは高温高压水に侵されるが、西独のDegussa社の特殊なジルコニアセラミックは耐性があり、使用条件を満足するであろう。

リード線のキャプセル壁からの絶縁材については要求はより複雑である。この材質には、耐高温高压水性と同時に、金属パッキングとの間ないしはそれ自身を通しての冷却水のリークが生じないような平滑な表面と密度の高さが要求される。

4.6.4 信号伝達・生成・処理上の問題

計測回路の基本的パターンはFig. 2に示したとうりであるが、シグナルアベレージャーが加わることがある。ここで、CPUとシグナルアベレージャーは炉外に、DWMとアンプ、LPFは炉内に置かれる。炉内と炉外の機器は、GP-IB仕様の光モデムを通して光ケーブルによってノイズフリーで結合することが容易に可能である。炉内機器の放射線からの保護対策、機器と試料間のリード線に加わるノイズへの対策が、従来の試験燃料計装経験に立脚して立てられることが必要である。

5. 結 論

水溶液中で腐食する金属の界面インピーダンスをデジタル的に計測するシステムをパソコンとデジタルウェーブメモリとを用いて作り、FFT法およびFRA法によってSUS 304, チタン, ジルコニウムの酸水溶液中腐食に適用し、腐食速度を算出した。その結果、

- 1) FFT法よりFRA法が誤差が少なく、特にこの傾向はmHz以下の低周波数領域で顕著である。
- 2) 容量と抵抗の並列接続の単純なインピーダンスモデルで腐食反応がよく表現でき、このモデルに基づいて求めたデータによって安定な不動態の極微小な腐食電流を推定することができた。
- 3) ステンレスと塩酸水溶液の系において、秤量して求めた腐食による重量減とインピーダンス計測から算出した重量減とを比較した結果、両者は2.5%以内で一致した。すなわち、試料と水溶液の種類が同一の系ならば、あるひとつの系で秤量によって求めた重量変化とそのインピーダンスデータとの一定の関係を用いて、他の同一種の試料の腐食速度や重量変化をインピーダンス計測のみから求めることが可能である。これは腐食速度のオンライン・センシングの可能性を示すものである。

参考文献

- 1) 杉本克久, 沢田可信「電極インピーダンス法による腐食の研究」
Boshoku Gijutsu 24, 669-685(1975)
- 2) 原信義, 杉本克久, 沢田可信「不働態および過不働態における18-8ステンレス鋼のインピーダンス軌跡」
日本金属学会誌 40, 1304-1310(1976)
- 3) 春山志郎, 水流徹, 阿南正治「腐食している電極の交流インピーダンス」
Boshoku Gijutsu 27, 449-456(1978)
- 4) MacDonald D. D. and McKubre M. C. H. : Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science, ASTM STP 727, 110-149(1981)
- 5) Epelboin I., Gabrielli C., Keddam M. and Takenouti H. : Alternating Current Impedance Measurements Applied to Corrosion Studies and Corrosion - Rate Determination, ASTM STP 727, 150-166(1981)
- 6) 杉本克久, 結城正弘「電極インピーダンス法の基礎と金属のアノード溶解機構解析への応用」日本金属学会会報 23, 19-29(1984)
- 7) 水流徹, 春山志郎「交流インピーダンス測定法の選択…FRAとFFT…」
Boshoku Gijutsu 35, 296-301(1986)
- 8) Osaka T. and Naoi K. : Application of On-line Impedance Measurement Using Fast Fourier Transform to Electrochemical Systems, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 36-40(1982)
- 9) 逢坂哲弥, 直井勝彦, 吉田忠「FFTを利用した電極インピーダンスの周波数分散測定法」電気化学 50, 376-381(1982)
- 10) 水流徹, 春山志郎「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」
Boshoku Gijutsu 33, 579-582(1984)
- 11) 千葉憲昭「OS-9活用テクノロジー: コマンドと内部構造; ソフトウェア開発ツール」
雑誌マイコンピュータ(CQ出版社) No. 21 2-92(1986)
- 12) 岡村迪夫「ラボラトリー・オートメーションにおけるIEEE-IBの役割」
Boshoku Gijutsu 34, 406-413(1985)
- 13) 正村克身「腐食測定におけるLAについて」
Boshoku Gijutsu 34, 456-460(1985)
- 14) RSS1120-09(REX-1120. OS-9 Level.2) GPIB CONTROL PROGRAM ユーザーズ・マニュアル, ラトックシステム株式会社(1985)
- 15) 水流徹, 春山志郎「交流インピーダンスによる腐食モニター製作と均一腐食への適用」
Boshoku Gijutsu 27, 573-579(1978)
- 16) 高倉 工業化学 64, 1179(1961)
- 17) Wilska Acta Chem. Scand., 8, 1796(1954)
- 18) Miller G.L. : "Zirconium", p.204, Academic Press, N.Y. (1954)

- 19) Bacarella A. L. and Sutton A. L. : Electrochemical Measurements on Zirconium and Zircaloy -2 at Elevated Temperatures, J. Electrochem. Soc., 112, 546-553(1965)
- 20) Cox B. : Oxidation of Zirconium and Its Alloys, in Advances in Corrosion Science and Technology, vol. 5, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press N. Y. (1976)
- 21) Rosecrans P. M. : Application of Alternating -Current Impedance Measurements to Characterize Zirconium Alloy Oxidation Films, ASTM STP 824, 531-553(1984)
- 22) Gazarolli F., Jorde D. and Manzel R. : Review of PWR Fuel Rod Waterside Corrosion Behavior, EPRI-NP-1472(1980)
- 23) Indig M. E. and Groot C. : Some Limitations of the Linear Polarization Techniques in Evaluating Corrosion Behavior", Corrosion 25, 455-461 (1969)
- 24) 藤井哲雄「高温水腐食の電気化学的研究法」
Boshoku Gijutsu 23, 257-265(1974)

Table 1 Comparison of Cd, Rc and Rs values, as components of dummy cell impedance, measured directly by analog-bridge, by FFT method and by FRA method. (See Figs.5,7,8)

1 - 1. (See Fig.7)

	Measured directly <1>	Measured by FFT method<2>	Ratio<2>/<1> or difference<2>-<1>	R3
Cd	1.0 μ F	0.98 μ F	0.98	10.0
Rc	19.9 k Ω	19.6 k Ω	- 0.3 k Ω	k Ω
Rs	226 Ω	222 Ω	- 4 Ω	

1 - 2. (See Fig.8)

Fig. No.		Measured directly <1>	Measured by FFT method<2>	Ratio<2>/<1> or difference<2>-<1>	R3
A	Cd	1000 μ F	990 μ F	0.99	99.0
	Rc	100.1 Ω	107 Ω	7 Ω	Ω
	Rs	0 Ω	8 Ω	8 Ω	
C	Cd	1000 μ F	990 μ F	0.99	99.0
	Rc	998.0 Ω	1070 Ω	72 Ω	Ω
	Rs	0 Ω	8 Ω	8 Ω	
B	Cd	1000 μ F	940 μ F	0.94	10.0
	Rc	10.01 k Ω	10.74 k Ω	730 k Ω	k Ω
	Rs	0 Ω	0 Ω	0 Ω	
D	Cd	1000 μ F	935 μ F	0.935	10.0
	Rc	100.0 k Ω	100.0 k Ω	0 k Ω	k Ω
	Rs	0 Ω	0 Ω	0 Ω	

Table 2 Estimated Values of R_c , C_d and I_c for Passivated SUS304, Ti and Zr
 [$I_c=1/mR_c\Phi$, $\Phi=38.94$, m is assumed as 1.60 for SUS304, 4.0 for Ti and Zr]

	$R_c(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_d(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$I_c(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	Comment
SUS304	$1.6 \cdot 10^6$	50	$1.1 \cdot 10^{-2}$	Fig. 9, as rolled
	$2.0 \cdot 10^6$	26	$8.6 \cdot 10^{-3}$	Fig. 9, electro-polished
	$3.1 \cdot 10^6$	23	$5.5 \cdot 10^{-3}$	Fig. 10, 20hr. 10min.
	$3.7 \cdot 10^6$	38	$4.6 \cdot 10^{-3}$	Fig. 10, ≥ 644 hr.
Ti	$5.9 \cdot 10^5$	41	$1.5 \cdot 10^{-2}$	Fig. 11, 1 hr.
	$7.1 \cdot 10^5$	39	$1.2_6 \cdot 10^{-2}$	Fig. 11, 180 hr.
	$7.3 \cdot 10^5$	54	$1.1_7 \cdot 10^{-2}$	Fig. 11, 226~230 hr.
	$3.1 \cdot 10^6$	79	$2.8 \cdot 10^{-3}$	Fig. 12, ≥ 1070 hr.
Zr	$5.5 \cdot 10^6$	14	$1.6 \cdot 10^{-3}$	Fig. 13, 2 hr.
	$11.2 \cdot 10^6$	14	$7.6 \cdot 10^{-4}$	Fig. 13, 530~554 hr.

Table 3 Comparison of Weight Loss of SUS304 Corroded in HCl Solution at 25°C with Exposed Surface Area of 1.0 cm²

Table 3-A: results in 1N. HCl,

Table 3-B: comparison of measured and calculated weight losses of SUS304 corroded in 0.5N. HCl.
 Calculation assumes $m=1.61$, which has been obtained through the results in Table 3-A.

3-A.

Specimen No.	Measured weight Loss (mg)	Average (mg)
1	18.43	18.82
2	19.21	

3-B.

Specimen No.	Measured weight Loss dW_m (mg)	Average weight loss dW_a (mg)	Calculated weight loss dW_c (mg)	Ratio (%) dW_a/dW_c
3	19.86	25.02	25.65	97.6
4	30.18			

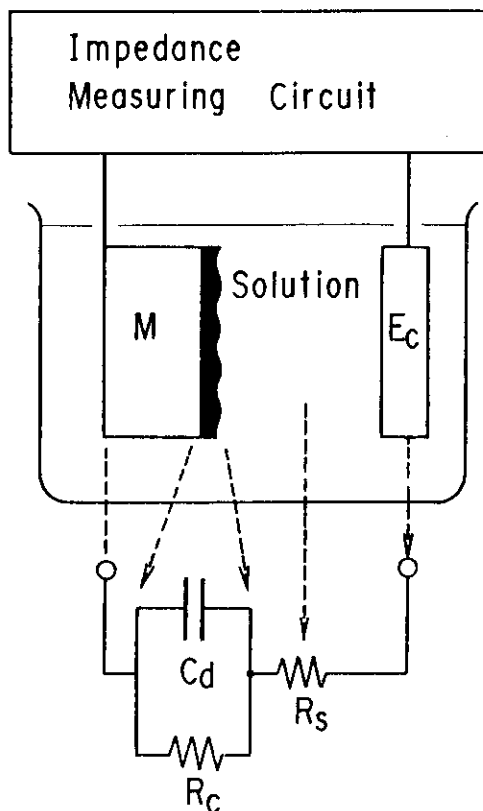


Fig.1 Impedance model of corroding metal M immersed in electrolytic solution, where E_c is counter electrode, C_d is double layer capacity, R_c corrosion resistance, and R_s solution resistance.

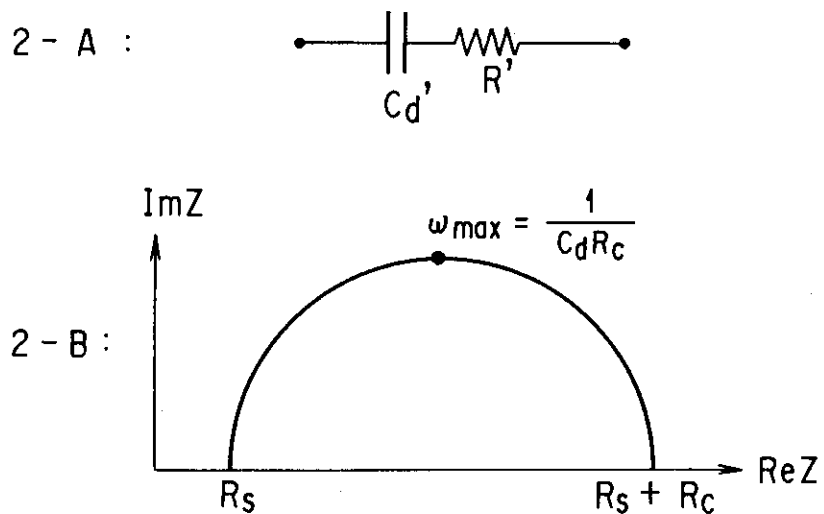


Fig.2 Equivalent circuit of impedance model and its Cole-Cole figure of complex impedance Z

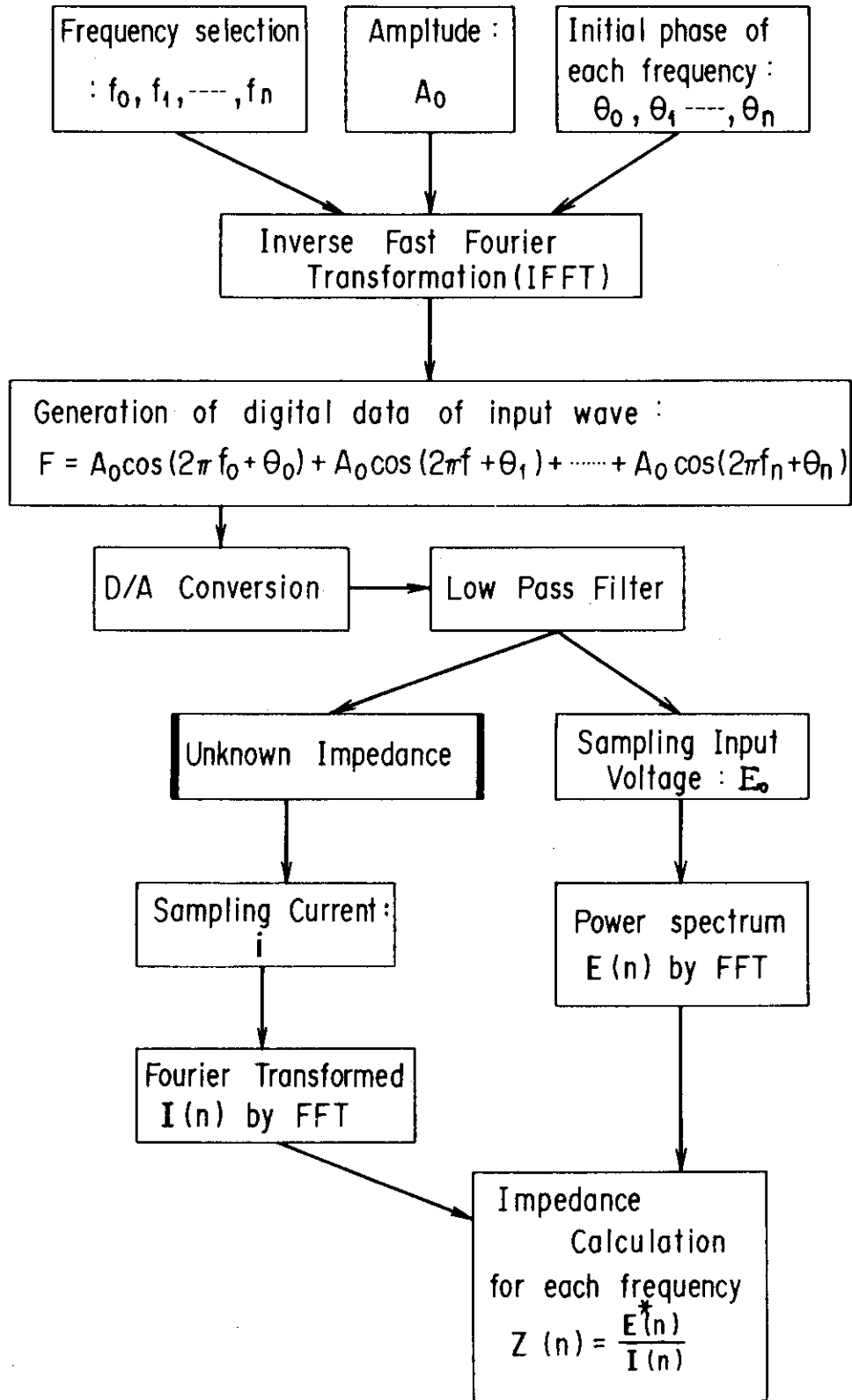


Fig.3 Algorithm of impedance measurement by Fast Fourier Transformation method

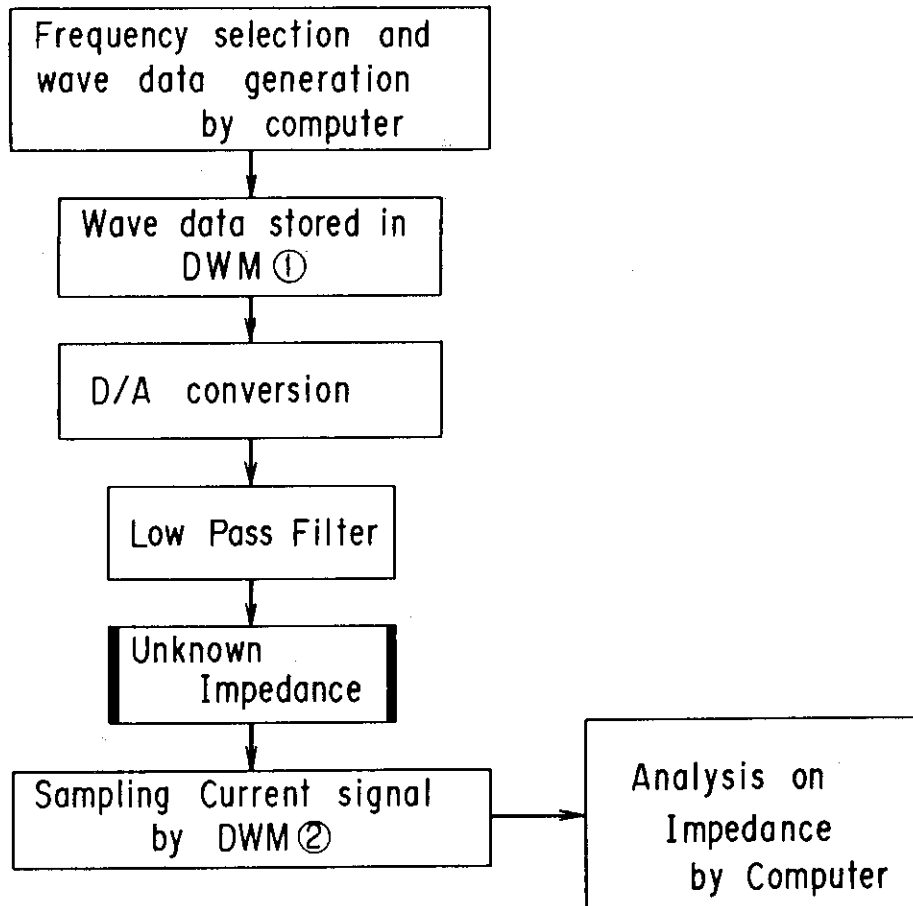
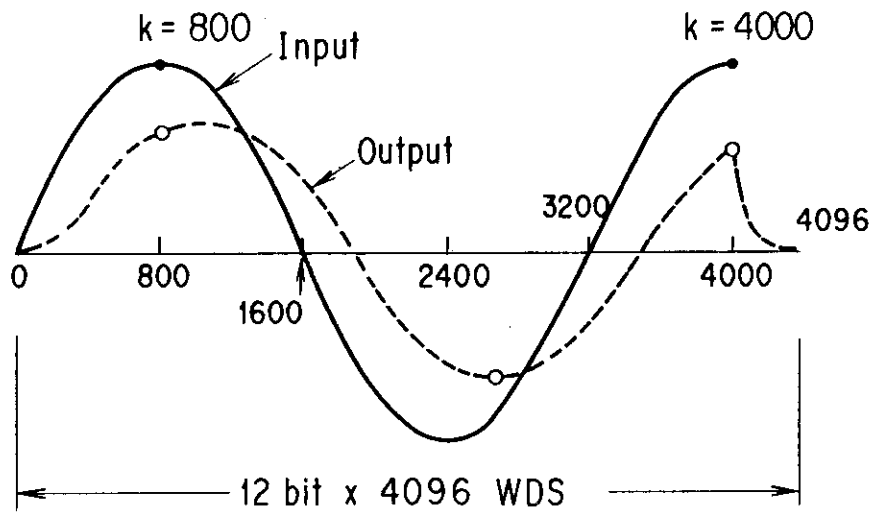


Fig.4 Memory addresses of In /Output data in digital wave memories, and procedure of signal generation and sampling by Frequency Response Analysis method.

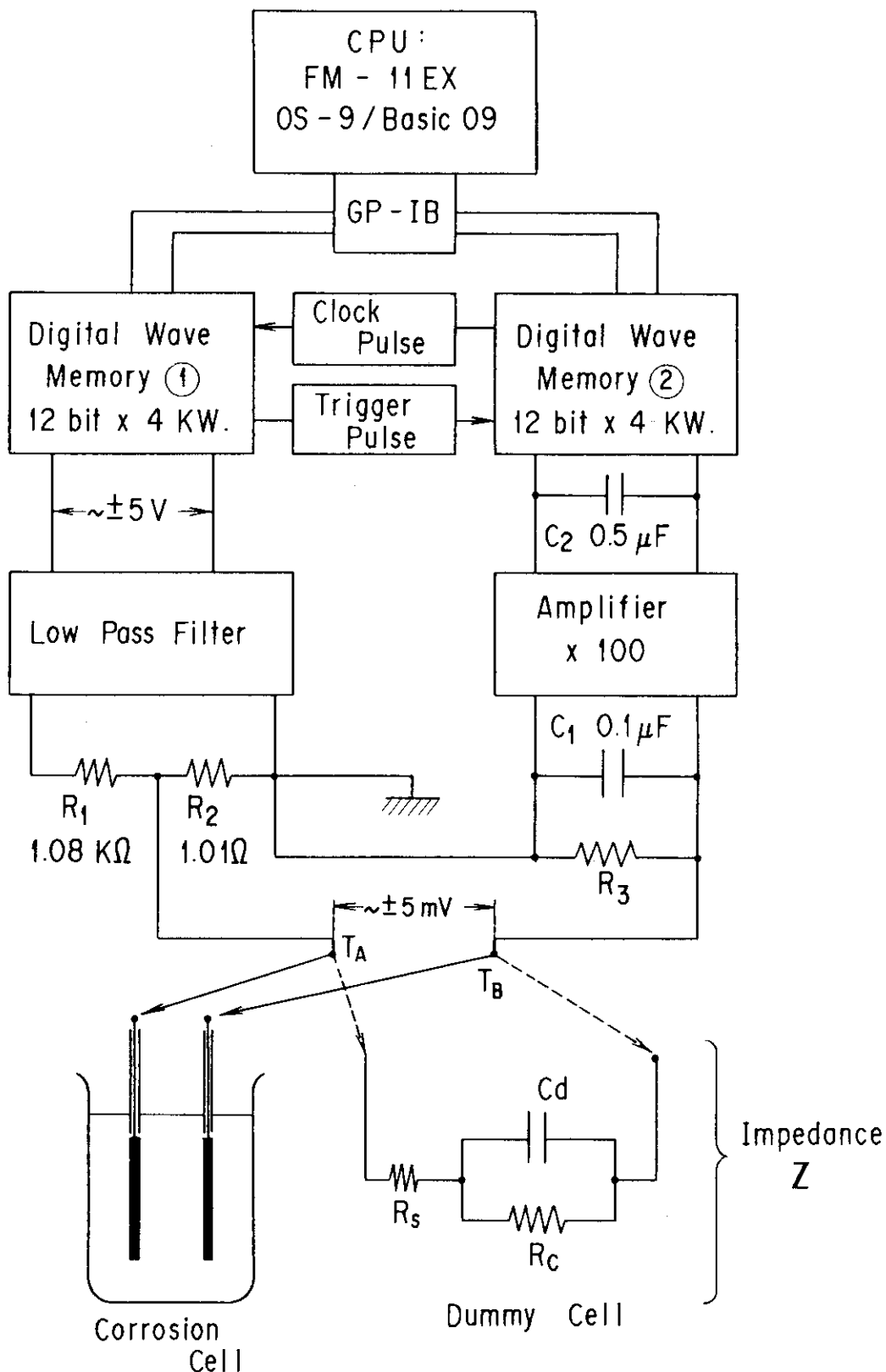


Fig.5 Block diagram of measuring circuit for FFT and FRA methods.

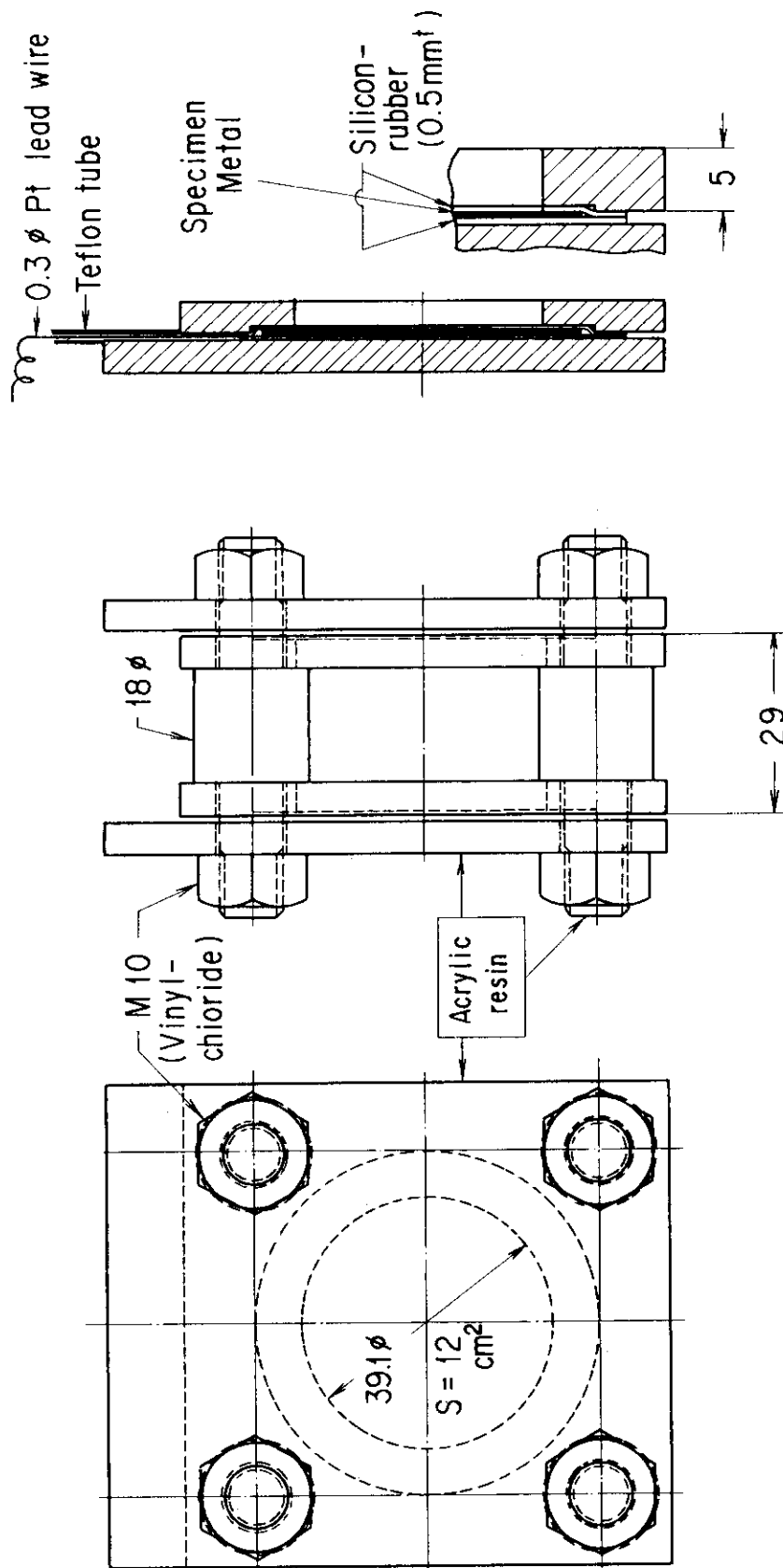


Fig.6 Size and structure of corrosion cell

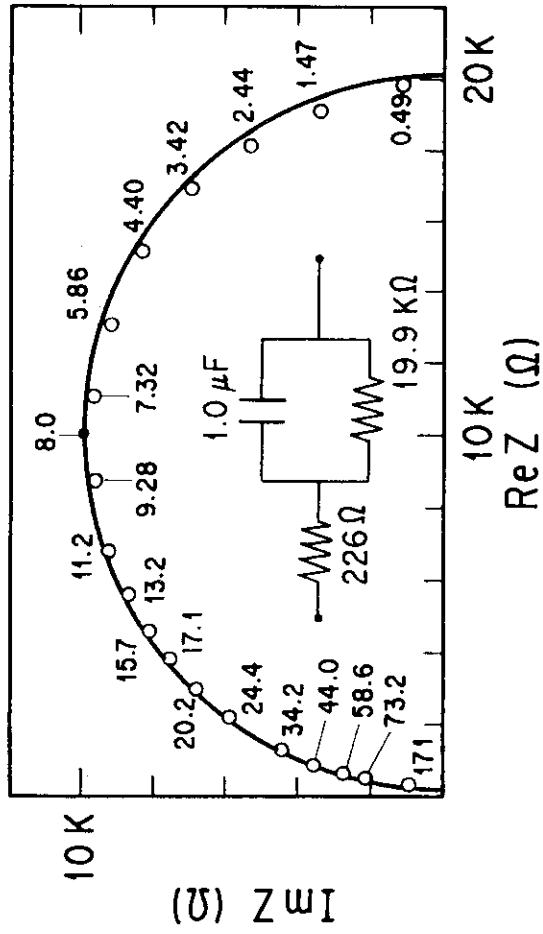


Fig.7 Cole-Cole plot of impedance of dummy cell measured by FFT method.

○ : measured data, half-circle : theoretical curve.

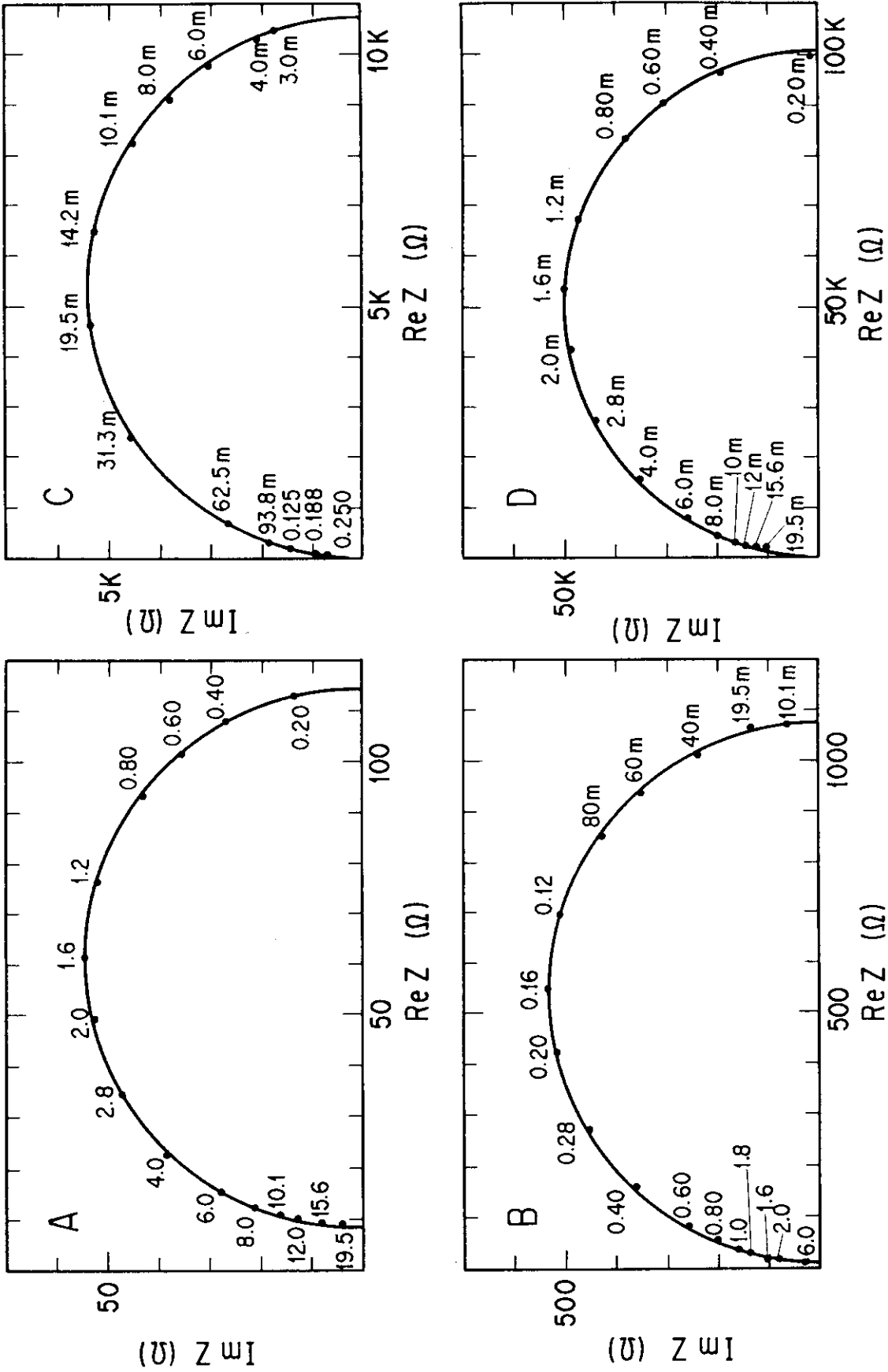


Fig.8 Cole-Cole plot of impedance of dummy cell measured by FRA method.

Numbers in the figures indicate frequency in Hz for Figs.A and B, and in kHz for Figs.C and D.

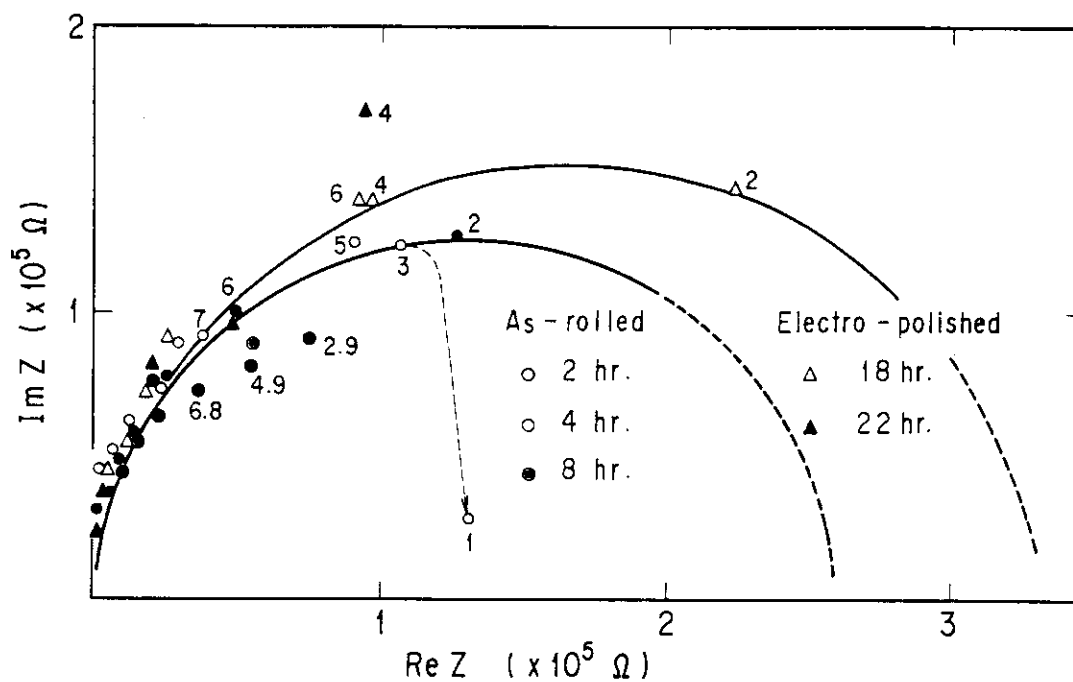


Fig.9 Impedance figure obtained by FFT method with SUS304 passivated in 1N. H₂SO₄ solution at 25°C. Numbers in the figure indicate frequency in kHz.

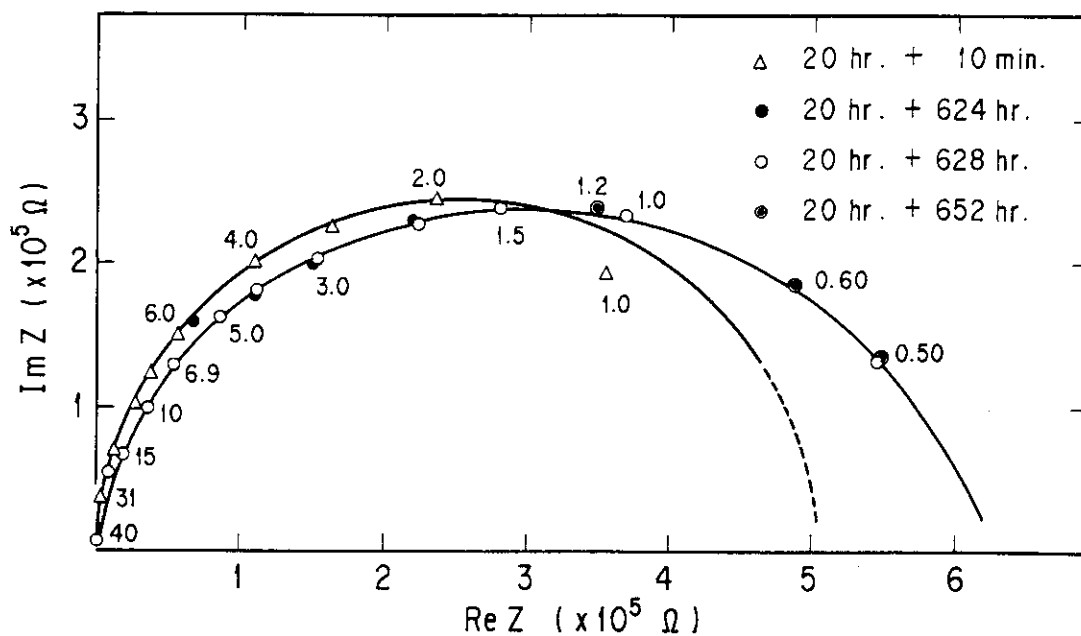


Fig.10 Impedance figure obtained by FRA method with SUS304 passivated in 1N. H₂SO₄ solution at 25°C. Numbers in the figure indicate frequency in kHz.

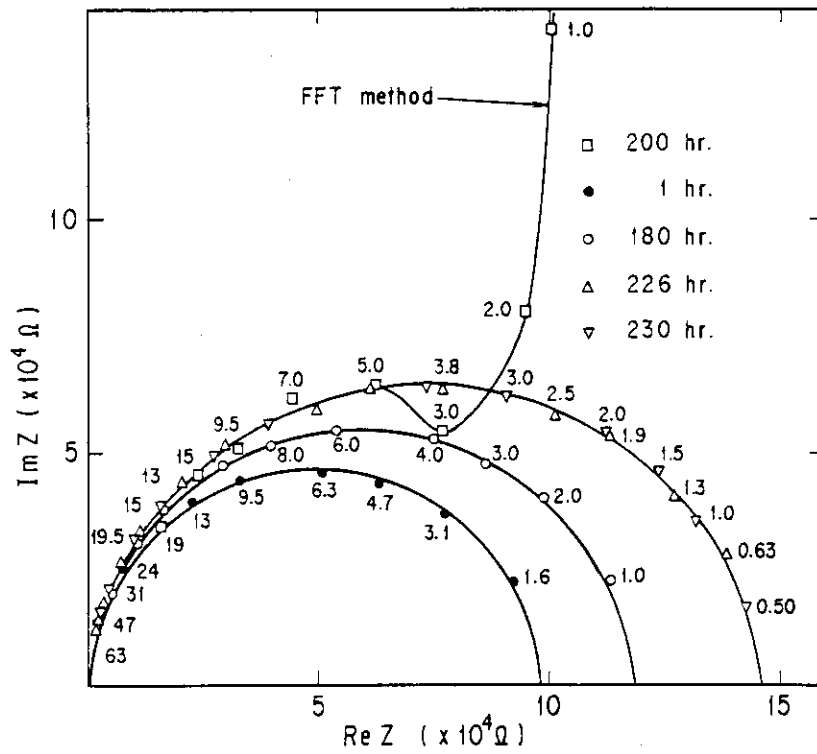


Fig.11 Impedance figure obtained by FRA method with Ti passivated in 1N.HNO₃ solution at 25°C. Numbers in the figure indicate frequency in mHz.

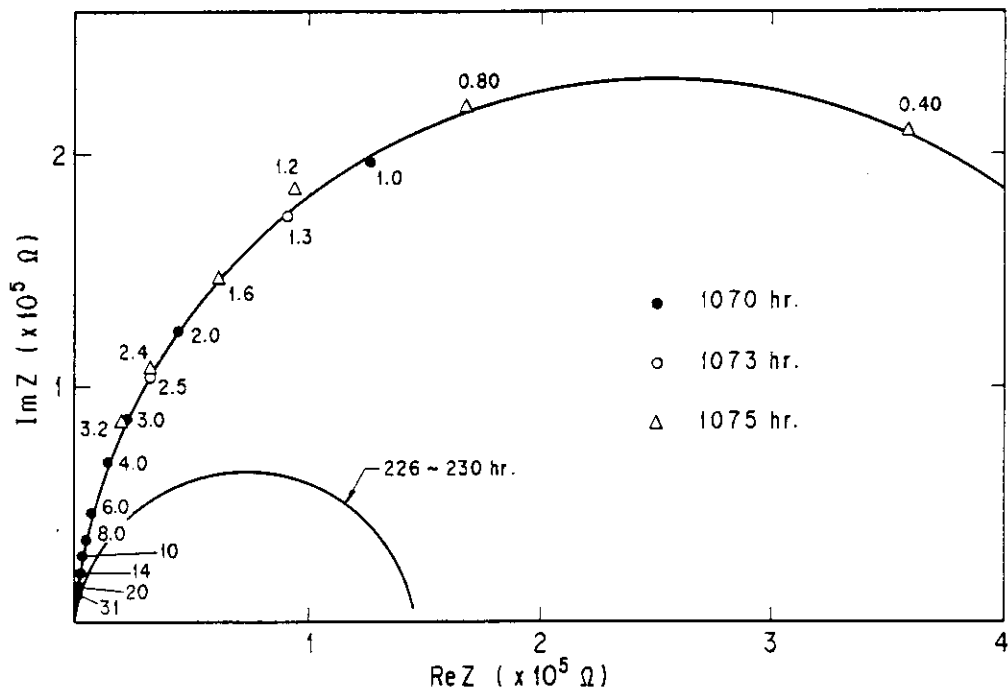


Fig.12 Impedance figure obtained by FRA method with Ti passivated in 1N.HNO₃ solution at 25°C. Numbers in the figure indicate frequency in mHz.

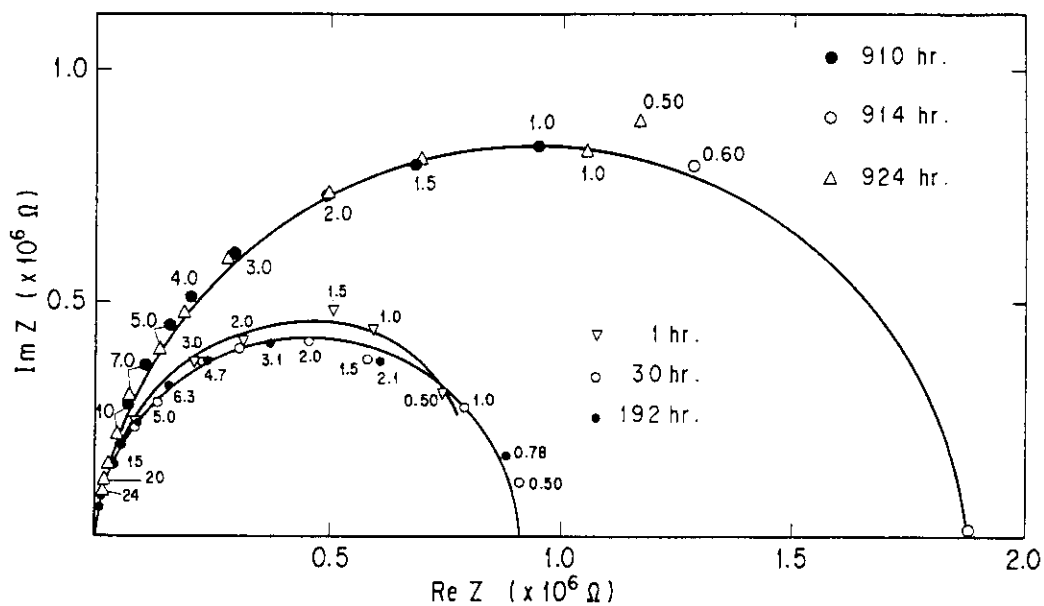


Fig.13 Impedance figure obtained by FRA method with Zr passivated in 1N. HNO₃ solution at 25°C. Numbers in the figure indicate frequency in mHz.

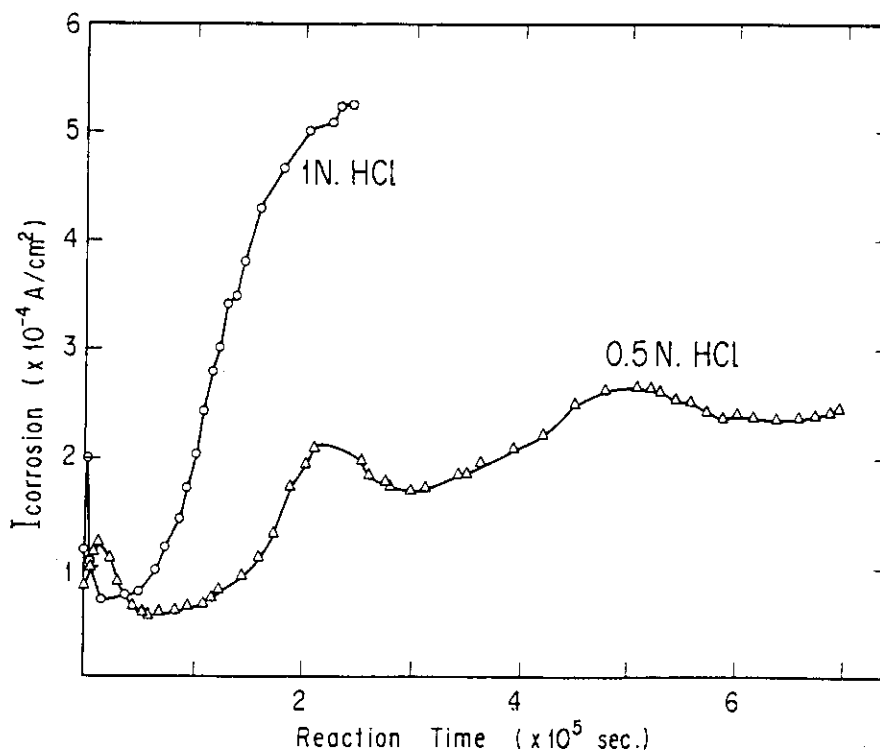


Fig.14 Corrosion current I_c as a function of reaction time of SUS304 in 1N. and 0.5N. HCl solutions at 25°C, where m is 1.61.

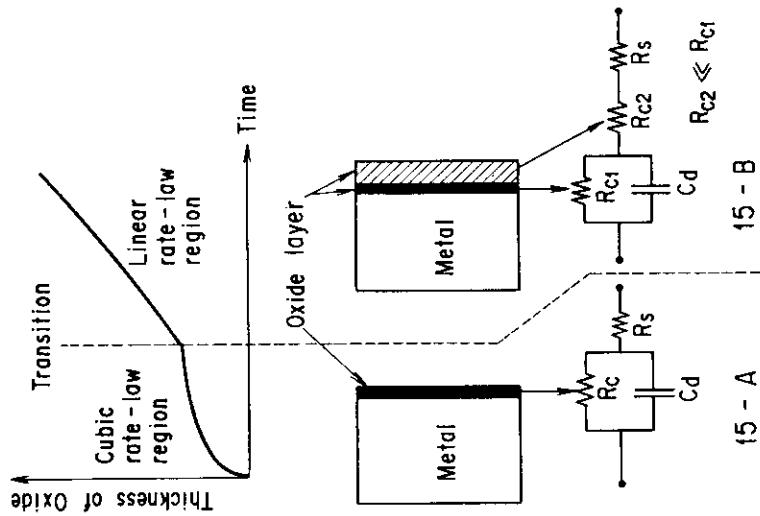


Fig.15 Impedance Model of Oxide Formed on Zircaloy Surface

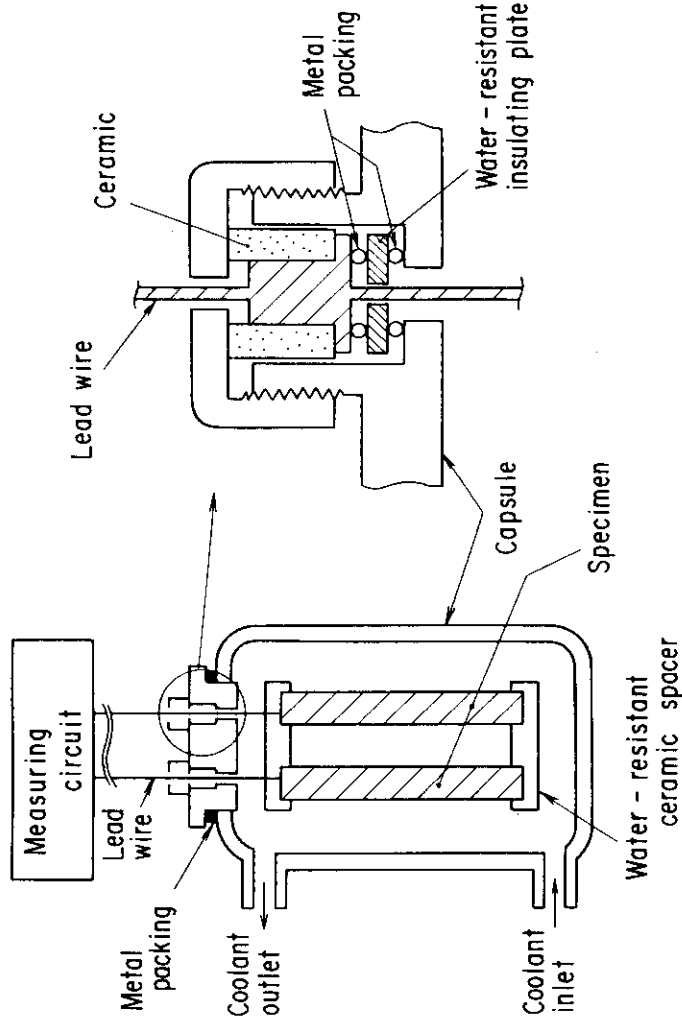


Fig.16 Conceptual Design of Zircaloy-Corrosion Capsule Used in-Reactor Experiment