

電位ノイズ法で推定した準安定食孔深さの極値分布[†]

井上 博之* 守屋 力** 西村 六郎*

Extreme-Value Distribution of the Metastable-Pit Depth Estimated by Potential Noise Method

by

Hiroyuki INOUE^{*}, Riki MORIYA^{**} and Rokuro NISHIMURA^{*}

The extreme-value distribution of metastable-pit depths on SUS304 stainless-steel electrodes was examined. The electrode with the surface area of 10mm² was immersed in a 10mass% NaCl solution at 60, 70 or 80°C, and measured its potential noises for 48hours. The depth of the metastable pits was calculated from the electric quantity of the local anodic currents that were estimated from the measured potential noises by using the RPS method, assuming the shape of the metastable pits as true hemispheres. The maximum pit depths for 7 to 8 samples at 70 and 80°C were fairly approximated to a Gumbel distribution. The minimum surface area required for forming the stable pit was estimated about 10000mm², under the conditions employed in this study. From the return period equivalent to this surface area, the critical pit depths at 70 and 80°C were estimated 6.4 and 9.4μm, respectively.

Key words : Electrochemical noise analysis, ENA, Pitting, Monitoring, Extreme-value statistic, EVAN, Critical pit radius

1 緒 言

ステンレス鋼などの耐食性金属材料は、全面腐食に対しては高い耐性を示す。その反面、塩化物水溶液中では、孔食などの局部腐食を比較的容易に生じるとの弱点がある。また、炭素鋼などの準耐食性材料と比較し、薄肉厚で使用されることが多い。したがって、一度、部材に局部腐食が発生すると、短時間で貫通や破断が生じ、内部流体が漏洩するなどの事故に至る場合が少なくない。このため、化学プラントなどの現場では、孔食などの局部腐食の発生を、その誘導期あるいは進展の極初期で検出できるモニタリング法の開発が切望されている。

塩化物水溶液中での孔食は、不働態皮膜が、塩化物イオンと反応して、局所的に破壊されることによって生じる。ただし、発生した食孔の大部分は、その成長の途上、持続進展が可能な臨界サイズ（臨界食孔半径 r_{pit}^* ）¹⁾に達する前に再不働態化され、成長を停止する。この、非進展性の食孔（準安定食孔）の発生から再不働態化に至る過程で生じる局部アノード電流、あるいは同電流によって励起される腐食電位の振動を電気化学ノイズと呼ぶ。筆者らは、両者のうち、測定が容易で現場へ適用し易いと考えられる、後者のノイズ（電位ノイズ）に注目し、そのモニタリング法への活用を検討してきた^{2), 3)}

電位ノイズ法を用いた孔食モニタリングでは、現場で測定したノイズの波形から、プローブ電極上に生じた最大食孔萌芽の半径 r_{max} を推定する。プローブ電極には、モニタリング対象の構造物と等価な材料を用いる。 r_{max} と r_{pit}^* を比較することにより、モニタリング対象での孔食発生の可能性を定性的に推定できる。例えば $r_{pit}^* \gg r_{max}$ であれば、同環境中での孔食が発生する可能性は低

い。しかし、 r_{pit}^* と r_{max} の差が小さい場合、対象のいずれかの場所で、既に孔食が生じている可能性がある。孔食発生は確率過程を含んだ現象であることから、小面積の電極上の r_{max} は、より面積の大きい対象領域全体での最大食孔深さ r_{max}^* よりも常に小さい。つまり、 $r_{pit}^* > r_{max}$ であっても、装置全体では r_{pit}^* を上回る r_{max}^* が生じている可能性がある。

炭素鋼や銅などの準耐食性材料を用いた装置では、進展性食孔の最大深さを、極値統計法を用いて推定する管理手法が広く用いられている^{4), 5)} 同手法では、装置の複数個所で測定した r_{max} を、仮定した極値分布上にプロットし、対象領域と測定個所の面積比（再帰時間 T ）から、 r_{max}^* を推定する。仮に、ステンレス鋼上に生成する準安定食孔の半径が、準耐食性材料の進展性食孔と同じく極値分布に従うならば、Fig. 1 に示すような同面積の複数のプローブ電極を用いて電位ノイズ測定をおこなうことにより、モニタリング対象全体での r_{max}^* を推定できる可能性がある。つまり、電位ノイズの測定結果から計算された各電極上での r_{max} を、仮定した極値分布の確率紙にプロットすれば、電極面積と対象全体との面積比の T から、対象全体での r_{max}^* が推定できる。

上記のモニタリング法を適用するには、まず、小面積試験片上での r_{max} が、進展性食孔の場合^{4), 5)} と同じく、極値分布に従っていることを確認しなければならない。本研究では、塩化物水溶液に浸漬された小面積のステンレス鋼試験片上に形成した準安定食孔の r_{max} を、電位ノイズの測定・解析により求め、それが極値分布に従うか否かを検討した。基礎的検討を目的としたため、Fig. 1 のモニタリングシステムのようにチャンネルスキャナを用

[†] 原稿受理 平成 20 年 3 月 12 日 Received Mar. 12, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪府立大学大学院工学研究科 〒599-8531 堺市中区学園町, Graduate School of Eng. Osaka Pref. Univ., Naka-ku, Sakai, 599-8531

** 大阪府立大学工学部 〒599-8531 堺市中区学園町, Student, Osaka Pref. Univ., Naka-ku, Sakai, 599-8531

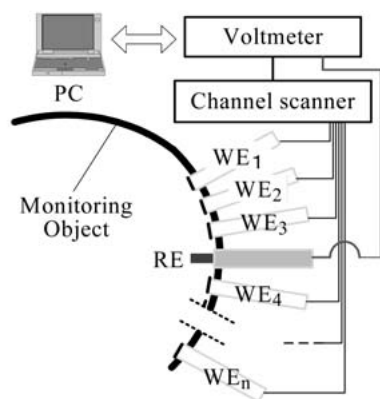


Fig. 1 Conceptual representation of a pitting monitoring system using potential noise measurement and extra-value analysis.

いて複数電極のノイズを同時に測定することはせず、単一の試験片のノイズを、同一環境下で複数回、測定した。解析の結果、本実験条件での準安定食孔の半径は、進展性食孔の半径と同じく^{4), 5)}Gumbel分布に従うことを確認した。また、大面積の試験片を用い、ノイズ測定と同じ条件下において、進展性の食孔が発生する最小の試験片面積（以下、「最小要求面積」とする）を検討した。ノイズ測定用試験片との面積比の T から r_{pit}^* を推定し、従来報告されている値と比較した。

2 実験方法

試験片材料には、(株)ニラコから購入した、直径 2.0mm の SUS304 鋼線を使用した。後述の大面積の場合を含め、すべての試験片は、1 回の溶解から作成された長尺の鋼線から採取した。受け入れ状態のまま、鋼線を 110mm 毎に切断し、一方の端部の約 30mm をエメリー紙で 1500 番まで研磨仕上げた。アセトン中で超音波洗浄ならびに送風乾燥をおこなった後、表面積が 100mm² となるように、研磨した端部の側面を 16mm だけを残し、他をすべてシリコンシール剤（信越化学工業製 KE-45）で被覆した（Fig. 2）。被覆は端部に差込んだ中空のシリコンゴム栓までおこなった。測定の際には、ゴム栓のテーパー部を利用し、試験片を測定セルの上蓋に固定した。被覆後は、約 24 時間、大気中に放置してシール部を固化させた。なお、試験片の材料は、毎回、原材料（長尺の鋼線）から新たに採取し、同じく上記の前処理を加えた。

電位ノイズの測定では、試験片を 40℃ × 24 時間の予備浸漬した後、浸漬状態のまま液温を所定の測定温度に上昇させた。ノイズの測定は、同温度において 48 時間おこなった。試験液には 10mass% の NaCl 水溶液を用いた。測定時の液温は 60, 70 あるいは 80℃ とした。予備浸

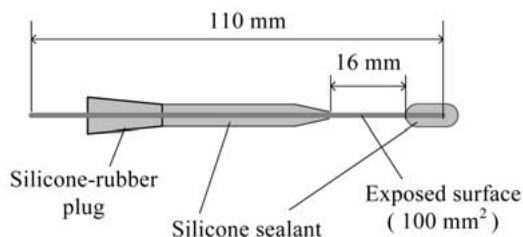


Fig. 2 Schematic view of a pretreated wire specimen for potential noise measurement.

漬ならびにノイズ測定のいずれの段階も、試験液は大気開放とした。電位ノイズは、試験片の自然電位を、0.5 秒間隔で連続測定することによって得た。参照電極には、飽和 KCl を内部溶液とする銀/塩化銀電極を用いた。電圧計には、高入力抵抗 (>10GΩ) のデジタルボルトメータ（アドバンテス製 R6871E 型）を用いた。測定された電位データは、GP-IB バスを通じてパーソナルコンピュータに転送し、ハードディスクドライブ (HDD) に保存した。

各電位ノイズに対応する（ノイズ信号の発生源となった）準安定食孔のサイズは、逆電位設定 (Reverse Potential Setting, RPS) 法⁶⁾で推定した。文献 (6)では、濃厚な塩化物水溶液中での SUS304 鋼の電位ノイズについて、RPS 法で推定したサイズと SEM 観察により実測されたそれとが良く一致することが確認されている。本実験も同様の材料ならびに環境中を使用していることから、同じく良い一致を示すと推測し、今回は、両者の関係の検証はおこなわなかった。

RPS 法では、HDD に保存されていた測定データを、D/A 変換器を用いて再生し、ポテンショスタット (PS) を介して試験片に逆設定する。逆設定時に試験片と対極の間に流れる電解電流は、試験片の面積が充分に小さかつ溶液の伝導度が高い場合には、電位ノイズ測定時の局部アノード電流と等価と考えられる。⁶⁾測定には、高速型の D/A 変換器が内蔵された PS（プリンストンアプライドリサーチ製 273 型）を用いた。対極には表面積が 100mm² の白金板を使用した。GP-IB バスを介して、0.5 秒間隔で測定された 2048 点の電位ノイズ波形データを HDD から PS 内の D/A 変換器へ転送した。D/A 変換器で、この 0.5 秒間隔の測定データを 5μ 秒間隔の値に直線補間し、PS の設定電位を制御した。電解電流は PS において 0.5 秒間隔で測定し、GP-IB バスを介して HDD に転送・保存した。

最小要求面積の測定の試験片材料には、電位ノイズ測定と同じ SUS304 鋼線を用いた。電位ノイズ測定の試験片と同じ方法で前処理をおこない、表面積が 10 ならびに 50, 100cm²（それぞれ 1 000, 5 000, 10 000mm²）の試験片を作成した。長尺のため、いずれの試験片も、らせん状にして、測定セルにセットした。また 50 と 100cm² の試験片は、両端を測定セルの上蓋に吊り下げた。試験液の組成ならびに予備浸漬、測定の時も電位ノイズ測定と同様とした。浸漬試験中、参照電極を用いて試験片の腐食電位を連続監視した。腐食電位が直前の定常値よりも 100mV 以上卑側に移行し、かつ 30 分以上その電位が保持された場合、進展性食孔が生成したと判断した。

3 結果と考察

電位ノイズの測定は、液温 60 ならびに 70, 80℃ において、それぞれ 6 ならびに 8, 7 回おこなった。各回の測定で、48 時間の浸漬時間内に発生した電位ノイズの総数を、背景ノイズとの区別が容易な、振幅 0.1mV 以上について検討した。その結果、60 ならびに 70, 80℃ の各液温条件における平均の発生数は、それぞれ 3.3 ならびに 26.5, 29.7 であった。各回に測定された電位ノイズから、比較的大きな振幅の波形を 2 から 3 個選び、対応する局部アノード電流を RPS 法で推定した。80℃ において測定された典型的な 2 つの電位ノイズ、ならびに RPS 法で推定したそれぞれの電位ノイズの局部アノード電流の波形

を Fig. 3 に示す。いずれの液温においても、電位ノイズの波形は、Fig. 3 の (A) ならびに (B) の上段の図と同じく、腐食電位が定常値から急速に卑側へ移行し緩やかに回復する RD 型³⁾であった。また、推定された局部アノード電流は、いずれも Fig. 3 の (A), (B) の下段に示した図と同じく、電位が卑側へ移行する期間においてのみ発生していた。

準安定食孔の形状を真半球と仮定すると、局部アノード電流の電流量を Q と準安定食孔の半径 r とは以下の関係を有する。

$$Q = (1/2 \cdot 4/3 \cdot \pi r^3) \cdot d \cdot (1/m) \cdot F \quad (1)$$

上式の d は 304 鋼の密度 ($7.93 \times 10^6 \text{g/m}^3$) を、 m は同じく平均の当量 (27.69g/mol) をそれぞれ示す。また、 F はファラデー定数 ($9.6485 \times 10^4 \text{C/mol}$) である。上記の括弧内の値を式 1 に代入して r について解くと次式が得られる。

$$r(m) = (Q \cdot 1.728 \times 10^{-11})^{1/3} \quad (2)$$

電位ノイズが定常値から卑側へ移行する期間における局部アノード電流波形の積分値を Q とし、各測定で発生した最も大きな準安定食孔の半径 $r_{\max}$ を推定した。

進展性食孔の食孔半径の極値分布は、一般に Gumbel 分布に従うことが知られている。^{4), 5)} 準安定性食孔も、同様の分布に従う可能性が高いと考え、前節の手順で推定した $r_{\max}$ の、Gumbel 分布への適合性を検討した。Fig. 4 に、各回の測定での $r_{\max}$ を、液温別に Gumbel 確率紙へプロットした結果を示す。縦軸は横軸 r に対する Gumbel 分布の分布関数 $F(r)$ の 2 重指数 (基準化変数) を示す。確率紙の作成ならびにプロットには、極値統計解析用パッケージソフト EVAN-II⁷⁾ を用いた。70 ならびに 80°C のプロットは直線関係を有しており Gumbel に従っていると見なせる。60°C のプロットは、およそ半径 $2 \mu\text{m}$ を境として 2 つの群に分かれた。2 μm 以上は 2 点しか無いため、直線関係の有無は明らかでは無いが、2 μm 以下の群は明らかに直線関係を示しており Gumbel 分布に従うと見なせる。

60°C だけではなく、70°C、80°C のいずれの液温においても、振幅毎の電位ノイズの発生頻度が、振幅 20mV を境として 2 つの群に分かれる傾向が見られた。振幅 20mV 前後の比較的微弱な電位ノイズは、いずれも Type I 型²⁾であった。つまり振幅と Q は比例する。²⁾したがって、いずれの液温でも、振幅 20mV に相当する r を境として、準安定食孔の成長機構などが変化している可能性が推測される。60°C では電位ノイズの発生頻度が他の液

温の約 1/10 であったため、試験片によっては、 r の小さい群に属する食孔が $r_{\max}$ となり、結果として、プロットが 2 群に分かれたと推察される。一方、70 ならびに 80°C の $r_{\max}$ はいずれも r の大きい群に属する食孔であったため、液温毎に、全プロットが、一つの直線関係を有していたと推察される。

Fig. 4 に示した準安定食孔半径の Gumbel 分布への適合性を、定量的に示すため、一般化極値分布 (GEV 分布) を用いた検定をおこなった。GEV 分布の形状パラメータ κ が 0 の場合、同分布は Gumbel 分布に一致する。⁹⁾ ただし、実際には、 κ は 0 ではなく、 $\kappa = 0$ を中心とする正規分布となる。このため、GEV 検定では、 κ を標準偏差 $\sigma = 0.5633/n$ (n はサンプル数) で割った統計量 K を用いて、Gumbel 分布への適合性を有意水準として表す。⁹⁾ 例えば、以下の式 3 が成立する場合、 $\kappa = 0$ (すなわち検定対象の GEV 分布が Gumbel 分布と見なせる) との仮説は、10% の有意水準で棄却される。⁹⁾

$$K = |\kappa / (0.5633/n)^{0.5}| > 1.645 \quad (3)$$

言い換えるならば、 K が 1.645 に満たない場合は、有意水準 10% で Gumbel 分布と見なせることになる。Table 1 に、Fig. 4 に示した各温度でのデータの κ ならびに K の計算結果を示す。 κ の値は、EVAN-II を用い、確率加重積率 (PWM) 法で計算した。また液温 60°C については、半径が 2 μm 以上・以下ともに区別せず、全 6 データを対象に計算をおこなった。Table 1 に示したとおり、60°C を含め、いずれの液温の K も 1.645 (式 3) よりも小さい。つまり、いずれも、有意水準 10% 以上で Gumbel 分布と見なせる。

実際の孔食モニタリングでは、電位ノイズ測定ならびに極値統計法で、モニタリング対象全体での $r_{\max}$ を推定し、その推定値と r_{pit}^* とを比較する。 r_{pit}^* は、実験室試験などにより、材料と環境の組み合わせ毎に決めるのが望ましい。しかし、塩化物水溶液中のステンレス鋼での r_{pit}^* は、10 ~ 15 μm になるとの実験結果が報告されている。¹⁾ また、食孔溶解の線形安定理論では、 r_{pit}^* は 10 μm ¹⁰⁾ 程度と予想されている。

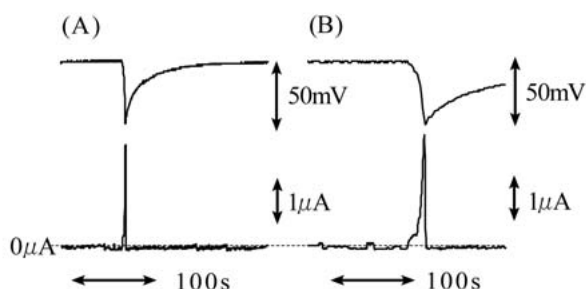


Fig. 3 Typical potential noises (the upper figures) and the corresponding local anode currents (the lower ones) estimated by the RPS method.

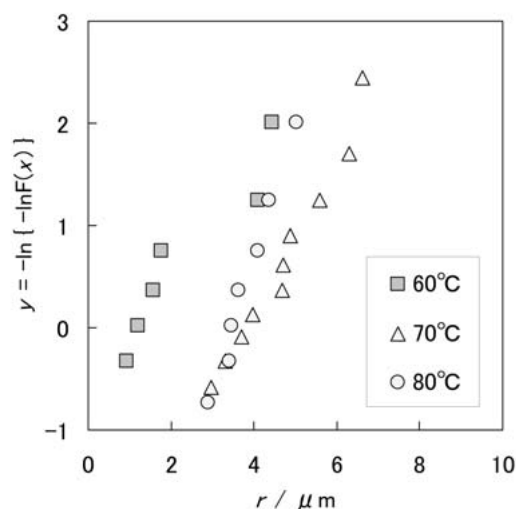


Fig. 4 Probability plot of the distribution of the maximum metastable pit radius on each specimen, on Gumbel probability paper as a function of solution temperature.

Table 1 Result of GEV test for data shown in Fig. 4.
(κ : shape parameter, K : statistic value = $|\kappa/(0.5633/n)^{0.5}|$;
 n : N. of sample)

	60°C	70°C	80°C
κ	-0.169	0.110	0.085
K	0.552	0.463	0.300

以下の実験は、対象全体での $r_{\max}$ と r_{pit}^* を比較することにより、進展食孔の生成が予測できるとの論理の正当性を検証することを目的とした。Fig. 4 のプロットの外挿線から、進展食孔が生成する最小要求面積に相当する再帰時間での半径を求め、それが、上記の報告あるいは導出された r_{pit}^* に近似した値となるか検討した。

Fig. 5 に、Fig. 4 の 70°C ならびに 80°C における各プロットに、MVLUE 法によって計算した外挿線を記入した結果を示す。外挿線の計算は EVAN-II でおこなった。Fig. 5 の右縦軸には再帰時間 T を、 $\text{cm}^2 (= 100\text{mm}^2)$ 単位の試験片表面積で示した。電位ノイズ測定に使用した試験片の表面積が $1\text{cm}^2 (100\text{mm}^2)$ であることから、同面積を基準として対応する T を計算した。Table 2 に進展性食孔が生成する最小要求面積を求めた結果を示す。試行回数を分母に、進展性孔食の発生した回数を分子に示した。80°C、70°C では、試験片面積が 100cm^2 以上で進展性の食孔が発生すると考えられる。いずれの温度についても要求最小面積が 100cm^2 であるとする、80 ならびに 70°C の r_{pit}^* は、それぞれ 6.4 ならびに $9.4\mu\text{m}$ と推定される。80°C の値はよりもやや小さいものの、全体的には、食孔溶解の理論から導かれた臨界半径に良く一致していると判断される。

4 結 言

60 から 80°C の塩化物水溶液中で SUS304 ステンレス鋼試験片の電位ノイズを測定し、一定時間内に発生した最大の準安定食孔半径 $r_{\max}$ を RPS 法で推定した。Gumbel 確率紙のプロット点の直線性ならびに GEV 検定の結果から、いずれの液温でも、 $r_{\max}$ は、Gumbel 分布によく従っていた。つまり進展性食孔の半径と同じく、塩化物

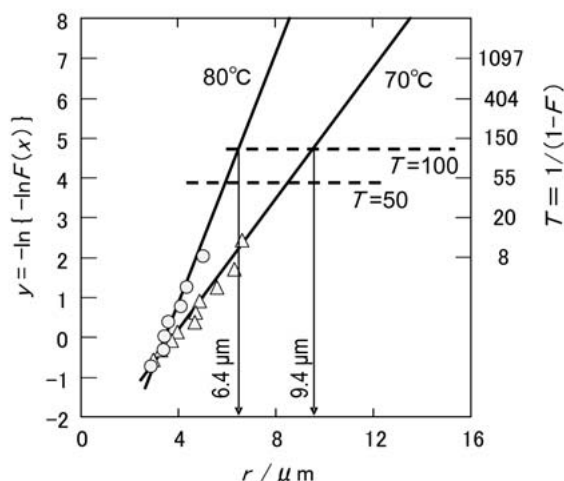


Fig. 5 The Probability plot shown in Fig. 4 and the estimated critical pit radius at 70 and 80°C, supposing the minimum specimen area for initiating the propagative pits as 100cm^2 .

Table 2 Occurrence probability in propagative pits during the 48hours' immersion tests.

Temperature	Area	Occurrence probability
60 °C	100 cm ²	0 / 1
70 °C	10 cm ²	0 / 1
	50 cm ²	0 / 2
	100 cm ²	2 / 4
80 °C	50 cm ²	0 / 1
	100 cm ²	2 / 2

水溶液中のステンレス鋼上に発生した準安定食孔の半径も、Gumbel 分布に従うことが明らかとなった。

進展性食孔が発生する最小要求面積をそれぞれの温度条件において測定し、ノイズ測定試験片との面積比（再帰時間）から、臨界食孔半径 r_{pit}^* を推定した。70°C と 80°C における、 r_{pit}^* の推定値は、食孔溶解の線形安定理論などから予想される値と、概ね一致をした。

以上の結果より、対象となる環境と材料の組み合わせでの r_{pit}^* が既知であれば、複数電極での電位ノイズの同時測定ならびに解析で求めた各電極での $r_{\max}$ から、対象全体での $r_{\max}$ を極値統計法で推定することにより、装置などの大面積部位における孔食発生を、決定論的にモニタリングできる可能性が期待される。

参 考 文 献

- 1) T. Hisamatsu, "Localized Corrosion of Stainless Steels, Part 1", Tetsu-to-Hagane Vol.63, No.5, pp.574-584 (1977).
- 2) H. Inoue, "A Grounding in Electrochemical Noise Measurement", Zairyo-to-kankyo, Vol.52, No.9, pp.444-451 (2003).
- 3) H. Inoue and N. Onaka, "Potential Noise for Stress Corrosion Cracking in Corroding Crevice", Zairyo-to-kankyo, Vol.49, pp.99-105 (2000).
- 4) Ed. Japan Society of Corrosion Engineering, "Souchi-zairyo-no-jyumyou-yosoku-nyumon", pp.63-116 (1984) Maruzen.
- 5) Ed. The Society of Materials Science, Japan, Committee on Corrosion and Protection, "Netsu-koukanki-no-kanri-to-yojyumyou-yosoku", pp.39-68 (1996) The Society of Materials Science, Japan.
- 6) H. Inoue, K. Yamakawa, T. Kikuchi and Y. Yoneda, "The estimation Local Anodic Current by the Reverse Application of Corrosion Potential Fluctuation", Zairyo-to-kankyo, Vol.45, No.12, pp.717-724 (1996).
- 7) Ed. Japan Society of Corrosion Engineering, "EVAN-II" (2001) Maruzen.
- 8) T. Shibata, "Corrosion probability and statistical evaluation of corrosion data", Uhlig's Corrosion Handbook 2nd. ed., pp.367-392 (2000) John Wiley & Sons.
- 9) N. Takahashi, "Kyokuchi-riron-nyumon", Proceedings of JSCE, 109th Materials and Environments symposium, pp.1-21 (1996) Japan Society of Corrosion Engineering.
- 10) N. Sato, "Denkyoku-kagaku", Vol.2, pp.424-426 (1994) Nittetsu-jyohu-gijyutsu-senta.