(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4141841号
(P4141841)

(45)発行日　平成20年8月27日(2008.8.27)　(24)登録日　平成20年6月20日(2008.6.20)

(51)Int.Cl.		F I		
G01N 27/26	(2006.01)	G01N	27/26	351K
G01N 17/04	(2006.01)	G01N	27/26	351C
G01N 27/416	(2006.01)	G01N	27/26	351J
		G01N	17/04	
		G01N	27/46	353Z

請求項の数 19　(全 10 頁)

(21)出願番号	特願2002-575618 (P2002-575618)
(86)(22)出願日	平成14年3月27日 (2002.3.27)
(65)公表番号	特表2004-528552 (P2004-528552A)
(43)公表日	平成16年9月16日 (2004.9.16)
(86)国際出願番号	PCT/US2002/009608
(87)国際公開番号	WO2002/077615
(87)国際公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)
審査請求日	平成17年3月16日 (2005.3.16)
(31)優先権主張番号	60/279,061
(32)優先日	平成13年3月27日 (2001.3.27)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	10/106,427
(32)優先日	平成14年3月26日 (2002.3.26)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　500553730
サウスウエスト　リサーチ　インスティテュート
アメリカ合衆国　テキサス州　７８２３８　サン　アントニオ　キュレブラ　ロード　６２２０
６２２０ CULEBRA ROAD SAN ANT ONIO, TEXAS 78238 USA
(74)代理人　100073841
弁理士　真田　雄造
(74)代理人　100104053
弁理士　尾原　静夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学腐食監視のためのセンサアレイ及び方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電圧出力信号の多数のチャネルを与える電気化学腐食センサにおいて、

各電極が腐食の部位において電解質に露出されるように動作可能な表面領域を有するように、かつ各電極が他の電極から電気的に絶縁されるように配置された実質的に同様の構成の金属電極のアレイであって、複数の電極がアノードとして動作可能であり、複数の電極がカソードとして動作可能である、金属電極のアレイと、

各電極からの電圧出力信号を、該電極に結合された抵抗の両端間で測定できるように、各電極を抵抗を介して共通の電気接続に接続する電気リード線と、

を備える電気化学腐食センサ。

【請求項２】

電極がそれぞれ同じ材料から製造される請求項１に記載の電気化学腐食センサ。

【請求項３】

各抵抗が実質的に同じ抵抗値を有する請求項１に記載の電気化学腐食センサ。

【請求項４】

各電極の露出される表面がベースの表面に露出されるように電極を支持するベースをさらに備える請求項１に記載の電気化学腐食センサ。

【請求項５】

ベースと電極とが集積回路として作製される請求項４に記載の電気化学腐食センサ。

【請求項６】

電極がベースを介して垂直に延びる長い金属である請求項４に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項７】
電極がベースの１つの表面から延び、ベースの上部表面の上に厚い断面積を有する請求項４に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項８】
ベースが電気的に非導電性の材料から製造される請求項４に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項９】
ベースが導電性材料から製造され、各電極が、電極をベースから電気的に絶縁する外側コーティングを有する請求項４に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項１０】
電極内に挿入された電極の第２のアレイをさらに備える請求項１に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項１１】
電極の第２のアレイが、電極が製造される材料とは異なる材料から製造される請求項１０に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項１２】
第２のアレイの電極が貴金属から製造される請求項１０に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項１３】
第２のアレイの電極がｐＨ応答材料から製造される請求項１０に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項１４】
少なくとも電極の第３のアレイをさらに備える請求項１０に記載の電気化学腐食センサ。
【請求項１５】
注目する材料の腐食を監視する方法において、
電極が注目する材料から製造され、各電極が注目する材料に露出された表面領域を有し、すべての他の電極から電気的に絶縁される、電極のアレイを腐食性電解質中に配置するステップと、
各電極を共通の電気電位に接続するステップと、
各電極に結合された抵抗の両端間のマルチチャネル電圧計のチャネルに各電極を接続するステップと、
各チャネルにおける電圧を測定するステップと、
測定ステップの結果に基づいて腐食値を計算するステップとを含む方法。
【請求項１６】
計算するステップが、各チャネルにおける電圧値間の差を評価することによって実行される請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
差が標準偏差値に基づいてパラメータとして表される請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
差が百分位数値に基づいてパラメータとして表される請求項１６に記載の方法。
【請求項１９】
電解質中に対向電極を配置するステップと、共通の電気電位を調節するステップとをさらに含む請求項１５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属中の腐食を検出するためのセンサに関し、より詳細には、局部的腐食検出用の電気化学電池（ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ　ｃｅｌｌ）のアレイ（ａｒｒａ

ｙ）を有するセンサに関する。

【背景技術】

【０００２】

腐食は、金属原子Ｍが酸化し、それにより１つまたは複数の電子を失い、バルク金属を残す自然過程である。Ｍ→Ｍ$^{ｍ＋}$＋ｍｅ$^{－}$。失われた電子は、バルク金属を通して別の部位に伝導され、そこでバルク金属に接触している溶解ガスや正に帯電したイオンＧ$^{＋}$などの還元可能種を還元（すなわちそれと結合）する。Ｎ＋ｎｅ$^{－}$→Ｎ$^{ｎ－}$およびＧ$^{ｍ＋}$＋ｍｅ$^{－}$→Ｇ。

【０００３】

腐食用語では、金属原子が電子を失う部位はアノード（ａｎｏｄｅ）と呼ばれ、電子が還元可能種に移される部位はカソード（ｃａｔｈｏｄｅ）と呼ばれる。これらの部位は状況に応じて金属の表面上で互いに近接するか、または離隔して位置することができる。アノード部位とカソード部位が連続しているとき、腐食は表面上で大体均一である。これらの部位が離隔しているとき、アノード部位は局部的に腐食する。

【０００４】

カソード部位とアノード部位の間には電流の流れがあるので、腐食経路は本質的に電子回路である。電流が流れるために、キルヒホッフの回路法則は、回路が閉じられていること、および駆動電位（または電圧）が存在することを必要としている。腐食回路の一部はベース金属自体であり、回路の残部は金属に接触していなければならない外部導電性溶液（すなわち電解質）中に存在する。この電解質は酸化した金属イオンをアノードから取り去り、還元種（非金属原子か金属イオンのいずれか）をカソードに与える働きをする。カソード部位もアノード部位も腐食回路が完全になるように電解質中に浸漬される。

【０００５】

腐食システムでは、電位勾配をいくつかの機構によって創成することができる。これらは自由エネルギーまたは異なる反応に対する関係する電気化学電位の差および溶液中の帯電種の濃度の勾配を含む。異なる電位を示す２つの電極が電気的に接続されているとき、外部回路に電流が流れる。

【０００６】

腐食を監視する様々な手法があり、電気化学手法は上述の電気化学腐食原理および腐食損傷を監視するための電位または電流の測定に依拠する。

【０００７】

腐食を監視する１つの手法は、電極を使用して局部的腐食による電気化学雑音を検出する電気雑音方法である。この方法は、１対のほぼ等しい大きい電極を使用し、２つの電極間の電流雑音を測定して実施されている。２つの大きい電極は、各々がいくつかのアノード領域およびいくつかのカソード領域を有し、したがって２つの電極間の電流の流れがゼロになる可能性が生じる。一般に、全体的な電流雑音は、金属の特定の部位における腐食速度を指示するのにはあまり適してない。

【０００８】

「Ｍｅｔｈｏｄ ａｎｄ Ａｐｐａｒａｔｕｓ ｆｏｒ Ｍｅａｓｕｒｉｎｇ Ｌｏｃａｌｉｚｅｄ Ｃｏｒｒｏｓｉｏｎ ａｎｄ Ｏｔｈｅｒ Ｈｅｔｅｒｏｇｅｎｅｏｕｓ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ」という名称のＴａｎの米国特許第６１３２５９３号には、いくつかのワイヤビームを備えるマルチセンサ電極が記載されている。このマルチセンサ電極は従来の一体型電極表面をシミュレートする。選択されたワイヤとすべての他のワイヤの結合された端子との間にゼロ抵抗電流計を挿入することによって測定が行われる。多数の測定値から電極の接触表面上の電気化学応答の電流分布マップが得られる。

【０００９】

注目する構成要素自体を直接テストすることが実行不可能であるときは、別々のセンサを同じ環境に設置することができる。これらのセンサは、注目する構成要素と同じ材料のサンプルをテストし、主要な構成要素構造から取り外し、詳細に調査することができる。

そのようなセンサを使用すると、有限のセンサ領域にわたってよく制御された様式で腐食損傷を測定することが容易になる。

【発明の要約】

【００１０】

本発明の一態様は、高インピーダンス電圧計に電圧出力信号の多数のチャネルを与える電気化学腐食センサである。一実施形態では、センサは絶縁ベースを有する。金属電極のアレイがベース内に配置され、電極は、各電極がベースの１つの表面上に露出される小さい領域を有するように、かつ各電極がベース内の他の電極から電気的に絶縁されるようにベース内に支持される。共通の電気リード線が各電極を電圧計に接続する。各電極に結合された第２の電気リード線が電極を、電極に結合された抵抗の両端間の電圧計に接続する。電気接続により各電極ごとに、その電極に結合された抵抗の両端間の電圧測定が行える。

【００１１】

別の実施形態では、センサは、注目する装置または部品と冶金特性が等しいベースを有する。各電極は、それがベースから電気的に絶縁されるようにこのベース上に取り付けられる。本発明の追加の実施形態について本明細書で説明する。

【００１２】

本発明の利点は、センサが、腐食を受けるバルク金属をシミュレートすることである。それは、化学物質、油およびガス、および発電産業などの様々な産業において金属材料の局部的腐食を監視することに有用である。それは、現場用途と研究所用途の両方に使用することができる。

【００１３】

多数の抵抗を使用すると、電流を測定するために電圧計を使用することが可能になる。多数の抵抗を使用し、各抵抗を電極の１つに永久的に接続して電流を測定することにより、各電極と共通接合点の間の電流回路の接続および切断の必要がなくなる。各電極からの電流の測定では抵抗間の電圧計端子のオン／オフ接続だけでよい。したがって、本発明のセンサは、測定中の腐食過程を混乱させず、各電極において起こる腐食電流の正確な測定が行える。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

図１に金属表面の腐食によって生じるピットを示す。各ピットのアノード領域は金属イオンおよび酸度を発生し、電子をカソード領域に解放し、そこで酸素の還元が起こる。簡単にするために、腐食生成物などの他のフィーチャは図示していない。

【００１５】

より詳細には、局部的腐食の過程は、非腐食領域（カソード）からある距離に分離された活性腐食領域（アノード）の創生を伴う。アノード領域において、金属は金属イオンに酸化され、鉄およびクロムについて以下に示すように電子が生成される。

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

$$Cr(s) \rightarrow Cr^{3+} + 3e^{-}$$

【００１６】

金属イオンは水と反応し、加水分解反応と呼ばれるが、水素イオンを発生し、これにより局部的腐食部位の溶液の酸度が増大する。

$$Cr^{3+} + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3H^{+}$$

【００１７】

酸度の増大によりさらに局部溶解が増大し、したがって自触媒作用過程が起こる。カソード領域において、電子は、

$$O_2(g) + 2H_2O\,4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}(aq)$$

$$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$$

$$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}(aq)$$

などのカソード半電池反応によって消耗される。

【００１８】
実際の金属表面上には、腐食に関連する多数のアノード部位およびカソード部位がある。部位は金属表面を介して短絡されるので、これらの部位間の電子流は直接測定することができない。
【００１９】
図２に表面領域の部片をどのように電気的に絶縁すると各アノード領域からの電子流または各カソード領域中への電子流が測定できるかを示す。そのような測定により、金属表面の局部的腐食の開始、成長または停止を定量的に指示することができる。理論的には、金属を、絶縁体によって互いから分離された小さいブロックのアレイに分割し、外部的に一緒に接続することもできる。その結果、互いに直接接触しないが、より大きい金属部片をシミュレートするために外部的に接続される等しいブロックのアレイとなる。各ブロックごとに、ある時間期間にわたって所与のアノード領域中に（またはカソード領域から）流れる電流の統合は、ブロックの表面における局部腐食の成長の範囲に関係する。
【００２０】
図３に図２のブロックを示し、各ブロックは注目する金属と同じ材料から製造された電極３１によって表されている。各電極は小さい材料部片またはワイヤであり、小さい表面領域がベース３３の底部表面における電解質に露出されている。電極３１は、絶縁ベース３３を形成する、電極間の固体絶縁材料によって固体アレイとして支持される。適切な絶縁材料の一例はエポキシである。温度や圧力などの環境条件によって決定されるような他の絶縁材料を使用してもよい。
【００２１】
絶縁ベース３３の上には、各電極３１が電気リード線３５に接続される。図示のように、ベース３３に封入される各電極３１の各部は、耐久性、取り扱い便利さ、または作製などの考慮事項に応じて、ベース３３外の各部よりも厚くまたは薄く製造することができる。
【００２２】
小さい抵抗３２が各電極３１と共通の電気接続３４の間に接続される。各電極中へまたは各電極から流れる電流は抵抗３２の両端間の電圧降下によって測定することができる。各電極出力は電圧計（図示せず）のチャネル入力に供給され、電圧測定値は電流を計算するために使用される。
【００２３】
センサ３０を使用した実験中、電極３１の一部においてエポキシと金属の間にある程度まで割れ目が形成されることがあることが観測された。これらの割れ目は、それらの部位に不要な追加の腐食を導入する可能性がある。これらの割れ目の形成を最小限に抑えるために、スパッタリング方法またはパッシベーション方法を使用して、エポキシを塗布する前に電極３１の側部表面上に不活性フィルムを形成してもよい。
【００２４】
センサ３０は固体ベース３３なしで実施することもできる。電極３１のアレイを支持する様々な代替手段を考案することもできる。例えば、電極３１の間に絶縁材料の支持ブランチを設けて、電極３１をグリッド様式で互いに取り付けることもできる。
【００２５】
動作に際しては、注目する構造と同じ材料から製造される電極３１をもつセンサ３０を注目する構造と同じ環境に配置してもよい。次いで、センサ３０を使用して電極３１の腐食を監視し、それによって注目する構造の腐食を指示してもよい。例えば、パイプライン内の腐食を監視するために、電極３１をパイプラインの内側表面と同じ材料から製造し、センサ３０をパイプライン中にプローブとして挿入する。
【００２６】
多数の電極３１を使用するときは、電極３１の一部が他の電極よりもアノード的特性またはカソード的特性を示してもよい。これらの電極の電気化学応答の差は環境の腐食性に応じて異なってくる。例えば、局部的腐食を生じる塩水溶液中に、金属中のいくつかの含

有物が存在すると非常にアノード的な挙動が生じるようになる。ただし、これらの同じ含有物は、別の良性の溶液中ではそのようなアノード的応答を生じることはない。

【００２７】

センサ３０の特徴は、電極の対間の電流を測定するのではなく、各電極３１と、同じ金属のすべての他の電極３２との間の電流を測定することである。これにより、センサ３０を腐食環境中に配置したときに金属の異なる部位において起こる局部的腐食過程がシミュレートされる。

【００２８】

電気的手段を介して連続的に各電極３１を長方形または円形グリッドに配置し、それらの場所を追跡することによって、局部的腐食の空間的変化を追跡することができる。これにより、単一電極の場合に必要とされる機械的走査デバイスの必要がなくなる。

【００２９】

各腐食電極３１中へのアノード電流はその部位における腐食速度に正比例する。それは次のように表現することができる。

腐食速度＝腐食面積係数×変換係数×アノード電流密度

【００３０】

ピッティングタイプの腐食の場合、腐食面積係数は全電極表面の面積に対する全ピットの面積の比率から推定することができる。

【００３１】

センサ３０は特定の腐食部位中に流れる平均化ＤＣ電流を測定する。したがって、金属の特定の部位における腐食速度を検出することが可能である。多数の電極３１の結合は、腐食環境内の金属の腐食部位を表すいくつかの電極３１が常にあることを保証する。

【００３２】

実験では、センサ３０を、２５個の電極３１を５×５アレイにして実施した。電極３１はステンレス鋼３０４ワイヤから製造した。センサ３０を脱イオン水中に配置し、２５個の電極３１の電流および溶液の化学的性質の変化に対する電流信号の応答の分析を行った。５百分位数アノード電流や２５個の電極間の標準偏差などの簡単なパラメータが有効な局部的腐食インジケータとして有用であった。

【００３３】

電流の偏差に基づく腐食速度の導出により、局部的腐食速度を表すために単一のパラメータ（標準偏差またはｎ番目百分位数アノード電流）を使用することが可能になる。これにより、限られた腐食の知識のみを有する工場または現場オペレータがセンサからの信号を容易に理解することができるように、方法が大いに簡単化される。

【００３４】

図４および図５に様々な腐食環境内にセンサ３０を配置した実験結果を示す。図４は、２５個の電極を有するセンサ３０のすべての電極３１間の最大および最小測定値のみを示す電流応答のプロットである。他の電極測定値はこれらの値の間に入るであろう。図５は電流標準偏差である。図５のプロットと同じプロットは５百分位数プロットなどの電流百分位数に基づくこともできる。

【００３５】

図４および図５に示すように、センサ３０を以下の一連の腐食環境内に配置した。

脱イオン水（ＤＩ水）

ｔ＝８：２５の塩化カリウム（ＫＣｌ）

ｔ＝１１：１６の脱イオン水

ｔ＝１１：４０の０．２５モル濃度の塩化鉄（$FeCl_3$）

ｔ＝１３：３３の０．２５モルの塩化鉄（$FeCl_3$）および硝酸ナトリウム（$NaNO_3$）

ｔ＝１５：５２の脱イオン水

ｔ＝１６：２９の０．００２５モルの塩化鉄（$FeCl_3$）。

【００３６】

図４に示す測定値は電極３１間の測定値であり、アノード応答とカソード応答の両方を含む変化する応答を表す。上述の実験センサの場合、２５個の電極からは、それぞれが平均値とは異なる分散を与える２５個の電流測定値が得られる。次いで電極３１間の分散を分析する。一般に、大きい分散はアノード的およびカソード的活動の存在、したがって局部的腐食を示す。

【００３７】

図示のように、センサ３０は以下の傾向、すなわち

脱イオン水＜ＫＣｌ溶液＜０．００２５モルの$FeCl_3$溶液＜０．２５モルの$FeCl_3$溶液

に従って局部的腐食の厳しさの変化によく応答した。センサ３０はまた、添加後の信号の減少によって示されるように、腐食抑制剤$NaNO_3$の添加に応答した。

【００３８】

上記の説明は、等しい材料の基板の局部的腐食に対するセンサとしてのセンサ３０を使用することを強調している。しかしながら、センサ３０は環境腐食性を検出するためにも使用することができる。例えば、センサ３０は、実時間で腐食抑止剤の適切さを評価するために使用することもできる。センサ３０は、腐食をもたらす過程についての追加の情報を与えるためにｐＨセンサおよびレドックスセンサを用いて補足することができる。

【００３９】

センサ３０の感度は電極３１のサイズに依存することがある。各電極３１をアノード領域のサイズまで縮小することができる場合、最大アノード電流を電極面積で割ることによって局部的腐食速度を推定することができる。非常に小さい電極３１の場合、集積回路技術を使用してセンサ３０を容易に作製することができる。

【００４０】

図６に本発明の代替実施形態、センサ６０を示す。金属ブロック６９は電極６１と同じ電解質または湿潤ガス中に配置され、追加の電極として働く。金属ブロック６９は共通の接続６４に接続される。金属ブロック６９は様々な材料から製造することができる。金属ブロック６９を電極６１と同じ材料で製造した場合、共通接続６４の電位は注目する金属の腐食電位に有効に維持されることになる。金属ブロック６９を貴金属または合金から製造した場合、金属ブロック６９はカソードとして働き、電極３１をより正の値に極性化する。金属ブロック６９をマグネシウムや亜鉛などのより活性な金属で製造した場合、金属ブロック６９はアノードとして働き、電極６１をより負の値に極性化する。金属ブロック６９は電極６１の付近、周囲または間に配置することができる。金属ブロック６９は金属ブロック６９と各電極６１の間に電気絶縁を設けて支持ベース６３としても使用することができる。

【００４１】

金属ブロック６９はそれ自体、一緒に接続された電極のアレイを備えてもよい。あるいは、再び図３を参照すると、電極３１の材料とは異なる材料から製造した追加の電極をベース３３中の電極３１間に埋め込んでもよい。これらの追加の電極は貴金属やｐＨ応答金属などの様々な材料から製造することができる。これらの追加の電極は電極３１と同様の様態で電圧計に接続することができる。電極の各サブセットを接続してセンサを形成してもよく、各サブセットからの信号を操作することによって異なる金属の腐食情報を得ることができる。同じ概念は、それぞれが同じ金属または合金から製造され、異なる腐食を検出するために使用される１つまたは複数の電極を有する電極の３つまたはそれ以上のサブセットに拡大することができる。

【００４２】

図７に本発明の代替実施形態、センサ７０を示す。センサ７０は対向電極７８および基準電極７９を使用する。ポテンシオスタット８０または電源は共通の電気接続７４の電位を調節するために使用される。

【００４３】

他の実施形態

以上、本発明について詳細に説明したが、特許請求の範囲によって規定される本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく本発明に様々な変更、代用および改変を加えることができることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【００４４】

【図１】金属表面の腐食によって生じるピットを示す図である。

【図２】表面の部片をどのように電気的に絶縁すると電気測定が行えるかを示す図である。

【図３】本発明によるセンサを示す図である。

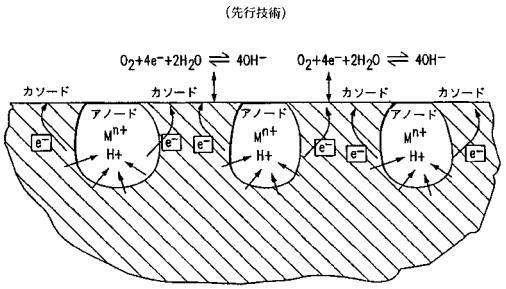
【図４】電極からの電流値が腐食の範囲をどのように指示するかを示す図である。

【図５】腐食を指示するために電極出力の分散をどのように分析することができるかを示す図である。

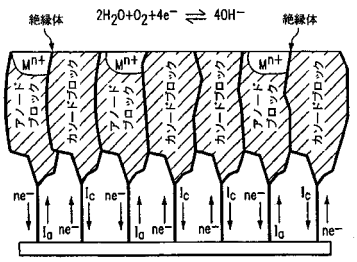
【図６】本発明の代替実施形態を示す図である。

【図７】本発明の追加の代替実施形態を示す図である。

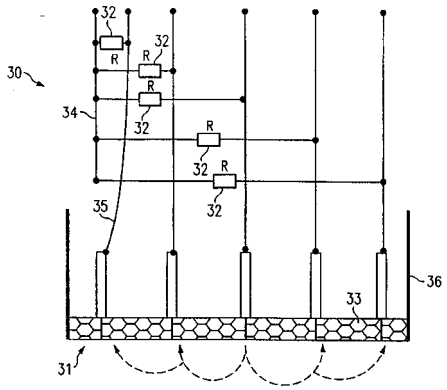
【図１】



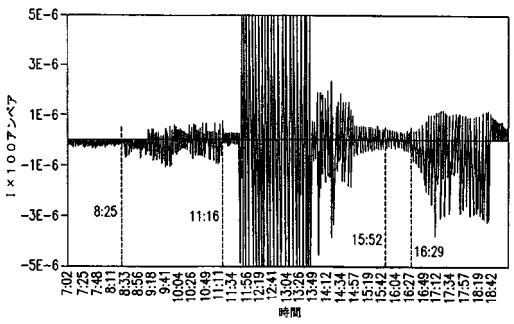
【図２】



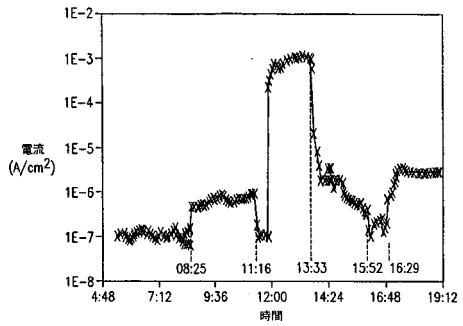
【図３】



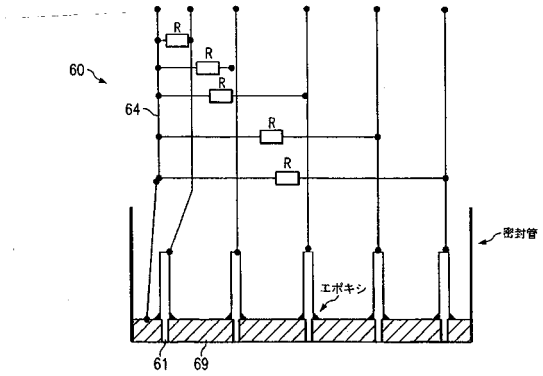
【図４】



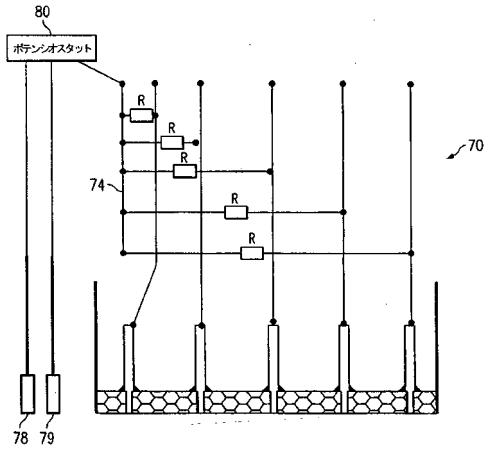
【図５】


1E-2
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
電流
(A/cm2)
08:25
11:16
13:33
15:52
16:29
4:48
7:12
9:36
12:00
14:24
16:48
19:12
時間

【図６】


R
60
64
密封管
エポキシ
61
69

【図７】


80
ポテンショスタット
R
70
74
78
79

フロントページの続き

(72)発明者　ヤング，リータイ
アメリカ合衆国テクサス州７８２４９、サン・アントニオ、ジェイド・スプリング　１１２１５番
(72)発明者　スライダー，ナキャシ
アメリカ合衆国テクサス州７８２５６、サン・アントニオ、ウイッテンバーグ　１９９０６番

審査官　郡山　順

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N　27/26
G01N　17/04
G01N　27/416