

発表番号 23 (0301)

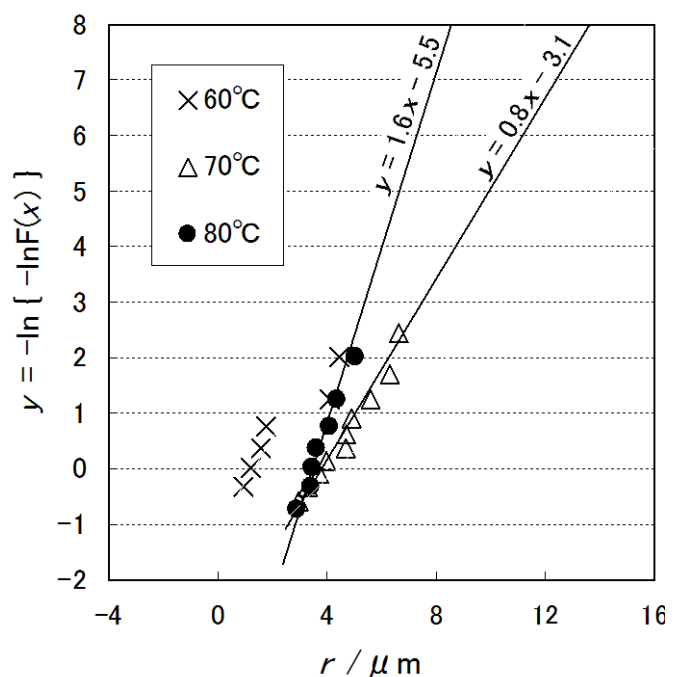
電位ノイズ法を用いた製塩プラント局部腐食モニタリング技術
への極値統計解析手法の適用に関する基礎的研究

助成研究者：井上博之（大阪府立大学大学院工学研究科）

近年、非進展性局部腐食(食孔萌芽や微小き裂)の生成と再不働態化の過程で発生する電位ノイズを解析し、孔食や応力腐食割れの発生をモニタリングする試みがなされている。電位ノイズ法によるモニタリングでは、測定したノイズの波形から、対応する食孔萌芽のサイズを推定する。次に、実験室試験等で予め求めておいた臨界食孔深さ(発生した食孔が進展性となるための最小深さ)とを比較し、現在の環境条件が孔食発生の臨界条件にどの程度接近しているかを判定する。

電位ノイズによる局部腐食モニタリングでは、モニタリング対象と同じ材料で作成した、小面積のプローブ電極が用いられる。しかし、孔食発生は確率過程を含んだ現象であることから、小面積の電極で発生した食孔萌芽の最大値は、大面積の電極、例えばある製塩装置全体での最大値よりも小さい。すなわち、プローブ電極上では臨界サイズ以下の食孔萌芽しか発生していない場合でも、装置のいずれかの個所では既に進展性の食孔が生成している可能性がある。筆者は、この課題を解決するために極値統計法を用いることを着想した。本研究では、電位ノイズ法による孔食モニタリングへの極値統計法適用の可能性を検討するため、塩化物水溶液中において電極上で生成した萌芽食孔の最大深さが、極値分布の一つである Gumbel 分布に従うかを検討した。

60, 70 ならびに 80°C の 10mass% の NaCl 水溶液中に表面積 10mm² の SUS304 鋼試験片を浸漬させ、それぞれの条件下において複数回、48 時間の電位ノイズ測定をおこなった。測定には高精度のデジタル電圧計と銀・塩化銀電極を用い、0.5 秒間隔で連続して試験片の腐食電位を測定した。各測定毎に発生した最大の食孔深さを、RPS 法を用いた電位ノイズの解析結果から推定した。得られた結果を Gumbel 分布の確率紙にプロットした(右図)。横軸は食孔深さ(半径)、縦軸は累積分布関数を示す。GEV 解析の結果より、80°C と 70°C における各測定での最大食孔半径は、Gumbel 分布に従うことが確認された。以上より、複数本のプローブ電極を、製塩のプロセス流体中に挿入して電位ノイズの測定をおこなうことにより、大面積の製塩装置における食孔の最大深さが推定できる可能性があることが示せた。



1

助成番号 0301

電位ノイズ法を用いた製塩プラント局部腐食モニタリング技術への 極値統計解析手法の適用に関する基礎的研究

助成研究者：井上博之（大阪府立大学大学院工学研究科）

1. 研究目的

製塩設備は、腐食性の高い、高濃度の塩化物水溶液をプロセス流体として扱う。このため、設備の配管や反応容器には、ステンレス鋼などの耐食性金属材料が多用されている。耐食性金属材料は、全面腐食に対しては高い耐性を示す。しかし、塩化物水溶液中では、孔食などの局部腐食を発生に対する感受性が高いとの欠点がある。また、炭素鋼などの準耐食性材料と比較すると薄肉で使用されることが多い。このため、いったん局部腐食が発生すると、比較的短い時間で材料に貫通や破断が生じ、重大な事故に結びついてしまうケースが少なくない。以上より、製塩設備などの化学プラントにおいて、孔食の発生をその誘導期あるいは進展の極初期において検出できる腐食モニタリング法が求められてきた。

プロセス流体の環境条件が孔食発生の臨界条件よりも穏やかである場合、発生した食孔は持続進展が可能な臨界サイズ（臨界食孔深さ）に達せずに、成長の途上で再不動態化される。この非進展性の食孔（食孔萌芽）の発生から再不動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。筆者のグループでは、電気化学ノイズ、特に測定が比較的容易な腐食電位の振動（電位ノイズ）に注目し、その現場での局部腐食モニタリングへの適用を検討してきた^(1,2)。

電位ノイズ法を用いた孔食モニタリングでは、まず、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食孔萌芽のサイズを推定する。次に、推定した食孔サイズと、実験室試験で測定された臨界食孔深さとを実時間で比較し、現在の環境が孔食発生の臨界条件にどの程度接近しているかをモニタリングする。ところで、ある局部アノード電流に対する電位ノイズの信号強度は、試験電極の面積が大きくなるに従い低下する。したがって、大面積である装置自体の電位ノイズを直接測定することは、現実には不可能と言える。このため電位ノイズの現場測定では、一般に装置の材料と等価な小面積のプローブ電極が使用される。しかし、孔食の発生は確率過程を含んだ現象であることから、小面積の電極での食孔の最大深さは、常により大きな面積の電極、すなわち装置全体での最大食孔深さよりも小さくなる。つまり、プローブ電極上では臨界サイズ以下の食孔萌芽しか発生していない場合でも、装置のいずれかの個所では既に進展性の食孔が生成している可能性がある。

筆者は、極値統計法を利用することにより、プローブ電極での測定結果から装置全体で

の最大食孔深さを推定することを着想した。本研究では、電位ノイズ法による孔食モニタリングへの極値統計解析の適用の可能性について基礎的検討をおこなった。

極値統計解析を用いた電位ノイズ法では、まずプロセス流体中に同じ面積を持つ複数のプローブ電極を挿入して同時にノイズ測定をおこなう。ある一定時間内に各プローブ電極上で発生した食孔の最大サイズがある極値分布に従う場合、モニタリング対象（装置全体）全体における最大の食孔サイズを、対象とプローブ電極の面積との比（再帰時間）から推定できると期待される。本研究の実験では、基礎的検討として、同時に複数の電極を用いて電位ノイズ測定をおこなう代わりに、同一の環境条件下で複数回ノイズの測定をおこなった。一定時間内に測定された電位ノイズの解析結果から各回毎の最大の食孔深さを推定し、それらが代表的な極値分布である Gumbel 分布に従うかを検討した。また、電位ノイズ測定に使用した電極と同じ材料の大面积の試験片を用い、環境条件毎に、一定時間内に進展性の食孔が発生する最小の試験片面積（最小要求面積）を実測した。電位ノイズ測定から得られた Gumbel 分布と、測定した最小要求面積から各環境条件下での臨界食孔深さを推定した。

2. 実験方法

2.1. 試験片ならびに試験液

試験片材料には SUS304 鋼線（直径 2mm）を使用した。試験片毎に化学組成がばらつくことのないよう、すべての試験片は、1 回の溶解から作成された 1 組の長尺（100m）鋼線より採取した。鋼線は受け入れままの状態で使用し、受け入れ後の溶体化熱処理などはおこなわなかった。電位ノイズ測定の試験片には、適当な長さに切断された鋼線をエメリ紙を用いて 1500 番まで研磨仕上げしたあと、10mm² の露出部分を残してシリコンゴム系のシール剤（信越化学工業製 KE-45）で被覆したものをを用いた。なお、露出部分は、試験片の側面部のみとし、端面（切断面）は同じくシール剤で被覆した。進展性食孔が生成する最小試験片面積（以下「最小要求面積」とする）を推定する試験には、露出部分が 50 ならびに 100 mm² の試験片を使用した。電位ノイズ測定の試験片と同じく、1500 番まで研磨仕上げおこなった後、端面ならびに露出部分以外をシリコンゴム系のシール剤で被覆した。試験液には、電位ノイズ測定ならびに最小要求面積を決める試験とも、大気開放された 10mass% の NaCl 水溶液を使用した。

2.2. 測定方法

温度調節器を用いて、試験液の温度を 60、70 あるいは 80 の一定温度に制御した条件下において、48 時間に渡り電位ノイズの測定をおこなった。いずれの条件においても、測定開始前に、同じ試験液中で 40 × 24 時間の予備浸漬をおこなった。銀 / 塩化銀参照電極に対する試験片の電位を、0.5 秒の時間間隔、10 μV の精度で連続測定した。測定には入力

抵抗の仕様値が 10G 以上で、かつ 1V フルスケールにおける最小桁が $1\mu\text{V}$ の、高精度デジタル電圧計を使用した。測定データは GP-IB バスを通じてパーソナルコンピュータに転送し、内蔵のハードディスクに保存した。

最小要求面積を求める試験では、電位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かを調べた。50 あるいは 100 mm^2 の表面積の試験片を、試験液に 40 時間予備浸漬させた後、その液温を 60, 70 あるいは 80 に上昇させた。各温度での浸漬時間は、電位ノイズの測定と同じく 48 時間とした。進展性食孔の発生は腐食電位の経時変化から判定した。進展性の食孔が発生すると、食孔部では、一定強度の局部アノード電流が定期的に流れる。この場合、腐食電位は卑電位側に移行・安定する。本実験では、試験片の腐食電位を銀/塩化銀電極と電圧計を用いて測定し、腐食電位が定常値よりも 100mV 以上卑電位側に移行し、30 分間以上同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。

2.3. 解析方法

測定された電位ノイズに対する局部アノード電流の推定には逆電位設定 (Reverse Potential Setting, RPS) 法⁽³⁾を用いた。局部アノード溶解によって生じた食孔の形状が真半球であると仮定すると、電気量 Q と食孔半径 (つまりは深さ) r との関係は次の式で示される。

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

なお、 d と m は、それぞれ 304 鋼の比重 ($7.93 \times 10^6 \text{ g/m}^3$) ならびに平均の原子量 (27.69 g/mol) を示す⁽³⁾。また、 F はファラデー定数 ($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$) とする。式(1)にこれらの値を代入して r について解くと次式となる。

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

この式(2)に従い、推定した電流の積分値 (アノード電気量) から、それぞれの電位ノイズによって生じた食孔の半径を計算した。

各測定における最大食孔深さを Gumbel 確率紙にプロットし、MVLUE 法⁽⁴⁾を用いてプロットの外挿線を求めた。確率紙へのデータのプロットならびに外挿線の計算には、極値統計解析用ソフトウェア EVAN - (丸善, 2001) を使用した。プロットした Gumbel 確率紙の縦軸を、ノイズ測定に用いた試験片の面積を基準とする再帰期間に変換し、最大食孔深さのプロットと最小要求面積に相当する再帰期間との交点から、各温度条件における臨界食孔深さ (生成した食孔が再不動態化されずに進展性となるための最小深さ) を推定した。

3. 結果ならびに考察

60, 70 ならびに 80 の温度条件下において、それぞれ 6, 10 ならびに 7 回、電位ノイズの測定をおこなった。各温度条件での測定において、40 に保持されていた時間帯を除く、48 時間内に発生した電位ノイズ波形をいくつか選び、対応する食孔萌芽の半径を推定した。結果を図 1 に示す。RPS 法により電気量 Q を求め、式(2)を用いて半径(深さ) r を計算した。各プロット点は、温度に関わらずある 1 本の曲線上に存在すると見なせる。この曲線の近似式 $R(a)$ を最小自乗法により求めた。 a は電位ノイズの振幅 ($E_0 - E_{\min}$) を意味する。

$$R(a) = 8.3 \times 10^{-1} + 1.05 \times 10^{-1} a - 1.31 \times 10^{-4} a^2 + 6.95 \times 10^{-6} a^3 \quad (3)$$

なお、 $R(a)$ ならびに a の単位は、それぞれ μm と mV とする。次に、各温度条件での複数回の測定により得られた全電位ノイズのうち、1 mV 以上の振幅を持つものについて、振幅 $E_0 - E_{\min}$ に対する発生頻度を求めた(図 2)。次に、式(3)を用いて図 2 を食孔半径 r に対するヒストグラムに変換した。結果を図 3 に示す。同図に示したとおり、いずれの温度においても、ヒストグラムの分布は比較的半径の大きな群と小さな群とに分かれている。前者の群は半径約 3 μm に頻度のピークがあり、同ピークを中心に正規状の分布を示している。一方、後者の群は、半径が小さくなるほど発生頻度が増加する傾向が見られる。極値統計解析に使用されるデータは、各測定での最大の食孔深さであることから、約 3 μm を頻度のピークとする半径の大きい側の群に属していると推定される。つまり、その母集団が正規的な分布を有していることから、各試行の最大値(測定毎の最大の食孔半径)は、極値分布に従うと期待される。なお両群の食孔萌芽は、それぞれ異なったサイトあるいは機構によって生成したと推測されるが、その詳細については現時点では不明である。

図 4 に各試験毎び最大の食孔半径を Gumbel 確率紙にプロットした結果を示す。各測定毎の最大の電気量 Q について、対応する半径(深さ)を式(2)を用いて計算した。70 ならびに 80 のプロットは直線関係を有していることから、Gumbel 分布によく従っていると判断される。しかしながら、60 については、半径によりプロットが 2 段の直線に分かれている。これは、半径に対する発生頻度の分布が 2 つの群に分かれていた(図 3)ことに対応すると考えられる。60 では、各測定毎の最大の食孔半径が比較的小さい。このため、図 4 の 60 のプロットのうち、半径の最も大きい 2 点とそれ以外の 4 点では、それぞれ属している分布(つまりは発生の機構)が異なっており、そのため、プロットの直線が分かれたと推察される。実際、GEV 解析により Gumbel 分布への適合度を検討した結果、両温度のプロットとも が正である(表 1)ことから、Gumbel 分布に良く適合していると判断される。

図 4 の各プロットの外挿線を MVLUE 法により求めた結果を図 5 に示す。図 5 の右縦軸には再帰時間 T を材料の表面積で示した。電位ノイズ測定に使用した試験片の表面積が

10mm²であることから、同面積を基準として累積密度関数に対応する再帰時間(面積)を計算した。各温度でのプロット点に対する外挿線はMVLUE法で求めた。計算は、使用したソフトウェア(EVAN -)におこなわせた。表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℃, 70℃では、試験片面積が100cm²以上で進展性の食孔が発生すると考えられる。最小面積を100cm²とすると生成した萌芽食孔が進展性食孔へ移行する臨界半径は、80℃ならびに70℃において、それぞれ6.4μmならびに9.4μmと推定される。これらの値は、塩化物水溶液中でのオーステナイトステンレス鋼の臨界食孔半径を検討した従来の結果(半径20~30μm)^(5,6)と比較するとやや小さい値となっている。この理由については不明であるが、従来の結果は、試験片上に進展性食孔を形成させ、その最小半径から臨界食孔半径を推定している。このため、得られた推定値が、実際の臨界半径よりもやや大きな値となってしまった可能性もある。詳細については今後の検討課題としたい。また本実験では、実験室でのピーカ試験であっても、進展食孔が生成する最小面積が決定できるように、比較的厳しい溶液環境を使用した。しかし、よりマイルドな実機環境であっても、進展性食孔に移行する臨界半径が既知であれば、複数のプローブ電極を実機に挿入して、その電位ノイズを測定・解析することにより、大面積の装置全体での孔食発生を定量的に予知できる可能性があると期待される。

4. 結論

液温の異なる塩化物水溶液中において、SUS304 ステンレス鋼の腐食電位ノイズを測定した。複数の試験片を用いて繰り返し測定をおこない、各測定の浸漬時間(48時間)内に発生した、最大の食孔萌芽の半径を、RPS法による電位ノイズ解析の結果から求めた。GEV解析の結果より、80℃ならびに70℃における最大食孔半径はGumbel分布に従うと推定された。また、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、孔食が生成する再帰時間(面積)を求めた。その結果、生成した萌芽食孔が進展性食孔へ移行する臨界半径は、70℃と80℃において、それぞれ6.4μmならびに9.4μmと推定された。

文献

- 1) 井上博之, 材料と環境, **52**, 444 (2003)
- 2) H. Inoue, M. Kinoshita, Y. Maeda, Corrosion 2004, Paper No.04452, (2004)
- 3) 井上博之, 山川宏二, 菊池輝親, 米田裕, 材料と環境, **45** 717 (1996)
- 4) 腐食防食協会編, "装置材料の寿命予測入門", p.196, 丸善 (1984)
- 5) 塩原国雄, 森岡進, 日本金属学会誌 **36**, 385 (1972).
- 6) 久松敬弘, 鉄と鋼 **63**, 574(1977).

Table 1 Conclusion of the GEV analysis

	60°C	70°C	80°C
	-0.169	0.110	0.085
	1.03	1.27	0.824
μ	1.56	4.07	3.427

Table 2 Probability for initiating propagating pits as a function of the specimen area and the solution temperature. The probability is shown as the ratio of the number of trial that propagating pits were initiated to the total trial number.

Temperature / °C	Area / cm ²	Probability for initiating propagating pits
60	100	0 / 1
70	50	0 / 2
	100	2 / 4
80	50	0 / 1
	100	2 / 2

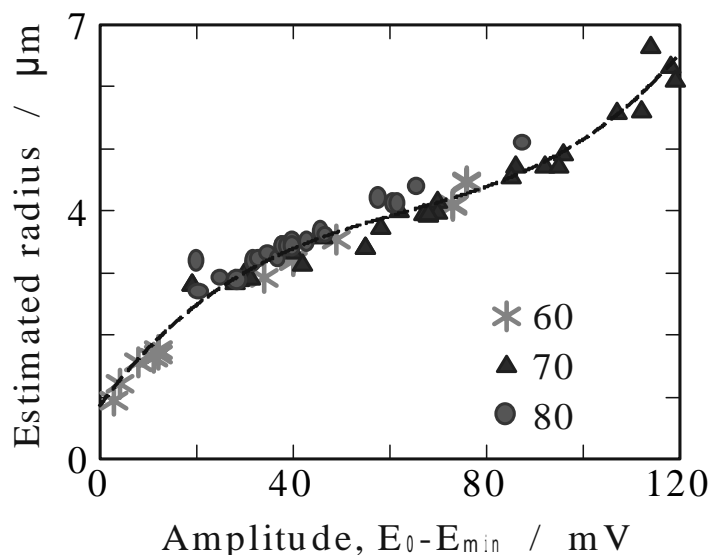


Fig.1 The relationship between the pit radius estimated by PRS method and the amplitudes of potential noises that generated each pit.

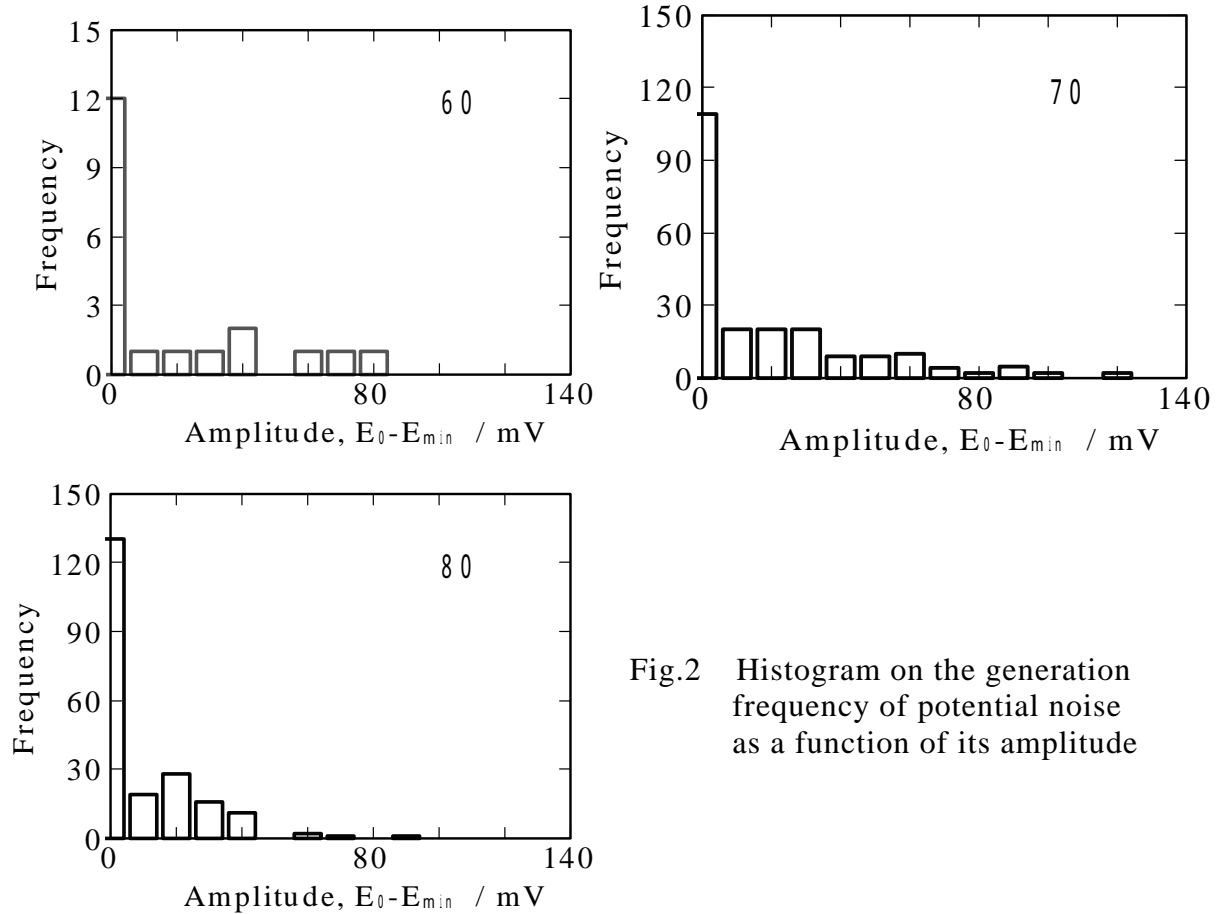


Fig.2 Histogram on the generation frequency of potential noise as a function of its amplitude

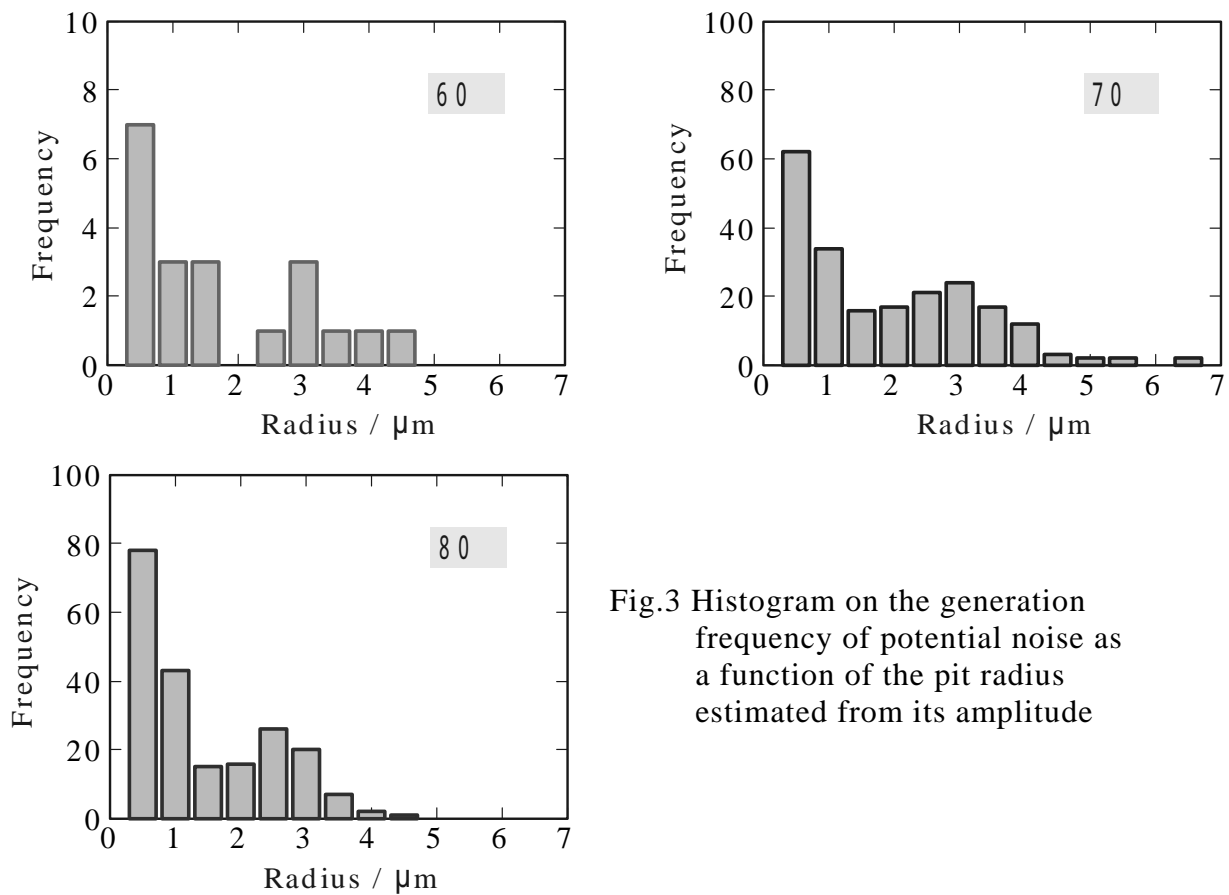


Fig.3 Histogram on the generation frequency of potential noise as a function of the pit radius estimated from its amplitude

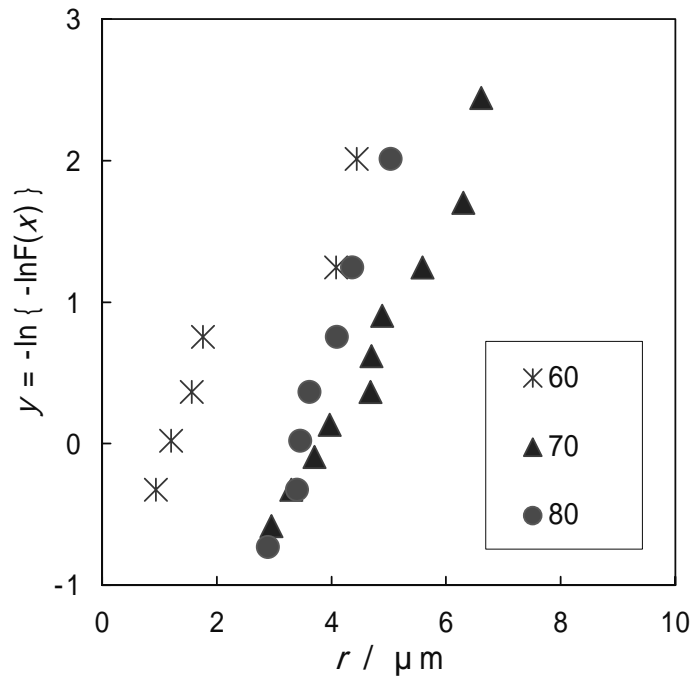


Fig.4 Gambel plot of the maximum pit depths on the specimens as a function of solution temperatures

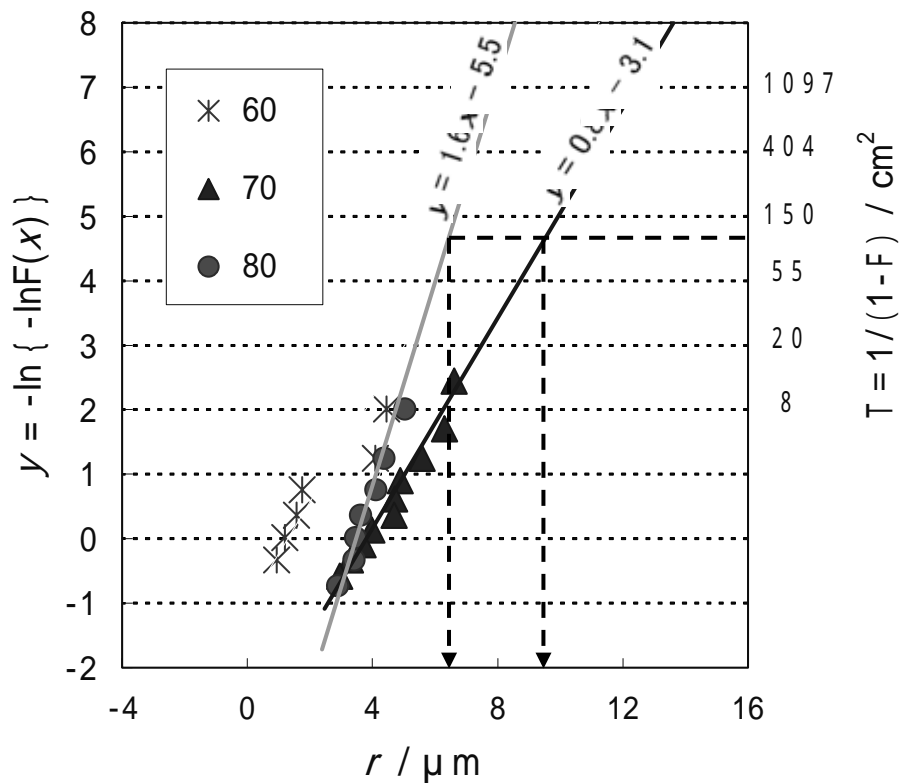


Fig.5 The Gambel plot shown in Fig.4 and the critical radius for being initiated propagating pits at 70 and 80°C supposing the minimum specimen area for that as 100cm^2 .

Basic approach to the application of extreme value statistics analysis
to localized-corrosion monitoring technique using potential noise method
for salt manufacturing plants

Hiroyuki Inoue

College of Engineering, Osaka Prefecture University

Recently, many attempts have been made to monitoring the initiation of pitting and stress corrosion cracking by analyzing potential noise. The potential noise is generated from the initiation and the repassivation process of non-propagating localized corrosions.

The potential noise measurement uses probe electrodes with small area, whose material are equivalent to the monitoring objective with large area, such as an equipment for salt manufacturing plants. Because the pit initiation is a phenomenon that includes stochastic process, the maximum pit depth on the probe electrode is always smaller than that over the monitoring objective. This means that a propagating pit might be initiated at a location on the monitoring objective, even under the conditions that only non-propagating pits are existing on the probe electrodes. In order to overcome this problem, the author came up with the idea of using extreme value statistics for the analysis of the potential noise. In this study, it was examined that whether the maximum pit depths on the electrodes follows Gumbel distribution, and it was investigated the possibility for the application of the extreme value statistics to the pitting monitoring using the potential noise method.

The potential noise of SUS304 stainless steel specimens with 10mm^2 exposed area was measured in 10mass% NaCl solutions at 60, 70 or 80°C . The measurements were carried out several times under each conditions for 48 hours. The corrosion potential of the specimens were measured continuously every 0.5s with a precise digital voltmeter and a silver/silver chloride electrode. The maximum pit depths in each measurement were estimated from the analysis of measured potential noises by using the RPS method. The estimated depths were plotted on a Gumbel probability plotting paper. The results in GEV analysis showed that the maximum pit depths (radiuses) at 80 and 70°C would follow the Gumbel distribution. The obtained results might suggest the possibility of the application of extreme value statistics to a pitting-corrosion monitoring using the potential noise measurement.